

Материалы прошлой лекции

С понижением температуры квантовомеханическая система занимает наиболее энергетически выгодное, максимально упорядоченное **ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ**.

Зарядовое упорядочение

Орбитальное упорядочение

Магнитное упорядочение

Эффект Яна-Теллера: структурный фазовый переход, в результате которого снимается орбитальное вырождение. В результате может сильно измениться магнитный обмен в системе.

Упорядочение заряда: структурный фазовый переход, упорядочение ионов с разными зарядами по позициям в структуре, новый период в кристаллической структуре. В результате также может сильно измениться магнитное взаимодействие.

Магнитное упорядочение

С понижением температуры в системе магнитных моментов, связанных обменным взаимодействием, произойдет упорядочение магнитных моментов.

Температура – разупорядочивающий фактор

Обменное взаимодействие – упорядочивающий фактор для магнитной подсистемы.

Внешнее магнитное поле – упорядочивающий фактор для магнитной подсистемы. С другой стороны, внешнее поле разрушает упорядочение, созданное обменным взаимодействием.

«Срабатывание» упорядочивающего фактора:

$$J \sim kT, \text{ или } \mu H \sim kT$$

Законы Кюри и Кюри-Вейсса

Для магнитных систем без взаимодействия справедлив закон Кюри. С понижением температуры магнитная восприимчивость системы возрастает:

$$\chi = C/T$$

Если магнитные моменты системы связаны обменным взаимодействием, то для магнитной восприимчивости в области высоких температур ($T \gg \Theta$) справедлив закон Кюри-Вейсса:

$$\chi = C/(T-\Theta)$$

Парамагнитная температура Кюри - Θ ,

Постоянная Кюри-Вейсса – C .

Формирование магнитного порядка

В системе магнитных моментов на магнитный момент иона действует эффективное обменное взаимодействие (электростатическое поле) – зависящее от взаимной ориентации магнитных моментов.

Кроме того, в кристалле на магнитный момент действует эффективное кристаллическое поле, создаваемое окружающими ионами (оно также электростатическое).

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

A_{ij} – обменный интеграл, D – константа магнитной анизотропии. Локальное кристаллическое поле создает локальную ось легкого намагничивания, вдоль которой располагается магнитный момент.

Формирование магнитного порядка

Обменное взаимодействие приводит к появлению некоторого эффективного обменного поля, которое ниже критической температуры T_C преодолевает разупорядочивающее действие теплового движения. В результате при $T < T_C$ возникает кооперативный эффект – магнитное упорядочение.

При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты располагаются «правильным» образом.

Классические системы с коллинеарным расположением магнитных моментов в низкотемпературной фазе – ферромагнетики ($A_{ij} > 0$, магнитные моменты параллельны) и антиферромагнетики ($A_{ij} < 0$, магнитные моменты антипараллельны) .

Ферромагнитное упорядочение

Ниже критической температуры T_C – температура Кюри – обменное взаимодействие преодолевает дезориентирующее действие теплового движения и ориентирует магнитные моменты параллельно. Возникает спонтанная намагниченность I_S , которая возрастает при $T \rightarrow 0$.

Наличие спонтанной намагниченности увеличивает магнитостатическую энергию. Минимизация этой энергии достигается за счет того, что образец разбивается на домены, внутри которых есть спонтанная намагниченность вдоль одной из кристаллографических осей.

Основные типы магнитного упорядочения



a)



b)



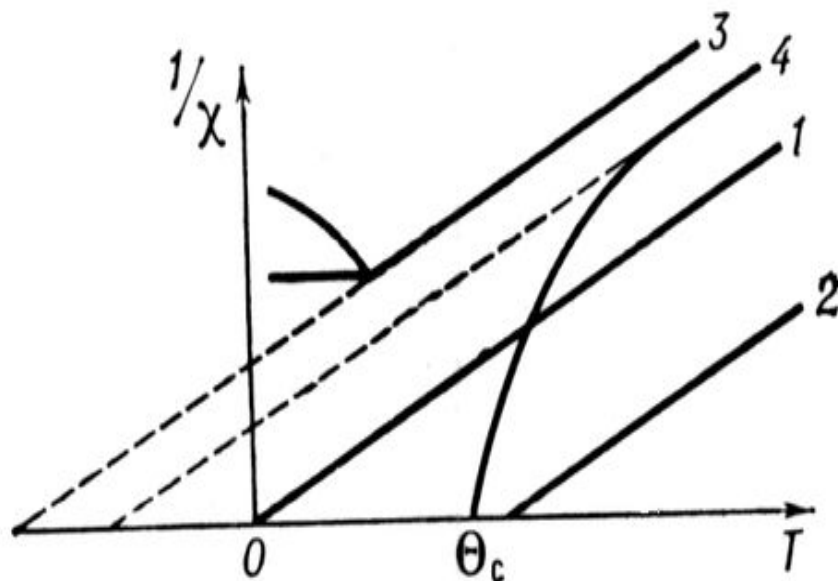
c)



d)

- a) ферромагнетик,
 - b) антиферромагнетик,
 - c) скошенный антиферромагнетик
 - d) ферримагнетик
-

Температурная зависимость магнитной восприимчивости



Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$:

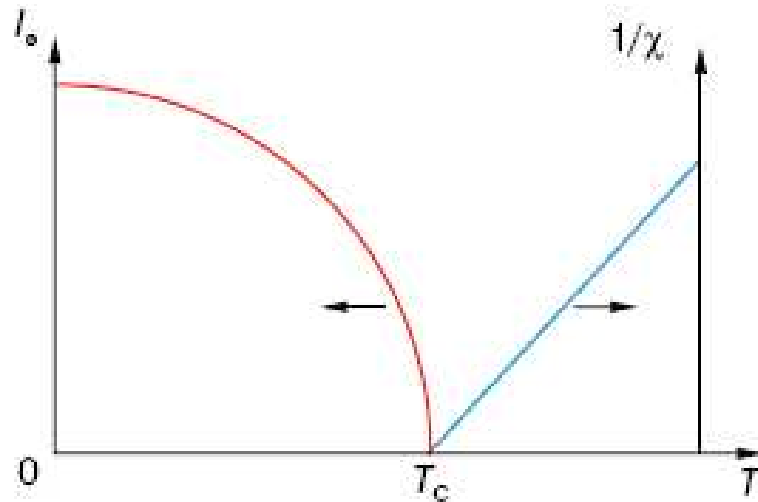
1 — парамагнетика с $\chi = C/T$;

2 — ферромагнетика с $\chi = C/(T - \theta)$;

3 — антиферромагнетика с $\chi = C/(T + 2\theta - \theta^2/T)$;

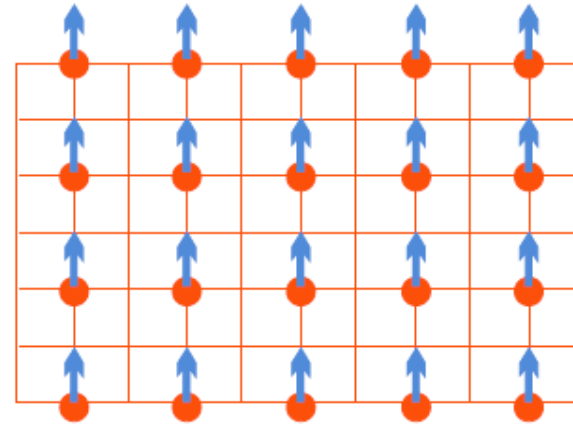
4 — ферримагнетика.

Ферромагнитное упорядочение



Парамагнитная область:

$$C = \frac{\mu_{\text{эф}}^2}{3k_B}$$



Ферромагнетики на основе редкоземельных элементов:

$$\mu_{\text{эф}} = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$$

В изотропных веществах с малой анизотропией $T_C \sim \Theta$.

Доменная структура ферромагнетика

Энергия ферромагнетика, связанная с обменом – W_e , и энергия связанная с анизотропией – W_a – зависят от величины намагниченности ($\sim M^2$). В магнитоупорядоченном состоянии ферромагнетик представляет собой постоянный магнит, вокруг него существует магнитное поле, с которым связана энергия магнитодипольного взаимодействия W_m (энергия размагничивающих полей).

Реальная структура ферромагнетика определяется конкуренцией указанных взаимодействий. Эта конкуренция приводит существованию доменов в реальных веществах. Доменная структура может быть очень сложной, она зависит от анизотропии кристалла, его размеров, формы. Доменная структура чувствительна к внешнему магнитному полю.

Доменная структура ферромагнетика

Вейсс, 1907 г. - предсказана доменная структура: каждый домен намагничен до насыщения, в соседних доменах намагниченности антипараллельны, поэтому суммарная намагниченность образца меньше максимальной и может быть равна нулю.

Биттер, Хамос, Тиссен, 1932 г. - наблюдение доменной структуры в микроскоп (порошковые фигуры).

Блох, 1932 г. – расчет доменной стенки.

Ландау, Лифшиц, 1935 г. – количественная теория доменов. Домены однородно намагничены внутри, доменная стенка имеет макроскопические размеры, много больше межатомного расстояния.

Доменная структура ферромагнетика

Причины возникновения доменов:

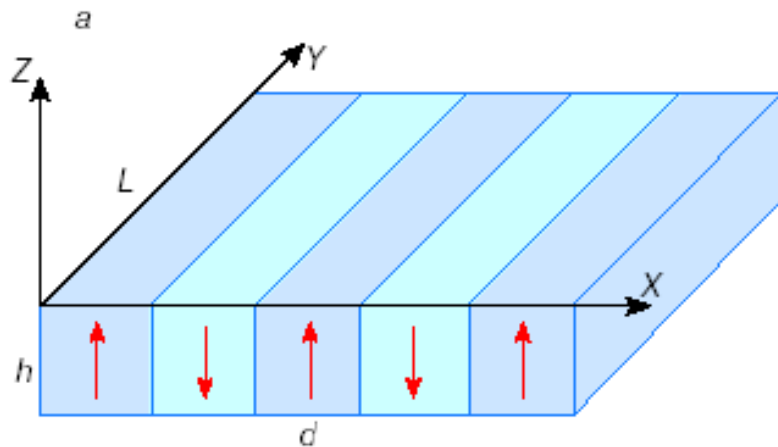
Однородно намагниченный образец – $\min (W_e + W_a)$, $\max W_m$ ($\sim V_{\text{обр}}$) – невыгодно при больших размерах образца;

Неоднородно намагниченный образец – $W_m = 0$, возрастают W_e ($\sim V_{\text{обр}}^{1/3}$), W_a ($\sim V_{\text{обр}}$) – в общем случае невыгодно. Состояние может быть реализовано в случае, когда можно пренебречь анизотропией.

Условия минимализации W_e , W_a и W_m противоречивы. На практике реализуется некоторое промежуточное состояние между двумя крайними случаями. В кристалле формируется доменная структура, форма и размер доменов определяются конкуренцией рассмотренных взаимодействий внутри доменов и на доменных стенках.

Домены в плоской пластинке

В случае плоской пластинки, поверхность которой перпендикулярна оси анизотропии (Z), в отсутствии внешнего магнитного поля наиболее выгодной будет ситуация, когда число доменов с $M_z = +M_0$ равно числу доменов с $M_z = -M_0$ и они чередуются.



Размагничивающее поле домена:

$$W_m = M_0^2 d S_0,$$

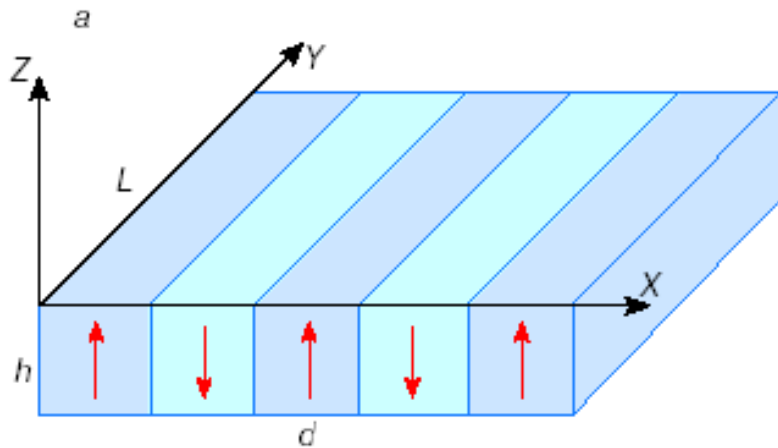
где $S_0 = L^2$ – площадь пластины.

Энергия доменной границы:

$$W_d = \sigma S_1 N,$$

где σ – энергия доменной границы на единицу поверхности, $S_1 = Lh$ – площадь доменной границы, $N = L/d$ – число доменов.

Домены в плоской пластинке



Полная энергия пластины:

$$W(d) = W_m + W_d = dM_0^2 S_0 + \sigma S_1 L/d.$$

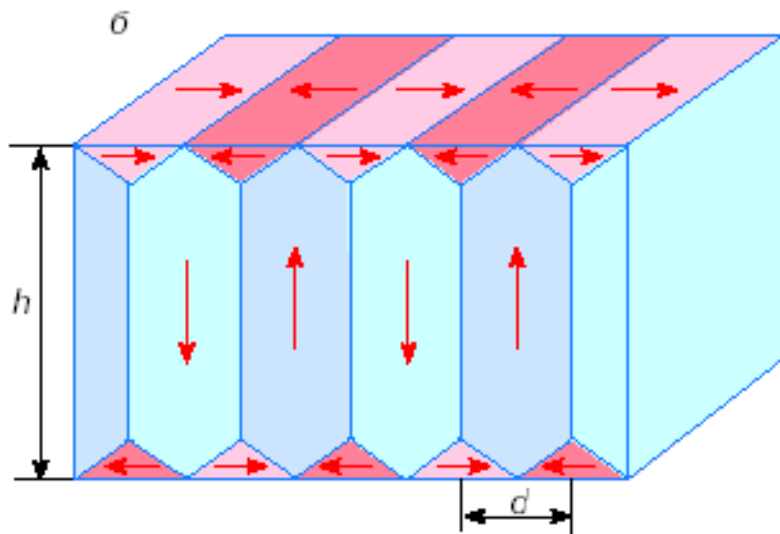
Эта энергия минимальна при $d = l_0 h$, где $l_0 = \sigma/M_0$ – характеристическая длина. В однородно намагниченной пластине: $W_0 = M_0^2 V$.

$$W/W_0 < 1 \text{ при } l_0 < h$$

Для пластины небольшой толщины состояние с плоскопараллельной доменной структурой энергетически более выгодно, чем состояние с однородным намагничиванием при $h > l_0$. Равновесный размер домена растет с увеличением толщины пластины как \sqrt{h} .

При малой толщине пластины выгоднее становится состояние с однородной намагниченностью – критерий однодоменности.

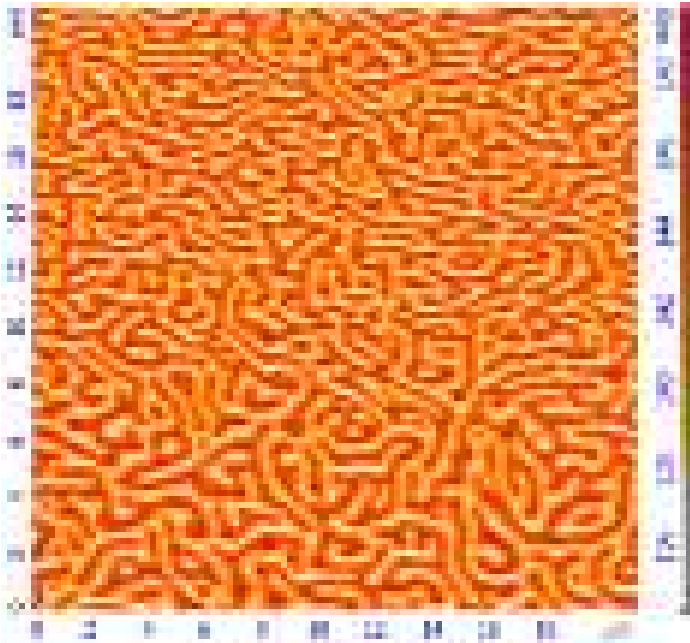
Доменная структура с замыканием



В случае одноосного ферромагнетика более выгодной является доменная структура с замкнутым магнитным потоком. Магнитные полюсы на поверхности исчезают, $W_m = 0$.

W_a увеличивается, так как в замыкающих доменах намагниченность перпендикулярна направлению, в котором W_a минимальна. Такая структура формируется, если «фактор качества» образца $Q = W_a/2\pi M^2 < 1$. Структура с замыканием наблюдается в кубических ферромагнетиках.

Лабиринтные доменные структуры

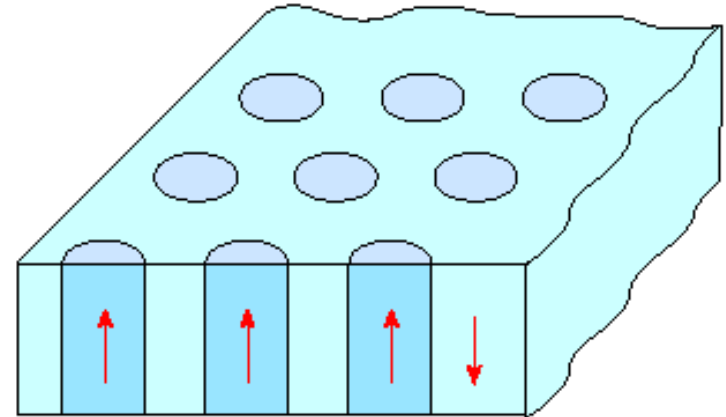


В одноосных кристаллах, в пленках, формируются лабиринтные доменные структуры. В этих системах направление доменных границ в плоскости пластины ничем не ограничено.

Изгиб доменной границы вызван малыми неоднородностями структуры, случайностью в момент зарождения доменов, тепловыми эффектами. Структура сохраняется в слабых магнитных полях.

Цилиндрические домены

С ростом внешнего магнитного поля растут домены с $M \uparrow \uparrow B$, уменьшаются домены с $M \uparrow \downarrow B$. Лабиринтные структуры могут разбиться на систему цилиндрических доменов – магнитных капель.



За счет магнитодипольного взаимодействия цилиндрические домены расходятся друг от друга и формируют правильную гексагональную решетку. Поведение цилиндрических доменов похоже на поведение пузырька в жидкости – для устойчивого существования кривой границы необходимо внутреннее магнитное поле в образце, создающее дополнительное «давление» на границу. Диаметр цилиндра можно управлять магнитным полем. При значениях $d \sim 1$ мкм плотность магнитной записи 0.1 ГБит/см²

Антиферромагнитное упорядочение

Луи Неель, Нобелевская премия 1970 г. за фундаментальную работу и открытия, касающиеся антиферромагнетизма и ферромагнетизма, которые повлекли за собой важные приложения в области физики твердого тела.



В некоторых веществах в результате взаимодействия соседних атомов их магнитные моменты ориентируются в противоположных направлениях. Кристаллическую решетку таких веществ можно рассматривать, как две проникающие подрешетки, каждая из которых состоит из атомов с одинаково ориентированными магнитными моментами. Ниже критической температуры (температура Нееля T_N) подрешетки компенсируют друг друга, давая нулевую суммарную намагниченность.

Основные типы магнитного упорядочения



a)



b)



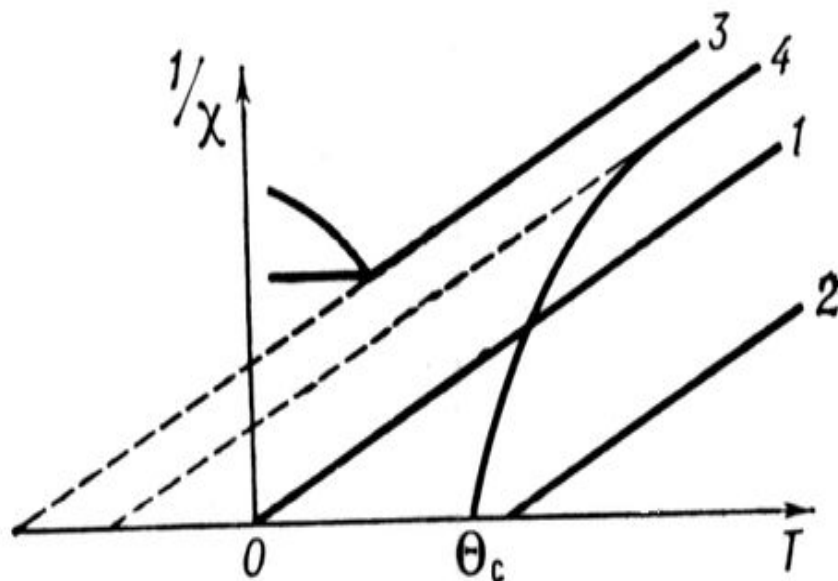
c)



d)

- a) ферромагнетик,
- b) антиферромагнетик,
- c) скошенный антиферромагнетик
- d) ферримагнетик

Температурная зависимость магнитной восприимчивости



Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$:

1 — парамагнетика с $\chi = C/T$;

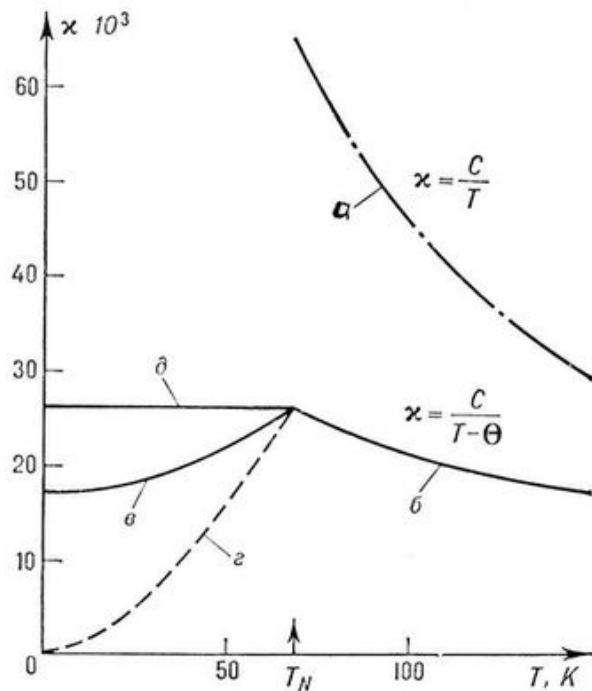
2 — ферромагнетика с $\chi = C/(T - \theta)$;

3 — антиферромагнетика с $\chi = C/(T + 2\theta - \theta^2/T)$;

4 — ферримагнетика.

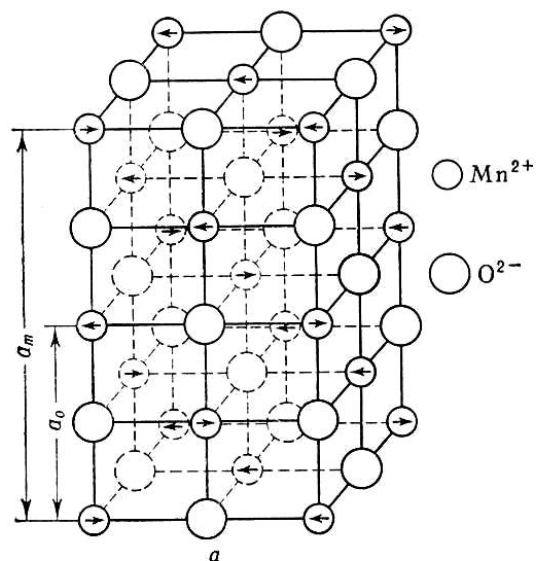
Антиферромагнитное упорядочение

В антиферромагнетике обменные интегралы отрицательны, то есть каждый ион окружен ионами, с магнитными моментами, ориентированными противоположно его собственному моменту.

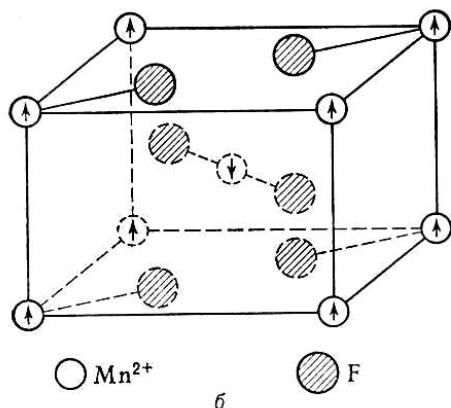


Магнитная восприимчивость в области высоких температур подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательным значением θ . При T_N – максимум восприимчивости. В области низких температур поведение χ анизотропно: вдоль легкой оси χ падает до нуля, вдоль двух других направлений – остается постоянной. В сумме – падение χ на $1/3$ величины при T_N .

Антиферромагнитное упорядочение



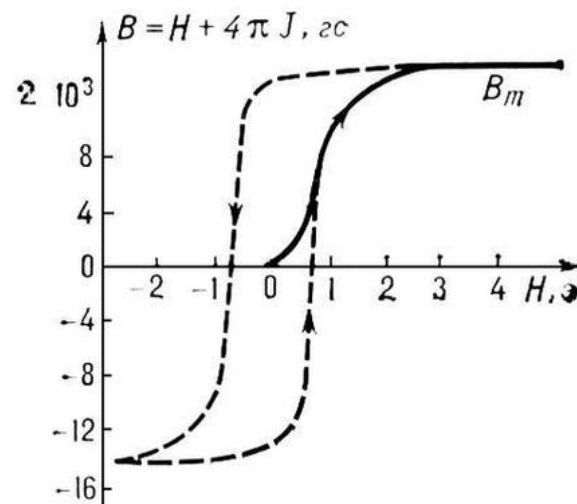
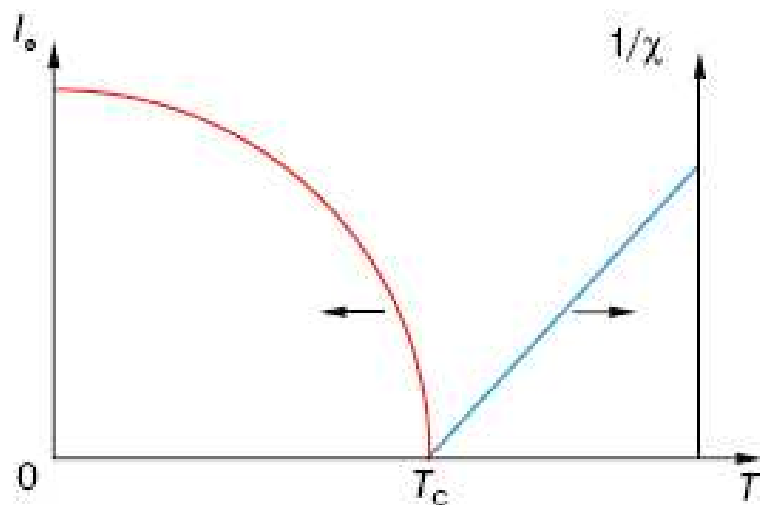
Кубический антиферромагнетик MnO – период магнитной структуры вдвое больше периода кристаллической структуры.



Тетрагональный антиферромагнетик MnF₂ – узлы с одинаковым направлением магнитных моментов образуют пространственную магнитную подрешетку

Ферро- и антиферромагнетики

Ферромагнетик: $\Theta > 0$, $T_C \sim \theta$, гистерезис $M(H)$



Антиферромагнетик: $\Theta < 0$, $T_N \sim \Theta/3$, две $I_S(T)$ – для двух подрешеток (разные знаки), $\chi(T)$ в области $T < T_N$ анизотропна, $M(H)$ – линейная зависимость в малых полях.

Ферро- и антиферромагнетики

Установление дальнего магнитного порядка в ферро- и антиферромагнетиках является кооперативным квантовым эффектом. Порядок формируется при температуре ниже критической. Установление порядка является фазовым переходом, в системе возникает параметр порядка – спонтанная намагниченность.

Поведение магнитной восприимчивости в области высоких температур подчиняется закону Кюри-Вейсса.

В упорядоченной области поведение магнитной восприимчивости и намагниченности принципиально отличаются.

Для антиферромагнетика характерна анизотропия легкой оси, следствием анизотропии является щель в спектре магнитных возбуждений – основное состояние отделено щелью, оно устойчиво к воздействию магнитного поля и температуры.

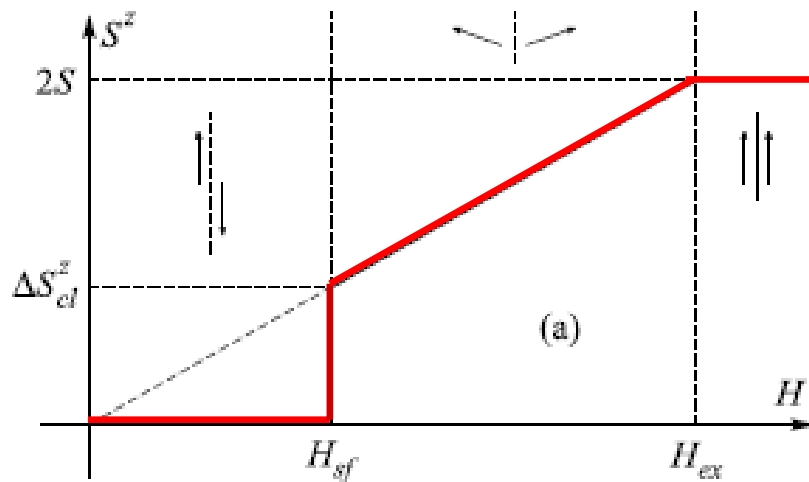
Спин-флоп и спин-флип переходы

Основное состояние антиферромагнетика – упорядоченная коллинеарная магнитная структура - отделено энергетической щелью от возбужденных состояний. Возбуждение в антиферромагнетике – одна «неправильно» ориентированная пара магнитных моментов.

Поскольку антиферромагнетику свойственна анизотропия, во внешнем магнитном поле его намагниченность меняется скачкообразно при непрерывном увеличении магнитного поля.

Магнитное поле приложено параллельно легкой оси. До тех пор, пока поле меньше первого критического поля «спин-флопа» сохраняется антиферромагнитная ориентация моментов. При переходе H_{sf} магнитные моменты поворачиваются на 90° и становятся перпендикулярно внешнему полю.

Спин-флоп и спин-флип переходы



Для пары магнитных моментов, связанных антиферромагнитным взаимодействием:

$H < H_{sf}$ – суммарный спин равен 0;
 $H = H_{sf}$ – магнитные моменты скачком разворачиваются \perp полю, спин-флоп переход;

$H_{ex} < H < H_{sf}$ – магнитные моменты пары поворачиваются магнитным полем, проекция суммарного спина S_z линейно возрастает с ростом поля;

$H = H_{ex}$ – магнитные моменты полностью развернуты по полю – спин-флип переход.

Спин-флоп и спин-флип переходы

Критическое поле спин-флоп перехода:

$$H_{sf}^2 = 2H_e H_a - H_a^2,$$

Где H_e – поле обменного взаимодействия, H_a – поле анизотропии. Поле, создаваемое обменным взаимодействием, можно выразить через величину параметра обменного взаимодействия J : $g\mu_B H_e = 2zJS$, где z – число ближайших соседей.

Поле анизотропии выражается через величину расщепления уровней кристаллическим полем D : $g\mu_B H_a = 2D(S - 1/2)$.

Критическое поле спин-флип перехода:

$$H_{ex} \approx H_e$$

Ферримагнетизм

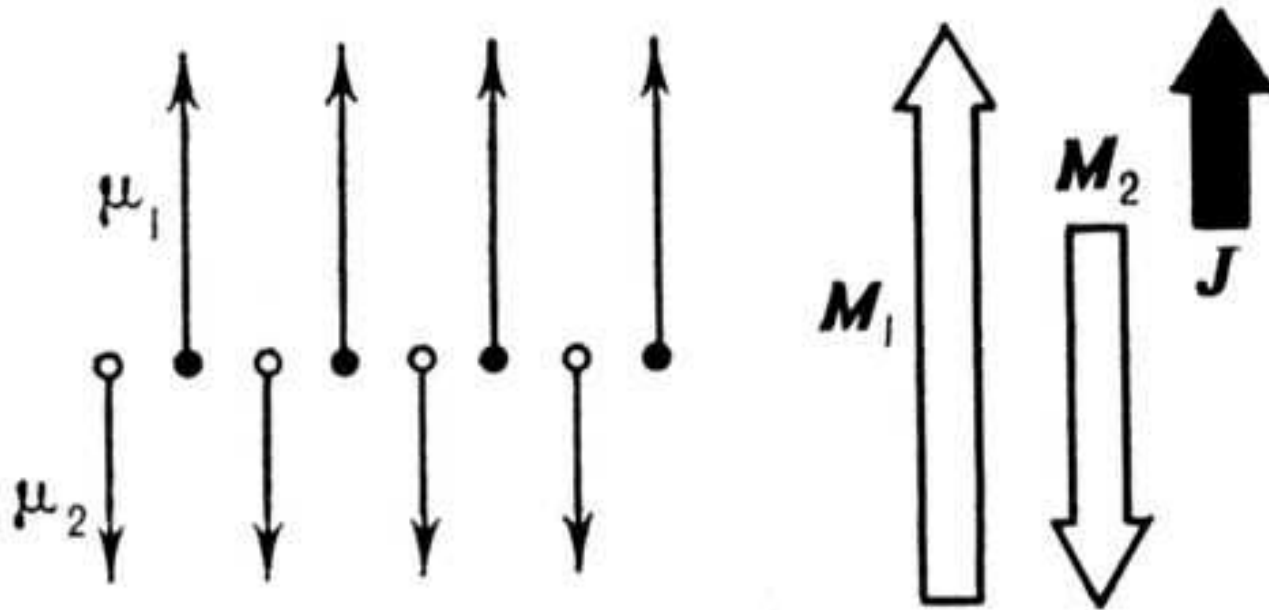
Обращение намагниченности

Ферримагнетизм - магнитное состояние вещества, при котором элементарные магнитные моменты, ионов, входящих в состав вещества (ферримагнетика), образуют две или большее число подсистем – магнитных подрешёток. Каждая из подрешёток содержит ионы одного сорта с одинаково ориентированными магнитными моментами. Магнитные моменты ионов разных подрешёток направлены навстречу друг другу или, в более общем случае, образуют сложную пространственную конфигурацию (например, треугольную). Часто число ионов в одной подрешётке в кратное число раз больше, чем в другой.

Ферримагнетизм можно рассматривать как наиболее общий случай магнитного упорядоченного состояния.

Ферримагнетизм

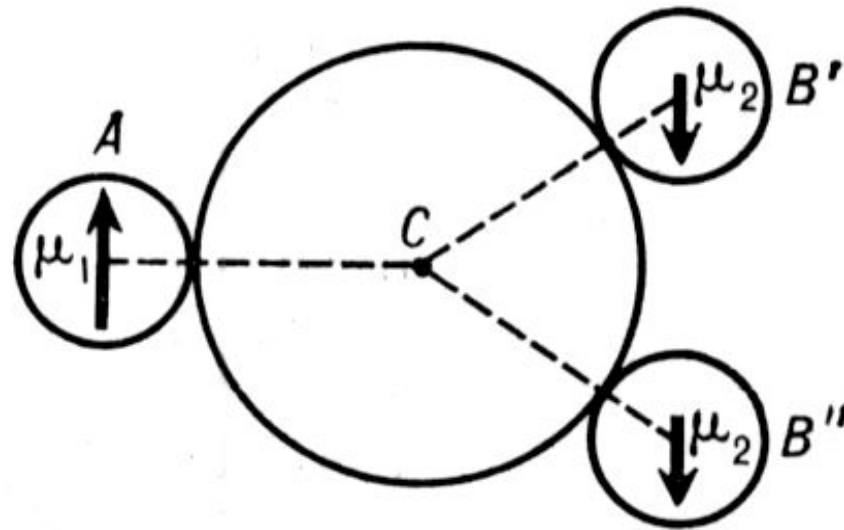
Простейшая модель ферримагнитного порядка. Самопроизвольная намагниченность J вещества в ферримагнитном состоянии равна векторной сумме намагниченностей всех подрешёток.



Ферримагнетизм

Необходимым условием существования ферримагнетизма является наличие в веществе положительных ионов (катионов) элементов с незаполненной (d - или f -) электронной оболочкой, обладающих собственным магнитным моментом. Между ионами различных подрешёток должно существовать отрицательное обменное взаимодействие, стремящееся установить их магнитные моменты антипараллельно. Как правило, это взаимодействие является косвенным обменным взаимодействием, т. е. осуществляется путём обмена электронами через промежуточный немагнитный анион (например, ион кислорода)

Ферримагнетизм



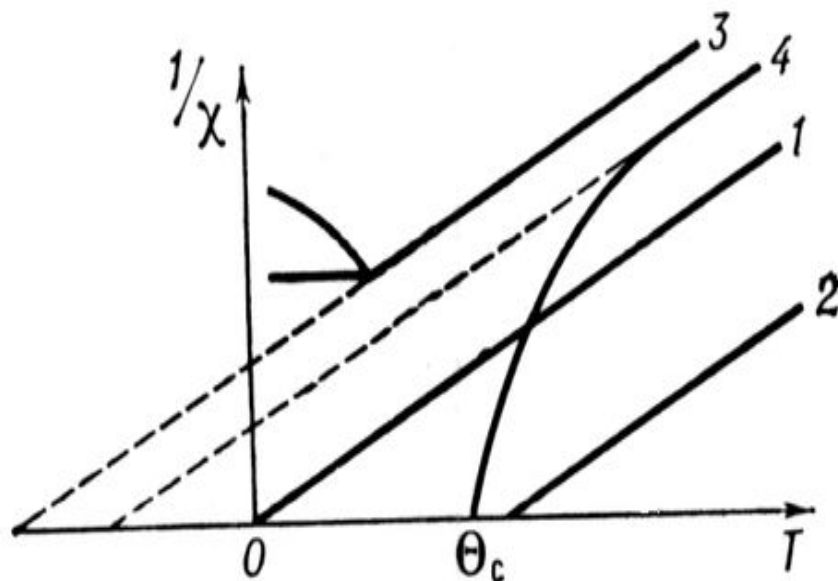
Типичное расположение ионов в ферримагнитном кристалле: С — немагнитный анион; А, В' и В'' — магнитные катионы 1-й и 2-й подрешёток. Основное косвенное взаимодействие между А и В', В'' — отрицательно. Взаимодействие В' — В'' — мало

Ферримагнетизм

При высоких температурах, когда энергия теплового движения много больше обменной энергии ($kT \gg J$), вещество обладает парамагнитными свойствами. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ веществ, в которых при низких температурах возникает ферримагнетизм, обладает характерными особенностями:

- при высоких температурах $\chi(T)$ таких веществ следует закону Кюри–Вейсса с отрицательной константой θ_{CW}
 - при понижении температуры магнитная восприимчивость ферримагнетика круто спадает, стремясь к нулю при $T \rightarrow T_C$.
 - В точке Кюри T_C , когда энергия обменного взаимодействия становится равной энергии теплового движения в веществе, возникает ферримагнитное упорядочение. В большинстве случаев переход в упорядоченное состояние является фазовым переходом 2-го рода и сопровождается характерными аномалиями теплоёмкости, линейного расширения, гальваномагнитных и др. свойств.
-

Температурная зависимость магнитной восприимчивости



Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$:

1 — парамагнетика с $\chi = C/T$;

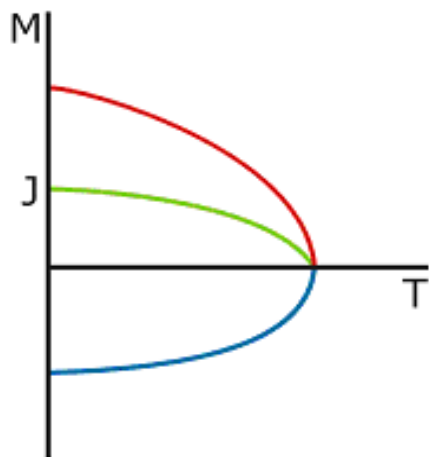
2 — ферромагнетика с $\chi = C/(T - \theta)$;

3 — антиферромагнетика с $\chi = C/(T + 2\theta - \theta^2/T)$;

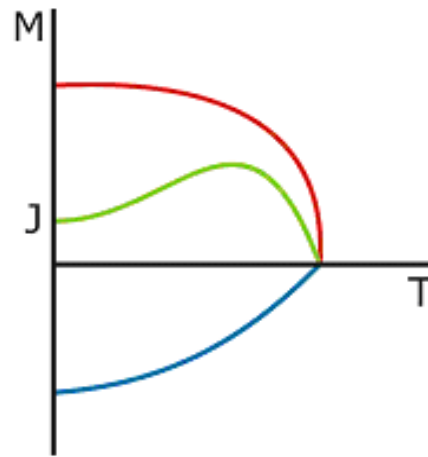
4 — ферримагнетика.

Спонтанная намагниченность ферримагнетика

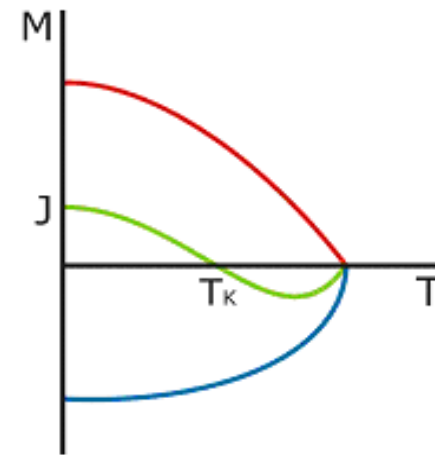
- a) монотонная температурная зависимость
- b) немонотонная температурная зависимость
- c) обращение намагниченности



a)

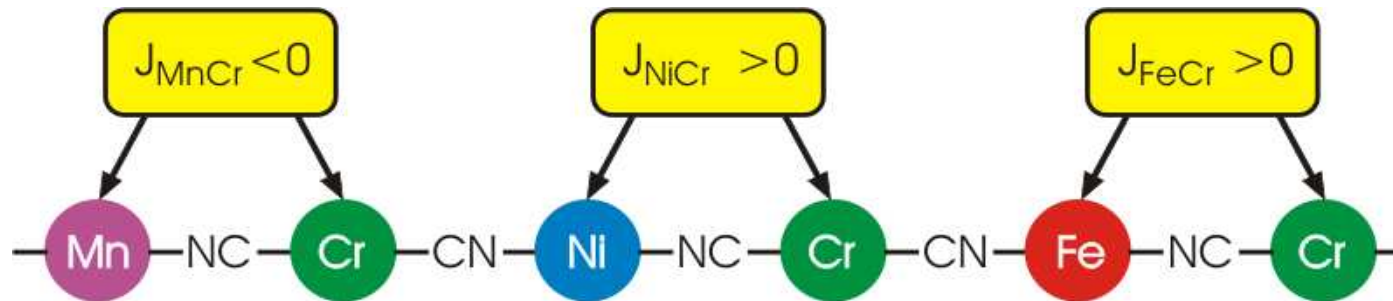


b)



c)

Берлинская лазурь



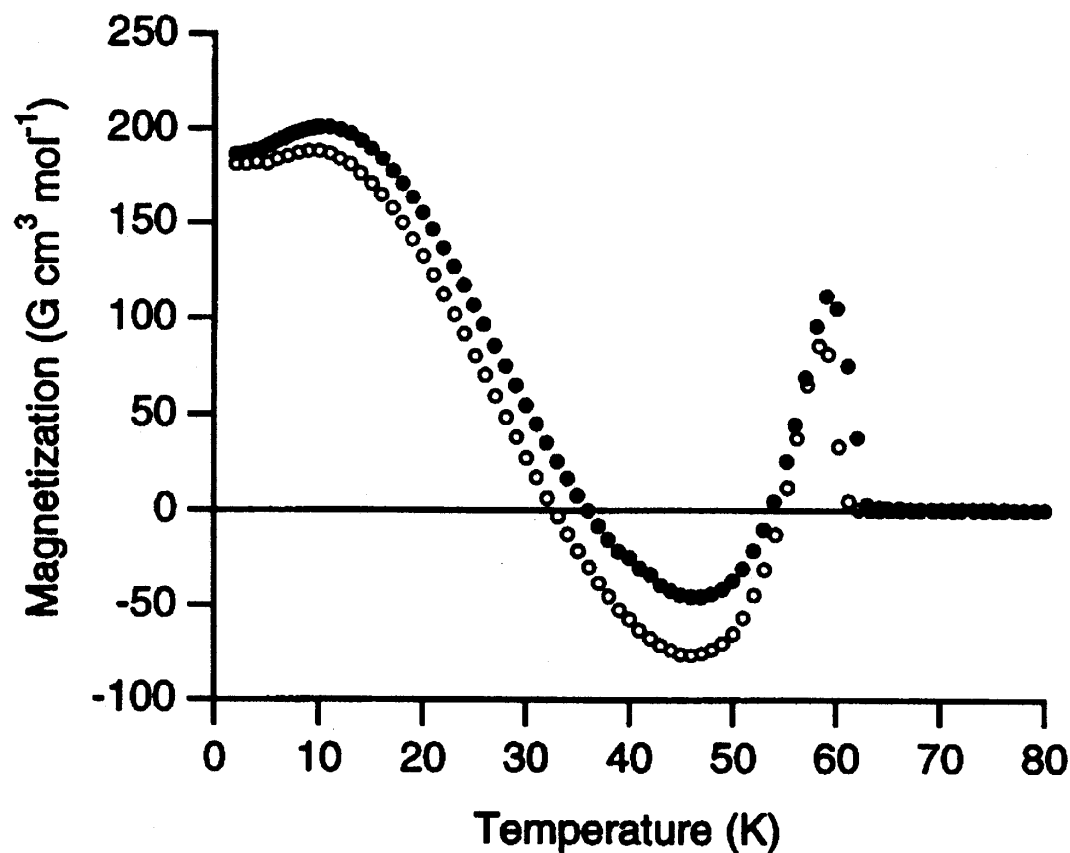
$$\mathbf{H}_{\text{Mn}} = n_{\text{MnCr}} \mathbf{M}_{\text{Cr}}$$

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

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

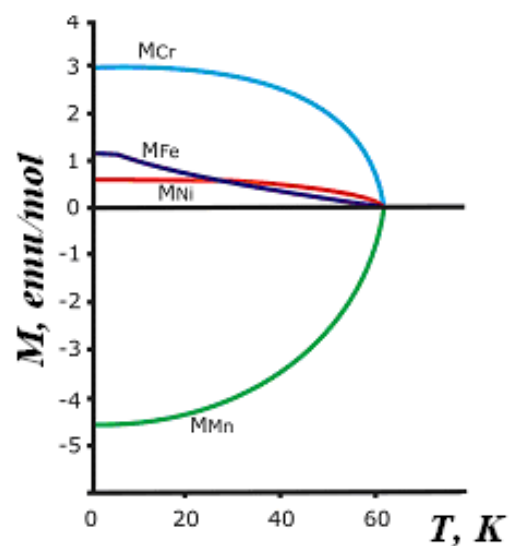
$$\mathbf{H}_{\text{Cr}} = n_{\text{CrMn}} \mathbf{M}_{\text{Mn}} + n_{\text{CrNi}} \mathbf{M}_{\text{Ni}} + n_{\text{CrFe}} \mathbf{M}_{\text{Fe}}$$

Экспериментальные температурные зависимости
намагниченности $(\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.18})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.
S. Ohkoshi, Phys. Rev. Lett., **82**, 1285 (1999)

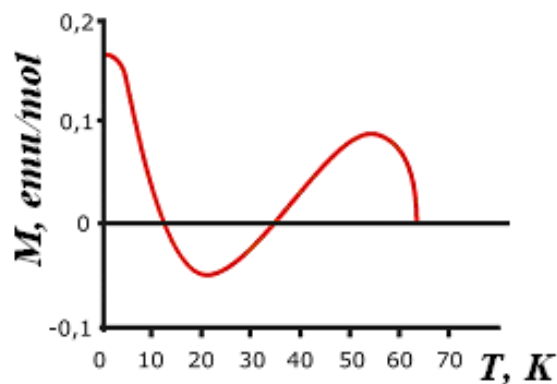


Двойное обращение намагниченности в берлинской лазури

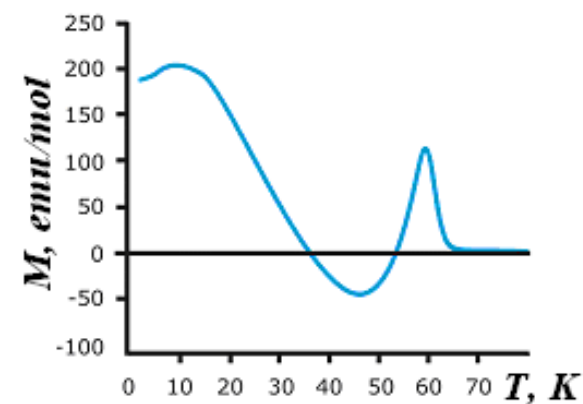
- a) температурные зависимости спонтанной намагниченности подрешеток
- b) температурная зависимость общей намагниченности (теория)
- c) температурная зависимость общей намагниченности (эксперимент)



a)

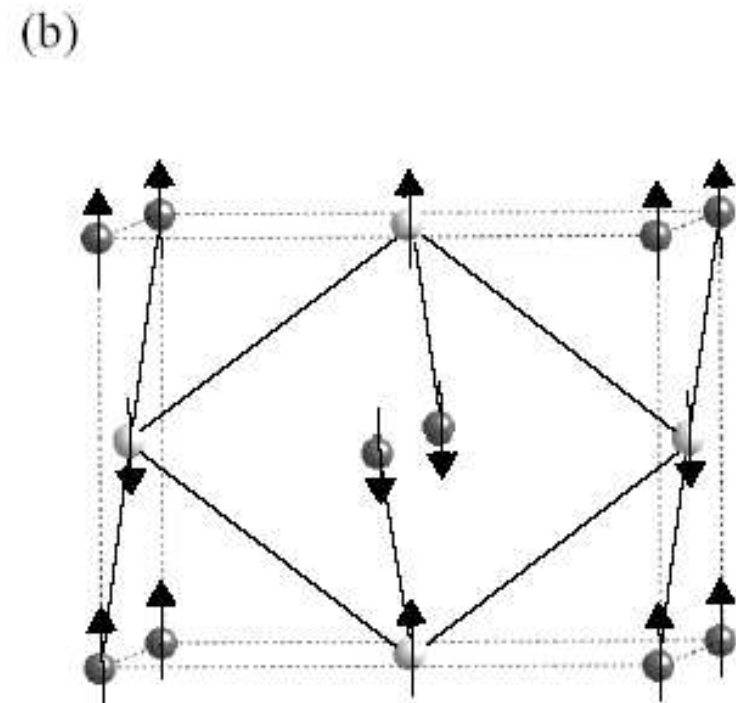
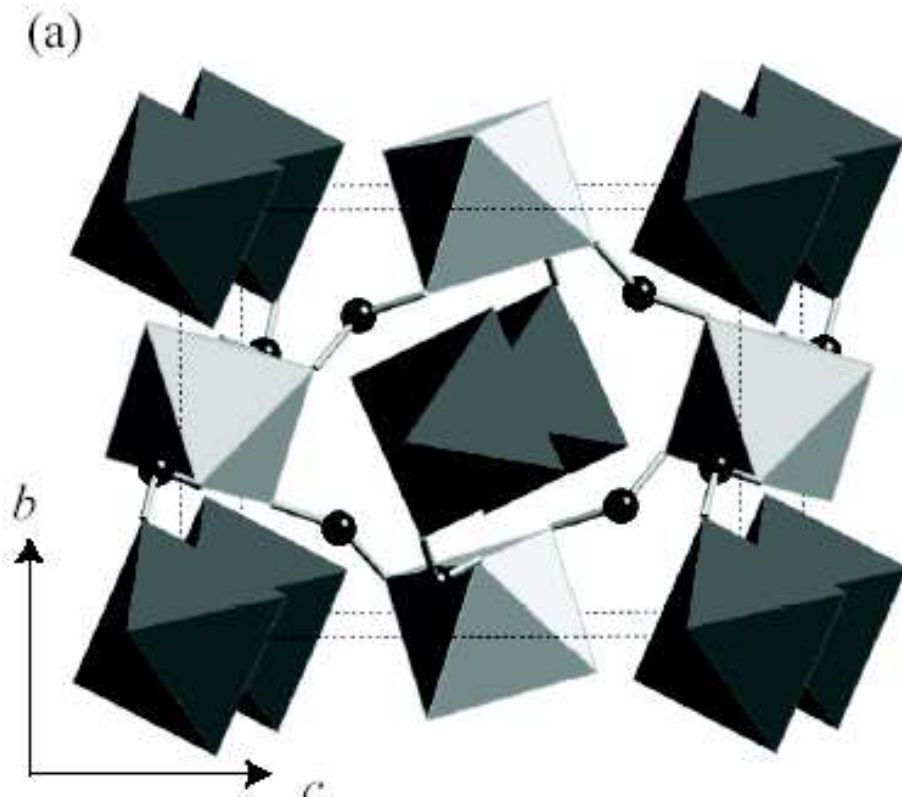


b)



c)

Устройство кристаллической и магнитной структур в $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$



Обращение намагниченности в «кантованных» антиферромагнетиках

