

538.11:536.76

АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИХ МАГНЕТИКАХ**Э. Л. Нагаев****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	61
1. Негейзенберговский изотропный обмен.	63
а) Изоляторы (64). б) Проводящие (69).	
2. Квадрупольное упорядочение и фазовые переходы «порядок — свой беспорядок»	71
а) Квадрупольные состояния (72). б) Фазовые переходы (74). в) Эксперимент (77).	
3. Фазовые переходы «порядок — порядок», «порядок — чужой беспорядок» и метамгнетизм. Общий анализ	79
4. Коллинеарные многоподрешеточные структуры. Каскады и «чертовы лестницы» фазовых переходов.	84
а) Каскады фазовых переходов «порядок — порядок» и «порядок — чужой беспорядок» (эксперимент) (84) б) Теория «нормальных каскадов» фазовых переходов (87). в) Теория «чертовых лестниц» фазовых переходов (89).	
5. Неколлинеарный антиферромагнетизм кристаллов высокой симметрии	92
а) Эксперимент (92). б) Теория (96).	
Цитированная литература	100

ВВЕДЕНИЕ

Обзор посвящен в основном изотропным магнетикам с локализованными магнитными моментами, обменное взаимодействие между которыми носит более сложный характер, чем в обычной модели Гейзенберга. Соответственно, их магнитные свойства сильно отличаются от свойств гейзенберговских магнетиков. Часто такие магнетики могут быть описаны моделями, в которых наряду с гейзенберговским билинейным обменом учитывается биквадратичный, трех- или четырехспиновый обмен. Однако в случае проводящих негейзенберговских магнетиков удается дать интерпретацию некоторых их свойств и не прибегая к этим моделям.

В обзоре изложена теория негейзенберговских изотропных магнетиков и подробно проанализированы экспериментальные данные по ряду материалов, адекватно описываемых этой теорией. К числу их относятся изоляторы (EuSe , MnO , UO_2 и др.), металлы (GdMg и др.), а также ядерный магнетик — твердый ^3He . Кроме того, описаны такие магнетики, которые хотя и имеют высокую магнитную анизотропию, но по своим свойствам сходны с изотропными негейзенберговскими магнетиками, что заслуживает предполагать сходные причины появления этих свойств (например, CeSb , поведение которого напоминает EuSe). Ограниченность объема обзора позволила остановиться только на некоторых из аномальных свойств негейзенберговских магнетиков, либо вообще не вошедших в существующие монографии и обзоры по магнетизму, либо представленных в них устаревшими результатами. В то же время в обзоре совершенно не рас-

смотрены такие важные вопросы, как, например, спиральное упорядочение и проблема фазовых переходов между соизмеримыми и несоизмеримыми структурами.

Говоря об аномальных свойствах, следует начать с того, что в магнетиках с очень малой магнитной анизотропией, имеющих простую кристаллографическую структуру, в ряде случаев реализуются сложные магнитные структуры, невозможные в рамках модели Гейзенберга. Например, в соединении EuSe со структурой NaCl , кроме обычной двухподрешеточной, осуществляются еще коллинеарные четырехподрешеточная антиферромагнитная (АФ) и трехподрешеточная ферримагнитная (ФИМ) структуры. Аналогичная четырехподрешеточная АФ структура осуществляется в Fe (гл. 4). Имеются серьезные основания полагать, что в UO_2 тоже четырехподрешеточная АФ структура, но моменты последовательных подрешеток перпендикулярны друг другу (гл. 5).

Получены надежные экспериментальные данные о существовании неколлинеарной антиферромагнитной (НКАФ) структуры в ряде интерметаллических сплавов. Обычно НКАФ, т. е. двухподрешеточные структуры, у которых моменты подрешеток не коллинеарны, объясняют релятивистским взаимодействием типа Дзялошинского — Мории, которое возможно лишь в кристаллах со специальной симметрией. Между тем такие кристаллы, как, например, GdMg со структурой CsCl , не обладают симметрией, требуемой для существования взаимодействия типа Дзялошинского — Мории. Однако НКАФ структура в материалах с высокой симметрией вполне может быть объяснена в модели изотропного негейзенберговского магнетика как результат конкуренции между изотропными гейзенберговским и негейзенберговским обмeнами (гл. 5).

Модель с биквадратичным и билинейным обмeнами предсказывает существование специфической одноподрешеточной фазы, в которой, однако, отсутствует самопроизвольная намагниченность (квантовая квадрупольная; гл. 2). Однако такая фаза еще не обнаружена экспериментально и даже теоретически изучена недостаточно.

Весьма специфичны в негейзенберговских магнетиках и фазовые переходы (ФП) «порядок — беспорядок» и «порядок — порядок». Уже давно было обращено внимание, что негейзенберговский обмен может превратить фазовый переход второго рода (ФП II) «порядок — беспорядок» в фазовый переход первого рода (ФП I). Известно также, что магнетик с сильной зависимостью гейзенберговского интеграла обмена от объема может быть описан в терминах несжимаемого негейзенберговского магнетика с биквадратичным или многоспиновым обменом (гл. 1). Поэтому по существу ФП I в магнетиках со сжимаемой решеткой представляет собой просто частный случай ФП I в негейзенберговских магнетиках (гл. 2). Реальную альтернативу превращению ФП II в ФП I из-за негейзенберговского обмена дает флуктуационная теория ФП, в которой флуктуации учитываются методами ренормализационной группы более корректно, чем в приближении самосогласованного поля. Она предсказывает, что при определенных типах магнитного упорядочения ФП «порядок — беспорядок» должен быть первого рода даже при гейзенберговском обмене. В гл. 2 обсуждены экспериментальные данные по ФП I в ряде материалов с целью выяснить, в какой мере они согласуются с каждой из этих двух теорий.

Для многих магнитных материалов характерны ФП «порядок — порядок» или даже целые каскады таких ФП, как, например, в EuSe . Особенно много таких ФП наблюдалось в CeSb , на основании чего было высказано мнение, что в нем должна существовать «чертова лестница» ФП между структурами, соизмеримыми с постоянной решетки. Чертова лестница характеризуется тем, что некоторые структуры стабильны лишь

в чрезвычайно узких температурных интервалах. Поэтому ФП между ними, будучи первого рода, происходят практически непрерывно и такая последовательность ФП I имитирует ФП II. Однако все же серьезное отличие между ФП II и чертовой лестницей ФП I состоит в том, что в первом случае гистерезиса быть не должно, а во втором он должен проявляться (гл. 4).

Совершенно ясно, что низкотемпературные ФП «порядок — порядок» и тем более их каскады, включающие негейзенберговские структуры, нельзя объяснить при помощи теории обменной инверсии Киттеля, основанной на изменении знака обменного интеграла при тепловом расширении решетки. Однако учет негейзенберговского обмена позволяет воспроизвести весь каскад ФП, наблюдавшийся в EuSe (гл. 4). Более того, такая теория предсказывает также существование нового типа ФП «порядок — беспорядок» (гл. 3).

Принято обычно считать, что ближний порядок в парамагнитной (ПМ) фазе — остатки дальнего порядка, существовавшего ниже точки перехода. Поскольку характер ближнего порядка определяет ПМ температуру Кюри Θ , представлялось самоочевидным, что у ферромагнетиков (ФМ) всегда Θ положительна, а у изотропных антиферромагнетиков она отрицательна. Приведенные в гл. 3 теоретические результаты и анализ экспериментальных данных по EuSe показывают, что возможна ситуация, когда после разрушения АФ порядка в изотропном кристалле Θ оказывается положительной. Таким образом, в результате ФП появляется ближний порядок иного типа, чем был дальний порядок до ФП. Такие ФП названы «порядок — чужой беспорядок», в отличие от обычных, когда тип ближнего порядка при $T > \Theta$ соответствует дальнему порядку ниже точки перехода (ФП «порядок — свой беспорядок»). В общем случае ФП «порядок — чужой беспорядок» характеризуются несовпадением векторов дальнего и ближнего порядков соответственно ниже и выше точки перехода, которое не всегда проявляется в аномальном знаке Θ . Такое несовпадение обнаружено экспериментально в UAs. Характер ближнего порядка в ПМ фазе существенно отражается на многих свойствах кристаллов, например оптических и электрических.

Как ФП «порядок — порядок», так и ФП «порядок — чужой беспорядок» обусловлены различной температурной зависимостью конкурирующих друг с другом гейзенберговского и негейзенберговского обменов, в результате чего высокотемпературные свойства могут определяться первым из них, а низкотемпературные — вторым.

Наконец, следует отметить еще одно важное свойство рассматриваемых материалов: некоторые из них (например, EuSe) являются изотропными метамagnetиками (гл. 4). Обычно метамagnetные свойства материалов объясняют сильной анизотропией взаимодействия между спинами, и большинство известных метамagnetиков, по-видимому, действительно соответствует такой модели. Существование изотропных magnetиков заставляет пересмотреть степень универсальности этой концепции. Метамagnetизм изотропных magnetиков получает естественное объяснение в описанных ниже моделях с изотропным негейзенберговским обменом (гл. 3).

1. НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИЙ ИЗОТРОПНЫЙ ОБМЕН

В течение многих десятилетий модель Гейзенберга была основой, на которой развивалась теория magnetизма. Вместе с тем следует иметь в виду, что число magnetиков, близких к идеальным гейзенберговским, не так уж велико и что для большинства magnetиков модель Гейзенберга передает лишь самые основные их свойства. Для некоторых же магне-

гиков она недостаточна вообще. В этой главе будет обсуждено изотропное обменное взаимодействие, не укладывающееся в рамки модели Гейзенберга. По отдельности будут рассмотрены изоляторы и металлы, описываемые $s-d$ (или $s-f$)-моделью Вонсовского.

а) И з о л я т о р ы

Обсудим сначала обменное взаимодействие между двумя атомами со спинами произвольной величины S , находящимися на фиксированном расстоянии друг от друга. Считается, что энергия обменного взаимодействия мала по сравнению с энергией возбуждения атома и орбитальный момент у атомов отсутствует. Поскольку пространство изотропно, гамильтониан H_{12} обменного взаимодействия может строиться только как функция от скалярного произведения операторов спина атомов S_1 и S_2 . С учетом свойств операторов спина он может быть представлен в виде

$$H_{12} = - \sum_{n=0}^{2S} I_n (S_1 S_2)^n. \quad (1.1)$$

Ограничение суммирования по n обусловлено тем, что степени i -компоненты $(S^i)^n$ при $n > 2S$ выражаются через линейные комбинации $(S^i)^m$ с $m \leq 2S$. При $S > 1/2$ гамильтониан Гейзенберга отличается от (1.1) ограничением суммирования по n членами с $n = 0$ и 1 . Возможность такого ограничения требует специального обоснования.

В кристаллах необходимо учитывать также, что кроме двухспинового существует и многоспиновый обмен. В общем случае гамильтониан изотропного обмена имеет вид

$$H = - \sum_n \sum_{\{f\}} I_n (f_1, \dots, f_n) (S_{f_1} S_{f_2}) \dots (S_{f_{2n-1}} S_{f_{2n}}). \quad (1.2)$$

Впервые на существование многоспинового обмена было обращено внимание в ¹ при анализе квазиполярной модели металла, хотя, в сущности, приведенные там соображения основывались лишь на свойствах симметрии обменного взаимодействия. Были предприняты также попытки из одних только свойств симметрии установить соотношения между коэффициентами двухспинового обмена в (1.1). Они основывались на том, что при $S = 1/2$ выражение (1.1) совпадает с гамильтонианом Гейзенберга. Последний в свое время был построен при помощи оператора перестановки двух спинов $S = 1/2$, P_{12} ². Это дало повод авторам работ ^{3, 4} ассоциировать выражение (1.1) с оператором перестановки спинов произвольной величины, введенным в ⁵. Такой оператор фиксирует отношения коэффициентов в (1.1), так что все они должны были бы быть одного порядка величины (например, при $S = 1$ $I_0 = -I_1 = -I_2$). На самом деле нет никаких причин считать оператор обменной энергии H_{12} пропорциональным оператору перестановки спинов P_{12} , хотя он и должен даваться выражением типа (1.1). Их пропорциональность при $S = 1/2$ есть просто следствие того, что из двух спинов можно построить единственный скаляр $(S_1 S_2)$, который входит и в P_{12} , и в H_{12} , а энергия системы определена с точностью до константы.

На самом деле надежную оценку интегралов негейзенберговского обмена можно получить только из экспериментальных данных. Расчеты, основанные на различных микроскопических моделях, в лучшем случае могут дать их порядок величины. (Следует напомнить, что даже надежный расчет обычных интегралов обмена для реальных магнетиков выходит за рамки возможностей современной теории. Зачастую не удается даже получить правильный его знак, так как d - и f -орбитальные волновые

функции — осциллирующие. Расчет же обмена высших порядков по спину несравненно сложнее гейзенберговского.) С помощью микроскопических моделей удастся также установить, какими именно свойствами кристалла определяется отношение энергий негейзенберговского и гейзенберговского обменов.

В этом плане полезен анализ модели Хаббарда для простой кубической решетки

$$H = U \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}, \sigma}^* a_{\mathbf{g}, \sigma} + B \sum_{\mathbf{g}, \sigma} a_{\mathbf{g}, \sigma}^* a_{\mathbf{g}+\Delta, \sigma} \quad (1.3)$$

при числе электронов, равном числу атомов, в полупроводниковом пределе $B \ll U$ (Δ — вектор, соединяющий атом \mathbf{g} с соседним, σ — проекция спина электрона). Обменное взаимодействие возникает в результате виртуальных переходов электрона на соседние атомы. Такие переходы возможны, лишь если спины электронов на соседних атомах антипараллельны. Так как из-за переходов уменьшается степень локализации электрона на атоме, то в соответствии с принципом неопределенности энергия электрона понижается. Таким образом, энергия АФ состояния ниже, чем ФМ.

Гейзенберговский обмен получается как поправка к энергии основного состояния во втором порядке по B/U . Вклад в энергию из-за виртуального перехода электрона с атома 1 на атом 2 (т. е. $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$) равен $(B^2/U) F_{12}$. Зависящий от спинов множитель F_{12} равен 0 при параллельных спинах и 1 — при антипараллельных. Из инвариантности системы относительно поворотов спинов в пространстве следует, что F_{12} может зависеть только от $(S_1 S_2)$. С другой стороны, для $S = 1/2$ любая функция от $(S_1 S_2)$ сводится к линейной. Тем самым F_{12} определяется однозначно: $F_{12} = 1/4 - (S_1 S_2)$, т. е. в главном порядке по B/U обменный интеграл в (1.2) $I_1 = -2B^2/U$.

Четырехспиновый обмен возникает из-за циклических переходов электронов между четырьмя атомами, образующими квадрат: $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 1$. В результате таких переходов исходная спиновая конфигурация должна остаться неизменной. Соответствующая поправка к энергии, будучи четвертого порядка по B/U , равна $-2B^4 F_{12} F_{34} / U^3$ (множитель 4 из-за перестановки переходов в этом цикле). Таким образом, I_2 (1,2,3,4) в (1.2) равен $-8B^4/U^3$, т. е. $I_2/I_1 = 4B^2/U^2$. При $B/U \ll 0,1$ это отношение не превышает нескольких процентов, т. е. в системах, хорошо описываемых такой простой моделью, роль многоспинового обмена невелика. Однако уже из результатов, полученных в ее рамках, можно сделать важный качественный вывод: поскольку ширина запрещенной зоны E_g равна $U - 12|B|$, роль негейзенберговского обмена повышается с уменьшением E_g . Он подтверждается расчетами и в других моделях.

Относительная роль негейзенберговского обмена возрастает, если выйти за пределы модели Хаббарда и учесть кулоновское отталкивание на соседних атомах. Из-за него возникает обменное взаимодействие между электронами на соседних атомах, которое стремится установить ФМ упорядочение. Поскольку вклады в полный обменный интеграл I_1 от виртуальных переходов и прямого кулоновского взаимодействия, будучи оба второго порядка по перекрытию орбит соседних атомов, имеют противоположные знаки, они могут в значительной мере компенсировать друг друга. Что же касается обмена высших порядков по спинам, то в них оба эти механизма отнюдь не обязаны друг друга компенсировать и могут даже усиливать друг друга.

Аналогичный механизм обмена реализуется в ядерном антиферромагнетике — твердом ^3He , спин которого равен $1/2$, с той только разницей, что обмен обусловлен виртуальным квантовым туннелированием атомов

Не из одной элементарной ячейки в другую. Четырехспиновые члены в гамильтониане тоже связаны с четырехатомными циклическими переходами и по величине сравнимы с гейзенберговскими⁶⁻⁹.

Были предприняты также попытки оценить биквадратичные члены в предположении, что обменное взаимодействие между атомами — прямое¹⁰⁻¹⁴. В этих работах было показано, что, когда в обмене участвует по одному электрону с каждого атома, возникает гейзенберговский член $\sim (S_1 S_2)$, когда по два электрона — биквадратичный $\sim (S_1 S_2)^2$ и т. д. Проведенные в¹¹ численные оценки для молекулы N_2 с $S = 3/2$ показали, что отношение интегралов биквадратичного и билинейного обменов в ней: $\alpha = I_2/I_1$ очень мало (~ 0.0025). Более благоприятна ситуация при сверхобмене через немагнитные атомы: там эта величина может составлять проценты^{15, 16}. Поскольку относительный вклад биквадратичного обмена в энергию магнитного упорядочения порядка αS^2 , при больших спинах он может составлять десятки процентов¹⁵⁻¹⁸.

Киттель¹⁹ впервые обратил внимание, что биквадратичный обмен может быть следствием деформируемости решетки. Более строгий подход показывает, что взаимодействие с решеткой вызывает появление не только биквадратичного, но и трех- и четырехспинового обмена в тех случаях, когда при фиксированных положениях ионов обмен можно считать билинейным (см., например,²⁰). Разлагая интеграл обмена между атомами g и f : $I(R_g - R_f + u_g - u_f)$ по степеням смещений u_g, u_f из положений равновесия, получаем гамильтониан обмена в деформируемой решетке

$$H = -\frac{1}{2} \sum I_1(gf) (S_g S_f) + \hbar \sum \omega_{qj} b_{qj}^* b_{qj} - \\ - \frac{1}{2} \sum V \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{qj} M N}} (b_{qj} - b_{-qj}^*) (e^{iqg} - e^{iqf}) [l_{qj} \nabla I_1(g, f)] (S_g S_f), \quad (1.4)$$

где ω_{qj} и l_{qj} — частота и вектор поляризации фонона с квазиимпульсом q и поляризацией j ($l_{qj} = -l_{-qj}$), M — масса элементарной ячейки, N — их число, $I_1(g, f) \equiv I_1(R_g - R_f)$. Если считать спины классическими или если температура Кюри T_C значительно ниже дебаевской θ_D , то члены в (1.4), линейные по фононным операторам b^*, b , можно устранить каноническим преобразованием сдвига. Отбрасывая члены высших порядков, получаем магнитную часть гамильтониана

$$H_M = -\frac{1}{2} \sum I_1(g, f) (S_g S_f) - \frac{1}{2} \sum I_2(g_1 f_1 g_2 f_2) (S_{g_1} S_{f_1}) (S_{g_2} S_{f_2}), \\ I_2(g_1 f_1 g_2 f_2) = \frac{\hbar}{8MN} \sum \omega_{qj}^{-1} [l_{qj} \nabla I_1(g_1, f_1)] [l_{qj} \nabla I_1(g_2, f_2)] \times \\ \times [\exp(iqg_1) - \exp(iqf_1)] [\exp(-iqg_2) - \exp(-iqf_2)]. \quad (1.5)$$

Из (1.5) сразу же получается следующая оценка для интеграла биквадратичного обмена: $I_2(gfgf) \sim \hbar^2 (M\theta_D)^{-1} (dI_1/da)$. Полагая $M \sim 10^{-22}$ г, $\theta_D \sim 10^{-2}$ эВ, $dI_1/da \sim (1-3 \text{ эВ})/a$ (при $S \sim 1$), $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, получаем $I_2(gfgf) \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ эВ, т. е. он может быть довольно большим для ближайших соседей $|R_g - R_f| = a$.

Особого обсуждения заслуживает случай, когда у магнитных ионов орбитальный момент не равен нулю, но он не заморожен кристаллическим полем. В ионах редких земель сильное спин-орбитальное взаимодействие объединяет орбитальный и спиновый моменты в полный момент J . Кристаллическое поле расщепляет $(2J+1)$ -кратно вырожденное состояние с заданным J на компоненты. Те из них, которые вырождены, соответствуют магнитному состоянию иона. Например, ион U в UO_2 находится

в состоянии 3H_4 . Наинизшим состоянием в кристаллическом поле может быть триплетное. Для его описания удобно ввести эффективный спин $\hat{S} = 1$ ²¹. Состояния с определенными значениями \hat{S}^z выражаются через состояния $|J^z\rangle$ с определенными значениями J^z при помощи соотношений

$$|\hat{S}^z = \pm 1\rangle = \sqrt{\frac{7}{8}} |\pm 3\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}} |\mp 1\rangle,$$

$$|\hat{S}^z = 0\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} [|2\rangle - |-2\rangle].$$

Использование этих состояний в качестве базисных в рамках теории сверх-обмена Андерсона^{15, 16} приводит к эффективному гамильтониану вида

$$\tilde{H} = -I_1 (\hat{S}_1 \hat{S}_2) - I_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2)^2 - I_3 \sum_{i=x, y, z} (\hat{S}_1^i \hat{S}_2^i)^2$$

с $I_2/I_1 = 0,27$, $I_3/I_1 = 0,0024$. Таким образом, несмотря на сильную магнитную анизотропию кристалла UO_2 , эффективный гамильтониан \tilde{H} — практически изотропный и биквадратичный обмен сравним с билинейным (по-видимому, малость I_3/I_1 случайна).

В случае ионов переходных элементов сначала следует учесть кристаллическое поле и только потом спин-орбитальное взаимодействие. Таким способом в²² был построен эффективный гамильтониан в билинейном приближении. Методику²² можно обобщить и на высшие приближения по эффективному моменту.

Укажем, наконец, что иногда к гамильтониану с негейзенберговским обменом можно свести задачу об обменном взаимодействии в системе ионов с орбитально-вырожденным основным состоянием (яп-теллеровские ионы), рассматривавшуюся в¹⁶⁷⁻¹⁷³. Действительно, такую систему можно описать гамильтонианом¹⁷³

$$H = -\frac{1}{2} \sum [I_1 (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta}) + I_2 (\mathbf{T}_g \mathbf{T}_{g+\Delta}) + I_3 (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta}) (\mathbf{T}_g \mathbf{T}_{g+\Delta})], \quad (1.6)$$

где \mathbf{T}_g — операторы псевдospина, описывающие заполнение орбиталей. Если выполнено неравенство $|I_1| \gg |I_2|$, то можно воспользоваться адиабатическим приближением, рассматривая спины как быструю подсистему. Тогда обычным образом для гамильтониана медленной подсистемы (псевдоспинов) получается выражение

$$\tilde{H}_n = -\frac{1}{2} \sum I_2 (\mathbf{T}_g \mathbf{T}_{g+\Delta}) + E_n \{\mathbf{T}_g \mathbf{T}_{g+\Delta}\},$$

где E_n — энергия спинов, описываемых гамильтонианом (1.6) с $I_2 = 0$, n — индекс их состояния. В общем случае зависимость E_n от совокупности параметров $(\mathbf{T}_g \mathbf{T}_{g+\Delta})$ — нелинейная. Поэтому гамильтониан \tilde{H}_n имеет структуру (1.2). Аналогичный гамильтониан, но теперь уже для спинов, а не псевдоспинов, получается при $|I_1| \ll |I_2|$.

Впервые экспериментально отношение I_2/I_1 было определено при исследовании ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO , содержащем 1% Mn ¹⁷. Для ионов Mn^{2+} , являющихся ближайшими соседями, $I_2/I_1 \sim 0,05$. С учетом того, что здесь $S = 5/2$, показатель относительного вклада биквадратичного обмена $I_2 S^2/I_1$ оказывается здесь внушительной величиной, $\sim 25\%$. Это на порядок больше того, что должно было бы получиться для биквадратичного обмена, вызванного деформацией решетки. Численный расчет сверх-

обмена между ионами Mn^{2+} в MnO ¹⁸ по порядку величины согласуется с результатами ¹⁷. Это заставляет предположить, что аномальные свойства соединений Мп, таких, как MnO , можно объяснить существенным отличием обмена в них от гейзенберговского.

Особенно сильно негейзенберговский обмен сказывается на свойствах тех материалов, в которых гейзенберговский обмен по каким-то причинам слаб. Одна возможная причина этого уже указывалась ранее: взаимная компенсация вкладов от различных механизмов обмена. Но даже если доминирует какой-либо один механизм обмена, обменный интеграл между двумя атомами все равно может быть мал: из-за осциллирующего характера d - и f -функций он может менять знак при изменении расстояния a между атомами. Если оно близко к тому, где $I(a) = 0$, становится существенным негейзенберговский обмен. Можно ожидать, что именно такова ситуация, например, в $EuSe$, аномальные свойства которого будут обсуждены в следующих главах.

Селенид европия принадлежит семейству монохалькогенидов Eu , все члены которого имеют структуру $NaCl$. В этом семействе по мере роста постоянной решетки происходит переход от ФМ упорядочения у EuO ($T_C = 67$ К) и EuS ($T_C = 16,3$ К) к АФ упорядочению у $EuSe$ ($T_N = 4,6$ К) и $EuTe$ ($T_N = 9,6$ К). (Эти и приведенные ниже данные собраны в ²³.) Существенно, что EuO и EuS ведут себя как почти идеальные гейзенберговские ФМ, а $EuTe$ близок по своим свойствам к идеальному гейзенберговскому АФ со структурой MnO .

Обращает на себя внимание аномально низкая температура упорядочения в $EuSe$ по сравнению с остальными членами семейства: это свидетельствует о слабости гейзенберговского обмена в $EuSe$. Учитывая сходство свойств халькогенидов, можно объяснить аномальную слабость обмена в $EuSe$ тем, что постоянная решетки a близка к тому значению a_0 , при котором интеграл обмена между соседними ионами Eu^{2+} : I_1 обращается в нуль. Насколько сильно зависит I_1 от a в $EuSe$, свидетельствует тот факт, что давление 1 кбар понижает T_N на целый градус. Его легко перевести давлением из АФ в ФМ состояние.

Естественно ожидать, что обращение в нуль $I_1(a)$ в точке a_0 не сопровождается обращением в нуль остальных параметров обмена. Поэтому негейзенберговский обмен в халькогенидах Eu следует сравнивать с гейзенберговским при a , достаточно далеко отстоящим от a_0 . Оценкой интенсивности последнего может быть выбрана T_C EuO , близкая к 70 К. Если негейзенберговский обмен на порядок слабее гейзенберговского, то в $EuSe$ он должен составлять несколько градусов, т. е. вполне может конкурировать с гейзенберговским. Дополнительным фактом, способствующим повышению роли негейзенберговских членов в $EuSe$, может служить то обстоятельство, что запрещенная зона в нем узкая по сравнению с «классическими» АФ изоляторами типа NiO и т. д.: E_g составляет всего 1,7 эВ. Между тем относительный вклад негейзенберговских членов тем больше, чем уже запрещенная зона. В магнитных же изоляторах негейзенберговские члены обычно составляют до 5% от гейзенберговских.

Заметим, что малость интеграла обмена между ближайшими соседями I_1 делает необходимым учет интеграла I_{11} между вторыми по дальности соседями. В гл. 4 будет показано, что учет I_{11} и негейзенберговского обмена между ближайшими соседями достаточен для воспроизведения основных магнитных свойств $EuSe$.

Возможно, подтверждением приведенной выше теоретической оценки относительной роли биквадратичного обмена в UO_2 является малость его температуры Нееля $T_N = 31$ К ²⁴ по сравнению с T_N родственного соединения UTe_2 (78 К ²⁵).

6) П р о в о д н и к и

Если число изоляторов с сильным обменом высших порядков по спину не так велико, число проводников с такими свойствами несравненно выше. Естественно, в металлах с коллективизированными электронами обмен существенно негейзенберговский, однако ввиду отсутствия в них локализованных магнитных моментов эффективный магнитный гамильтониан вида (1.2) для них построить нельзя. Однако в принципе такой гамильтониан может адекватно описывать свойства проводников, в которых электроны проводимости (s-электроны) осуществляют косвенный обмен между локализованными f- или d-моментами (s — f-модель Вонсовского²⁶). Исходный гамильтониан s — f-модели имеет вид

$$H = \sum E_k a_{k\sigma}^* a_{k\sigma} - \frac{A}{N} \sum (S_g S)_{\sigma\sigma'} e^{i(k-k')} g a_{k\sigma}^* a_{k'\sigma'}, \quad (1.7)$$

где $a_{k\sigma}^*$, $a_{k\sigma}$ — операторы s-электронов. Обычно считается, что фермиевская энергия электронов E_F велика по сравнению с AS . Эффективный магнитный гамильтониан в теории РККИ²⁷⁻²⁹ строится как поправка второго порядка по $\kappa = AS/E_F$ к энергии электронов проводимости, выраженная через операторы спинов. При этом имеется в виду, что в нулевом приближении электроны не поляризованы по спину, вследствие чего поправка первого приближения равна нулю. Совершенно ясно, что во втором порядке спины S_g входят в магнитный гамильтониан билинейно, т. е. гамильтониан РККИ должен иметь структуру гейзенберговского.

Были предприняты попытки построить члены высших порядков по спинам S_g как следующие приближения теории возмущений по AS/E_F , но они приводили к расходящимся выражениям³⁰⁻³². Причина этого становится ясной из результатов^{33, 34}: энергия системы неаналитична по AS/E_F , и неаналитичность проявляется тем сильнее, чем сильнее форма поверхности сферы отличается от сферической. Сингулярные члены $\sim \ln \kappa$ могут играть определяющую роль, когда период магнитной структуры близок к экстремальному радиусу поверхности Ферми³³. Например, для одномерной цепочки с простым косинусоидальным законом дисперсии электронов проводимости, число которых равно числу атомов, точное вычисление энергии АФ состояния в рамках модели (1.7) приводит к тому, что главный член оказывается $\sim \kappa^2 \ln \kappa$, а не κ^2 , который должен был бы получиться по теории РККИ²³. В трехмерном изотропном случае главный член действительно $\sim \kappa^2$, чем и оправдывается применение теории РККИ. Однако поправка к нему, будучи $\sim \kappa^4 \ln \kappa$, неаналитична по κ .

Отсюда следует, что негейзенберговский обмен должен описываться гамильтонианом (1.2) с бесконечно большим числом членов. Дополнительные осложнения в его структуре должны возникнуть из-за рассеяния электронов проводимости на магнонах и фононах, приводящих к размытию поверхности Ферми. В приближении РККИ это означает зарезание дальнедействующей части обмена (впервые на зависимость взаимодействия РККИ от температуры, по-видимому, обращено внимание в³⁵).

Еще более сложна ситуация, когда вместо сильного неравенства $E_F \gg AS$ выполняется лишь неравенство $W \gg AS$, где W — ширина зоны проводимости. Она соответствует вырожденным магнитным полупроводникам типа EuO и металлам с относительно малым числом электронов на атом. В этом случае результаты теории РККИ справедливы, лишь если намагниченность у кристалла отсутствует. При отличной от нуля средней намагниченности, а также в случае медленного изменения в пространстве направления локальной намагниченности эта теория отказывает²³. Например, при $E_F < AS$ и ФМ упорядочении электронный газ

полностью поляризован по спину, т. е. энергия магнитного упорядочения $\sim A$, а не A^2 , как в теории РККИ. Но для энергии АФ упорядочения и ПМ температуры Кюри получаются те же результаты, что и по РККИ.

В принципе и в этом случае можно построить эквивалентный магнитный гамильтониан, однако он будет иметь чрезвычайно сложную структуру и его коэффициенты должны зависеть от температуры и поля. Чтобы дать представление о его структуре, обсудим гораздо более простой случай косвенного обмена, осуществляемого единственным электроном донора между локализованными спинами в магнитном полупроводнике³². Очевидно, электрон проводимости подстраивает свой момент параллельно или антипараллельно суммарному моменту M группы n атомов в окрестности дефекта, на которых он находится с максимальной вероятностью, и его энергия s — f -обмена равна $\pm A M/2n$. Переход от нее к магнитному гамильтониану осуществляется заменой M на оператор $\sqrt{\hat{M}^2}$, где $\hat{M} = \sum \mathbf{S}_g$ — оператор момента этой группы атомов. При строгом выводе получается следующее выражение для магнитного гамильтониана:

$$H = -\frac{A}{2n} \left(\frac{1}{2} \pm \sqrt{\hat{M}^2 + \frac{1}{4}} \right) + H_2, \quad (1.8)$$

где в H_2 собраны выражения $\sim A^2$, имеющие структуру гамильтониана РККИ.

Как видно из (1.8), в рассматриваемом частном случае косвенного обмена через электроны, поляризованные по спину, многоспиновые члены появляются уже в первом порядке по A как результат разложения корневового оператора по $(\mathbf{S}_g \mathbf{S}_f)$:

$$\sqrt{\hat{M}^2 + \frac{1}{4}} \approx \sqrt{R} \left(1 + \frac{Q}{2R} - \frac{Q^2}{8R^2} + \dots \right),$$

$$R = nS(S+1) + \frac{1}{4}, \quad Q = \sum_{f \neq g} (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_f), \quad (1.9)$$

причем в сильно намагниченных состояниях нужно суммировать весь ряд, т. е. учитывать многоспиновое взаимодействие, в котором принимают участие все n спинов (в³⁶ получено и более общее выражение, в котором не предполагается, что электрон находится на всех n атомах с одной и той же вероятностью).

Наконец, если не выполнено даже неравенство $W \gg AS$, магнитные свойства таких систем удастся исследовать только при $T \rightarrow 0$ ^{37, 38, 23}. Предел $W \ll AS$ имеет смысл только для полупроводников, но не для металлов. В полупроводниках s -электроны магнитных катионов переходят на соседние анионы, замыкая их внешние оболочки. Например, в NiO 2 s -электрона Ni переходят на соседний атом кислорода. Косвенный обмен между ионами Ni^{2+} осуществляют дырки, появляющиеся в результате легирования кристалла примесями. Появление на ионе Ni^{2+} дырки соответствует его переходу в состояние Ni^{3+} . Дырочная энергетическая зона возникает в результате переходов дырки с одного иона Ni на другой. Очевидно, эта зона должна строиться из атомных орбит d -типа, имеющих малый радиус, и к тому же расстояние между магнитными ионами в полупроводниках больше, чем в металлах, так как они раздвинуты немагнитными ионами. Поэтому эта зона достаточно узкая ($W \ll 1$ эВ, в то время как AS , будучи здесь интегралом обмена внутри d -оболочки атома, может составлять несколько эВ).

Что же касается металлов, то в них s -электроны коллективизированы и их энергетическая зона достаточно широкая. Поэтому условие $W \ll AS$

для них нереалистично. Но условие $W \sim AS$ в них может выполняться. Особенно благоприятны условия для этого в металлических сплавах: из-за разной вероятности пребывания электронов проводимости на атомах различных компонент сплава ширина зоны проводимости в них уменьшается (некоторые сплавы металлов ведут себя даже как изоляторы). В металлических сплавах и следует ждать особо сильных отклонений свойств от гейзенберговских. В качестве примера можно привести ФМ RuP. В нем электроны проводимости сильно поляризованы по спину, в противоположность металлам с $W \gg AS$: нейтронографические исследования показывают, что их момент достигает $0,35\mu_B$ на электрон³⁹.

Заметим, что, в отличие от изоляторов, в металлах для проявления существенной роли негейзенберговского обмена не требуется, чтобы их температура упорядочения была низкой. Ввиду крайней трудности, а то и невозможности построения эффективного гамильтониана с негейзенберговским обменом для магнитных проводников, для их анализа остаются две возможности: 1) стараться, там где это возможно, получить надежные результаты непосредственно из гамильтониана (1.7); 2) использовать для них гамильтониан (1.2) с конечным числом членов в качестве модельного.

2. КВАДРУПОЛЬНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «ПОРЯДОК — СВОЙ БЕСПОРЯДОК»

В этой главе будут исследованы квадрупольное упорядочение и влияние биквадратичного и многоспинового обменов на фазовые переходы «порядок — беспорядок». Термин «свой беспорядок» означает, что после исчезновения дальнего порядка в кристалле остается ближний порядок, однотипный с исчезнувшим дальним. Таким образом, ближний порядок здесь можно рассматривать как следы дальнего порядка. Параметром дальнего порядка, как обычно, служит величина

$$\eta_{LO}(\mathbf{q}) = \frac{1}{NS^2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \langle S_0 S_{\mathbf{g}} \rangle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{g}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор соответствующей магнитной структуры, $\langle S_0 S_{\mathbf{g}} \rangle$ — коррелятор спинов $\mathbf{0}$ и \mathbf{g} .

Необходимая информация о ближнем порядке в ПМ области может быть получена из восприимчивости $\chi(\mathbf{q}, T)$, которая связана со спиновыми корреляторами формулой Кубо:

$$\chi(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{3T} \sum_{\mathbf{g}} \langle S_0 S_{\mathbf{g}} \rangle \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{g}). \quad (2.2)$$

С точностью до нормирующего множителя можно ввести параметр ближнего порядка

$$\eta_{SO}(\mathbf{q}) = T\chi(\mathbf{q}, T) - \lim_{T \rightarrow \infty} [T\chi(\mathbf{q}, T)],$$

который согласно (2.2) имеет ту же структуру, что и η_{LO} (2.1), но не является в ПМ области асимптотически малым. Реализуется то значение вектора ближнего порядка \mathbf{q} , при котором $\eta_{SO}(\mathbf{q})$ и $\chi(\mathbf{q})$ максимальны.

Более грубой характеристикой ближнего порядка может служить ПМ температура Кюри Θ . Из (2.2) для простой кубической решетки в приближении ближайших соседей получается

$$\Theta = \frac{2}{S(S+1)} \lim_{T \rightarrow \infty} [T \langle S_0 S_{\Delta} \rangle]. \quad (2.2')$$

Если гамильтониан включает в себя биквадратичные члены $\sim (S_1 S_2)^2$, то при положительном знаке интеграла биквадратичного обмена $I_2(1,2,1,2) \equiv K$ этот обмен стремится обеспечить параллельную или антипараллельную ориентацию спинов 1 и 2. Для классических спинов энергия биквадратичного обмена одинакова при параллельной и при антипараллельной ориентации спинов. Таким образом, биквадратичный обмен в известном смысле выполняет функции магнитной анизотропии типа «легкая ось», с той только разницей, что эта ось никак не связана с кристаллографическими осями и может занимать любое положение в пространстве.

Допустим, что K — самый большой параметр системы. Тогда при $T \ll K$ может произойти разориентация спинов атомов с потерей дальнего порядка в их направлениях. Но все равно какая-то степень порядка сохраняется в том смысле, что они остаются коллинеарны друг другу (упорядочение не по S^z , а по $(S^z)^2$). Такое упорядочение называется квадрупольным. При $K < 0$ спины соседних атомов должны быть ортогональны друг другу. Соответствующее состояние можно назвать ортогональным квадрупольным.

Можно ввести квадрупольный параметр порядка ^{40, 41}

$$q = \langle (S^z)^2 \rangle - \frac{S(S+1)}{3} \quad (2.3)$$

наряду с дипольным, в качестве которого для ФМ удобно взять среднюю намагниченность $m = \langle S^z \rangle \equiv S \sqrt{\eta_{LO}(0)}$, а для АФ — намагниченность подрешеток. (Можно было бы ввести и параметры упорядочения для мультипольных упорядочений высших порядков ⁴¹, но они ниже рассматриваться не будут.) Квадрупольное упорядочение характеризуется тем, что параметр q отличен от нуля, в то время как $m = 0$ (в ФМ состоянии оба m и q отличны от нуля). В определенных условиях с квадрупольным упорядочением может даже быть основным ^{42, 43}.

Задачу об упорядочении спинов при произвольном изотропном обмене удалось решить только в случае одномерной цепочки классических спинов ⁴⁴, где были найдены спиновые корреляторы при конечных температурах. (Одномерная цепочка с биквадратичным обменом исследована также в ⁴⁵.)

В этом параграфе будут описаны результаты, полученные различными авторами при анализе гамильтонианов с биквадратичным обменом

$$H = -\frac{1}{2} \sum I(g-f) (S_g S_f) - \frac{1}{2} \sum K(g-f) (S_g S_f)^2 \quad (2.4)$$

и с четырехспиновым обменом

$$H = -\frac{1}{2} \sum I(g-f) (S_g S_f) - \frac{1}{2} \sum K(gf) (S_g S_f) (S_h S_k). \quad (2.5)$$

Все индексы в (2.5) считаются не совпадающими друг с другом.

а) Квадрупольные состояния

Очевидно, гамильтонианы (2.4) и (2.5) при определенных соотношениях между их параметрами допускают обычные ФМ и АФ состояния. В случае гамильтониана (2.5) в ^{42, 46} были найдены энергии этих состояний и магнетонный спектр. Они могут описывать и магнитные структуры, невозможные в модели Гейзенберга, например неколлинеарные АФ (гл. 5). Оказывается, однако, что гамильтониан (2.4) в качестве основных допускает и такие состояния, в которых дипольное упорядочение отсутствует

вообще, но зато имеется квадрупольное упорядочение. Такие состояния в пределе классических спинов невозможны, т. е. их существование является специфически квантовым эффектом^{42, 43}.

Чтобы понять причину их происхождения, рассмотрим гамильтониан (2.4) в приближении ближайших соседей, считая $I, K > 0$. Для классических спинов ($S \rightarrow \infty$) энергия биквадратичного обмена не изменяется при замене ФМ упорядочения на АФ. Однако при конечных спинах она понижается. Действительно, если мы рассмотрим два атома, их суммарный спин S_t равен $2S$ при параллельных спинах и 0 при антипараллельных спинах. Возводя равенство $S_t = S_1 + S_2$ в квадрат и выражая $(S_1 S_2)$ через S_t^2 и S_1^2, S_2^2 , получаем, что $(S_1 S_2)^2$ равно S^4 при ФМ и $S^2(S+1)^2$ при АФ упорядочении. Это рассуждение нельзя автоматически перенести на кристалл, в котором каждый атом взаимодействует не с одним, а с z ближайшими соседями. Но, во всяком случае, оно показывает, что квантовая квадрупольная структура может возникнуть из-за конкуренции между билинейным и биквадратичным обменов, стремящимися установить противоположные типы структур: при $K = 0$ упорядочение было бы ФМ, а при $I = 0$ — АФ.

Расчет в⁴² проводится для $S = 1$. В квадрупольном состоянии $m = 0$. Поэтому в качестве вакуумного выбирается состояние, когда у всех атомов $S_t^z = 0$. Вводятся операторы отклонения спина от значения $S_t^z = 0$ двух типов. Операторы b_{f1}^*, b_{f1} описывают переходы между состояниями $\delta(S_t^z - 1)$ и $\delta(S_t^z)$ с проекциями спина 1 и 0 соответственно: $b_{f1}^* \delta(S_t^z) = \delta(S_t^z - 1)$, $b_{f1} \delta(S_t^z - 1) = \delta(S_t^z)$. Операторы b_{f2}^*, b_{f2} описывают переходы между состояниями с $S^z = 0$ и $S^z = -1$: $b_{f2}^* \delta(S_t^z) = \delta(S_t^z + 1)$, $b_{f2} \delta(S_t^z + 1) = \delta(S_t^z)$. Эти операторы связаны со спиновыми соотношениями

$$\begin{aligned} S_t^+ &= \sqrt{2}(b_{f1}^* + b_{f2}), \quad S_t^- = \sqrt{2}(b_{f1} + b_{f2}^*), \\ S_t^z &= b_{f1}^* b_{f1} - b_{f2}^* b_{f2}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Между операторами b_{fi}^*, b_{fi} существуют довольно сложные коммутационные соотношения. В пренебрежении кинематическим взаимодействием между спинами эти операторы можно считать бозевскими. Подставляя (2.6) в (2.4) и обычным образом диагонализуя магнетонный гамильтониан, Матвеев получает следующее выражение для энергии основного состояния и магнетонного спектра:

$$\begin{aligned} E_Q &= -KNz \left[1 + \frac{1}{2z} \left(1 - \frac{I}{K} \right)^2 \right], \\ \omega_k^2 &= K^2 z^2 (1 - \gamma_k) \left(1 + \gamma_k - \frac{2I}{K} \gamma_k \right), \quad \gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\Delta} e^{ik\Delta}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Сравнение E_Q (2.7) с энергиями ФМ и АФ состояний показывает, что при $K > I > 0$ энергия E_Q ниже их. Об устойчивости квадрупольного состояния при таком соотношении между I и K свидетельствует совпадение магнетонных частот (2.7). При $I = 0$ энергия E_Q и частоты ω_k совпадают с соответствующими выражениями для АФ, а при $I = K$ — для ФМ. Таким образом, квадрупольное упорядочение — промежуточное между АФ и ФМ. Однако оно не является ни частично намагниченным, ни двухподрешеточным. Первое утверждение следует из того, что согласно (2.7) при малых k $\omega_k \sim k$, в то время как феноменологическая теория приводит для любого кристалла с самопроизвольной намагниченностью к соотношению $\omega_k \sim k^2$. Второе же вытекает из неравенства $\omega(\pi/a, \pi/a) \neq 0$.

Естественно ожидать, что при приближении к граничным точкам квадрупольной фазы $I = K$ и $I = 0$ в ней развиваются соответственно ФМ и АФ ближний порядок. В ⁴² приведены доводы в пользу того, что квантовое квадрупольное упорядочение может существовать и при $S \geq 2$, хотя условия для этого гораздо более жесткие.

Неравенство $K < 0$ приводит при $S = 1$ к более сложным структурам: неколлинеарной АФ (§ 5) и ортогональной квадрупольной ⁴³. Последняя определяется тем, что оси квантования для спинов ближайших соседей ортогональны друг другу, но для каждого атома среднее значение S^z в локальной системе координат с точностью до нулевых колебаний равно нулю. Соответствующий расчет представляет собой обобщение приведенного выше. Чтобы ортогональное квадрупольное состояние могло реализоваться, кроме неравенства $K < I < 0$ в (2.4) для обменных констант ближайших соседей, должно еще выполняться неравенство $0 < I_2 < K_2$ для констант вторых по дальности соседей. Если оно не выполнено, то должно реализоваться неколлинеарное АФ упорядочение.

В ⁴⁷ рассмотрены другие типы квадрупольного упорядочения в предположении более сложного закона изменения направлений осей квантования в пространстве. Расчет, произведенный вариационным методом, подтверждает, в частности, результаты ^{42,43}. В ¹⁶⁶ исследовался спектр связанных состояний магнонов в ФМ с гамильтонианом (2.4) при $I, K > 0$. Установлено, что при $K > I$ ФМ основное состояние неустойчиво относительно возникновения таких элементарных возбуждений. Это становится понятным в свете результатов ⁴².

Кроме обсужденных выше квантовых квадрупольных состояний, возможны квадрупольные состояния статистической природы. Они при $T \rightarrow 0$ энергетически менее выгодны, чем дипольные (ФМ или АФ), но могут реализоваться при конечных температурах из-за того, что их энтропия выше, чем дипольных состояний. Такие статистические квадрупольные состояния, в отличие от квантовых, возможны и при $S \rightarrow \infty$. Для них характерно, что все спины параллельны или антипараллельны друг другу. Поэтому параметр q (2.3) для них положителен, в то время как для квантового одноподрешеточного состояния он отрицателен. В то время как квантовые — истинно упорядоченные состояния, статистические — лишь частично упорядоченные. Квадрупольные структуры в результате ФП либо переходят в дипольные, либо разрушаются.

б) Ф а з о в ы е п е р е х о д ы

Основные результаты по фазовым переходам в рамках моделей (2.4) и (2.5) получены в основном в приближении молекулярного поля и методом высокотемпературных разложений. Первая попытка рассмотреть гамильтониан с биквадратичным обменом была предпринята в ⁴⁸. Однако использованный там вариант самосогласованного поля был некорректен: производилось явно ошибочное расщепление $\langle (S_1^z S_2^z)^2 \rangle$ на $\langle (S_1^z)^2 \rangle \langle (S_2^z)^2 \rangle$. Корректное рассмотрение проблемы с учетом биквадратичного обмена было проведено в ^{42,49-51}, а с учетом четырехспинового — в ⁵². В последнем случае, например, молекулярное поле \mathcal{B} , действующее на спин ФМ, с учетом (2.5) определяется из уравнения, кубического по функции Бриллюэна $B_S(x)$ ⁵²:

$$\begin{aligned} \mathcal{B} &= SJ B_S \left(\frac{S\mathcal{B}}{T} \right) + 2S^3 R B_S^3 \left(\frac{S\mathcal{B}}{T} \right), \\ J &= \sum_{\mathbf{f}} I(\mathbf{g}, \mathbf{f}), \quad R = \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{h}, \mathbf{k}} K(\mathbf{g}, \mathbf{f}, \mathbf{h}, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Из анализа уравнения (2.8) следует, что тип фазового перехода ФМ — ПМ зависит от отношения $\lambda = J/2S^2R$. Если $\lambda > \lambda_S$, где λ_S меняется от 3 при $S = 1/2$ до 1,66 при $S \rightarrow \infty$, то фазовый переход второго рода, в противном случае он первого рода. Таким образом, многоспиновый обмен делает скачкообразным фазовый переход ФМ — ПМ. Аналогичные результаты получены в ⁵² и для АФ.

Следует подчеркнуть важный момент, имеющий отношение не только к результатам ⁵², но и к результатам многих других работ, цитируемых в обзоре. Разумеется, метод самосогласованного поля, преуменьшающий роль флуктуаций, в окрестности точки ФМ II не может обеспечить высокой точности. Существует даже мнение, что он иногда приводит и к качественно неверным выводам, предсказывая для ряда магнитных структур непрерывный переход вместо скачкообразного, получающегося во флуктуационной теории (см. пункт в) этой главы). Но если метод самосогласованного поля предсказывает, что ФП — скачкообразный, к этому качественному результату можно отнестись с полным доверием: более корректный учет флуктуаций должен только увеличить скачок. Заметим, что флуктуационная теория фазовых переходов предсказывает ФП II для ферромагнетиков.

В ^{42,49-51} при рассмотрении биквадратичного обмена, кроме обычного самосогласованного поля, действующего на S_g^z («дипольного»), вводится еще одно поле, «квадрупольное», действующее на $(S_g^z)^2$. Тогда гамильтониан (2.4) для ФМ может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= -Jm \sum S_g^z - Qq \sum (S_g^z)^2, \\ J &= z \left(1 - \frac{K}{2} \right), \quad Q = \frac{3}{2} zK. \end{aligned} \quad (2.9)$$

где z — число ближайших соседей. Параметры упорядочения m и q (2.3) играют роль вариационных. Они находятся из условия минимума по ним модельной энергии системы F_M :

$$\begin{aligned} F &\leq F_M = F_0 + \langle H_1 \rangle_0, \\ F_0 &= -NT \ln Z, \quad Z = \sum_{l=-S}^S \exp \frac{Jml + Qql^2}{T}, \end{aligned}$$

где символ $\langle \dots \rangle_0$ означает термическое среднее с гамильтонианом H_0 .

Обсудим сначала случай ФМ упорядочения с $J, Q > 0$. При малых $\kappa = Q/J$ биквадратичный обмен не меняет характера фазового перехода, понижая лишь T_c . Это понижение обусловлено стремлением биквадратичного обмена установить АФ порядок. Фазовый переход ФМ — ПМ превращается из непрерывного в скачкообразный при $\kappa = \kappa_1(S)$, меняющемся от 1,5 при $S = 1$ до $1,25S^{-2}$ при $S \rightarrow \infty$ ^{42,49-51} (аналогичный результат получен иным методом в ^{53,54}). Область существования ФП I «ферромагнетик — парамагнетик» ограничена сверху значениями $\kappa = \kappa_2(S) \sim (3 - 4) S^{-2}$ ⁴². При дальнейшем росте κ появляется существенное различие в поведении магнетиков с $S = 1$ и $S > 1$. Выделенность $S = 1$ связана с тем, что это граничное значение спина, начиная с которого становится возможным биквадратичный обмен.

При $S > 1$, если κ не очень сильно превышает κ_2 , повышение температуры сопровождается ФП I из ферромагнитного в статистическое квадрупольное состояние с $m = 0$, но $q > 0$. Затем происходит ФП I из квадрупольного в ПМ состояние. Его скачкообразность есть следствие свойств симметрии системы ⁵⁰: параметр q преобразуется по представлению D_2

полной группы вращений, поскольку квадруполь — тензор. Симметричный же куб этого представления содержит единичное представление⁵⁵.

Наконец, при $\kappa > \kappa_3$, где κ_3/κ_2 меняется от 1,74 при $S = 2$, до 1,91 при $S \rightarrow \infty$, ФП из ферромагнитного в статистическое квадрупольное состояние становится второго рода (но из квадрупольного в ПМ состояние по-прежнему ФП I)⁴² (рис. 1). Физически изменение типа ФП с первого

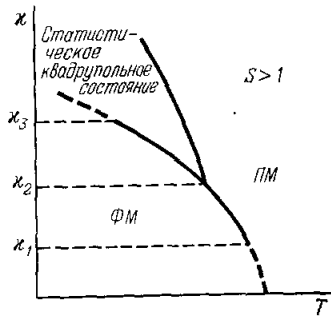


Рис. 1. Фазовая диаграмма ферромагнетика с биквадратичным обменом при $S > 1$. Сплошные линии — ФП I, штриховые — ФП II.

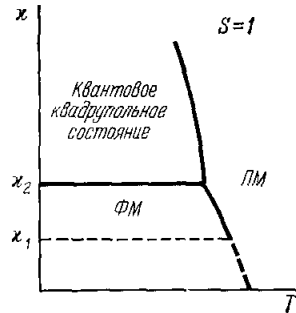


Рис. 2. Фазовая диаграмма ферромагнетика с биквадратичным обменом при $S = 1$. Обозначения — как на рис. 1.

на второй род можно объяснить тем, что при $K/I \rightarrow \infty$ система становится аналогом изинговской. Но в модели Изинга ФП «порядок — беспорядок» всегда второго рода.

При $S = 1$ и изотропном биквадратичном обмене ФП из ферромагнитного в статистическое квадрупольное состояние, вопреки предположению в⁴⁰, невозможен. Реально ситуация такова^{42,49,51}: при $\kappa < \kappa_2 = 3$ основное состояние — ФМ. При повышении температуры оно переходит в парамагнитное посредством ФП II, если $\kappa < \kappa_1 = 1,5$, или ФП I, если $\kappa_1 < \kappa < \kappa_2 = 3$. При $\kappa > 3$ (т. е. $K > 1$) в приближении самогласованного поля в полном согласии с результатами спин-волнового приближения⁴² получается, что ФМ состояние нестабильно даже при $T \rightarrow 0$. При понижении температуры происходит ФП из парамагнитного в состояние с $m = 0$, $q < 0$, т. е. в квантовое квадрупольное (рис. 2). Возможно, что квантовое квадрупольное состояние при более точном расчете фигурировало бы и на фазовых диаграммах магнетиков с $S = 2, 3, \dots$.

В⁵¹ предпринята попытка построить фазовую диаграмму для случая $K < 0$, однако она представляется недостаточно надежно обоснованной, поскольку не учитывалась возможность неколлинеарного АФ упорядочения. В работах^{49,51,56–59} в приближении самосогласованного поля рассмотрены также свойства магнетиков с сильно анизотропным обменом.

Свойства систем, описываемых гамильтонианами (2.4) и (2.5), исследовались и другими методами, однако, как правило, они менее надежны, чем приближение самосогласованного поля. Это относится к методу постоянной связи^{53,54}, в котором удалось обнаружить изменение типа фазового перехода ФМ — ПМ при усилении биквадратичного обмена, но не появилось квадрупольной фазы. В работах^{60–66}, выполненных различными вариантами метода функций Грина, приходится делать расщепления высших функций Грина, степень корректности которых в отсутствие малого параметра установить невозможно.

С идейной точки зрения важны результаты, касающиеся знака ПМ температуры Кюри Θ в системах, обнаруживающих ФП I «порядок —

беспорядок». Прямой расчет по формуле (2.2') показывает, что

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 - \frac{K}{2I} \right), \quad \Theta_0 = 2IS(S+1). \quad (2.10)$$

Поскольку относительная интенсивность биквадратичного обмена определяется KS^2/I , из (2.10) следует, что в пределе классических спинов $S \rightarrow \infty$, $K \rightarrow 0$ при сравнимых I и KS^2 биквадратичный обмен не влияет на ПМ температуру Кюри магнетика. Выражение (2.10) согласуется с результатами ⁶⁷⁻⁶⁹. При $S = 1$ оно совпадает с выражением для T_C , полученным в ⁵⁰. Следует подчеркнуть, что, в отличие от T_C , величина Θ сохраняет смысл и в том случае, когда ФП II заменяется на ФП I или ФМ упорядочение невозможно вообще.

Из (2.10) вытекает, что во всей области стабильности ФМ упорядочения ПМ температура Кюри положительна, а $\chi(q)$ (2.2) максимальна при $q = 0$. Таким образом, независимо от того, второго или первого рода фазовый переход ФМ — ПМ, он должен быть отнесен к категории фазовых переходов «порядок — свой беспорядок». При $S = 1$ положительность Θ в интервале $I < K < 2I$ указывает на существование ближнего ФМ порядка в квантовой квадрупольной фазе, а ее отрицательность при $K > 2I$ — на ближний АФ порядок.

В ряде работ ^{3,4,70,71} были предприняты попытки исследовать свойства магнетиков с биквадратичным обменом при помощи высокотемпературных разложений. Такой подход может дать существенную информацию о ФП II, но в системах с биквадратичным обменом они часто превращаются в ФП I, и поэтому обычная постановка задачи — отыскание критической точки и критических индексов — здесь имеет смысл отнюдь не для всех K/I . Кроме того, соответствующие ряды не всегда правильно анализировались. Например, в ³ вычислялись три члена ряда для χ и T_C находилась из условия $\chi^{-1} = 0$, т. е. критический индекс для χ сразу полагался равным 1. Но и при последовательном анализе наличие биквадратичных членов приводит к большим математическим трудностям, не позволяющим подчас сделать достоверные выводы из расчетов. Поэтому работы в этом направлении не привели к существенному прогрессу в исследовании гейзенберговских магнетиков.

Новым моментом по сравнению с гейзенберговскими магнетиками является исследование при $S = 1$ квадрупольной восприимчивости χ_Q , определяемой как изменение квадрупольного момента в фиктивном квадрупольном поле, приложенном к системе ^{70,71}.

в) Эксперимент

Прежде всего, следует отметить отсутствие надежных экспериментальных данных, подтверждающих существование квадрупольных фаз. В ⁷² было высказано мнение, что они реализуются в пиктидах редких земель, имеющих структуру NaCl. Для них типично существование второго ФП на несколько градусов выше точки магнитного упорядочения. Например, DySb обнаруживает резкое тетрагональное искажение решетки при $T^* = 11,5$ К, после чего при $T_N = 9,5$ К устанавливается АФ упорядочение ⁷³ *) у CeSb, уникальные свойства которого ниже $T_N = 16$ К будут обсуждены в гл. 4, T^* равна 19,5 К. Согласно ⁷² искажение решетки может быть обусловлено появлением квадрупольного порядка. Однако отсутствие такого искажения решетки в GdSb, где ион Gd^{3+} , в отличие от Dy^{3+} и Ce^{3+} , не имеет орбитального момента, позволяет предположить, что в DySb и CeSb наблюдается кооперативный эффект Яна — Теллера.

*) Согласно ¹⁶⁷ в DySb не два, а только один ФП.

Высказывались также соображения о существовании квадрупольного ФП в DyVO_4 ⁵¹. Впрочем, возможно, что квадрупольный ФП и кооперативный эффект Яна — Теллера если и не эквивалентны, то всегда сопутствуют друг другу.

Что же касается ФП I «порядок — беспорядок», то они в магнетиках наблюдаются очень часто (см., например,²⁶) и задача состоит лишь в выяснении их истинных причин. Часто ФП I объясняют конечной сжимаемостью решетки^{74–76}. Как было показано в гл. 1, по существу этот механизм эквивалентен частному случаю биквадратичного и многоспинового обменов и поэтому не нуждается в специальном рассмотрении. Реальную альтернативу негейзенберговскому механизму ФП I, рассмотренному в этом разделе, представляет флуктуационный механизм^{77–80}. Согласно^{77–80} для ряда магнитных структур гамильтониан Ландау — Гинзбурга — Вильсона не имеет фиксированной точки, что интерпретируется как превращение ФП I в ФП II из-за нарастания критических флуктуаций. Однако недавно была выдвинута идея¹⁶⁰, что отсутствие фиксированной точки может проявляться не обязательно в скачкообразности ФП — возможны и какие-то другие их особенности. Этот вывод сделан в результате анализа экспериментальных данных по АФ NdSn_3 , в котором параметр порядка при ФП изменяется непрерывно, но остатки дальнего порядка обнаруживаются намного выше T_N .

С идеей, что отсутствие фиксированной точки не всегда ведет к ФП I, согласуется непрерывность ФП в CeSe и CeTe , установленная в работе¹⁶². Альтернативное объяснение этому согласно¹⁶¹ состоит в том, что в кубических кристаллах фиксированная точка почти стабильна. Приведенные ниже экспериментальные данные показывают, что в ряде случаев, когда фиксированная точка отсутствует и на опыте наблюдается ФП I, его можно объяснить не только флуктуационным, но и негейзенберговским механизмом.

Действительно, согласно^{77–80} ФП I должен наблюдаться в АФ с упорядочением типа MnO . Однако пока единственный материал, где он наблюдался, — это сам MnO ^{81,82}, причем одновременно с ослаблением магнитного рассеяния нейтронов происходит и ослабление ядерного рассеяния, свидетельствующее о сильном изменении состояния решетки⁸². С теорией^{77–80} хорошо согласуется тот факт, что слабое одноосное напряжение, приложенное к кристаллу MnO , делает ФП в нем непрерывным⁸³. Но другие АФ с симметрией MnO не обнаруживают ФП I. Поэтому нельзя исключить, что ФП I в MnO обусловлен, по крайней мере отчасти, сильным биквадратичным обменом между ионами Mn , существование которого было доказано в¹⁷ (см. гл. 1). В пользу этого свидетельствует ФП I в MnS_2 , симметрия которого такова, что ФП I не может быть вызван критическими флуктуациями⁸⁴.

В качестве другого примера можно привести UO_2 , предполагаемая четырехподрешеточная АФ структура которого (см. гл. 5) по^{77–80} должна вести к ФП I. Но, с другой стороны, как было показано в⁸⁵ и подтверждено исследованием магнитного спектра в⁸⁶, такая структура возможна только при сильном негейзенберговском обмене. Его существование подтверждается и расчетом²¹ (см. гл. 1), так что здесь тоже остается неопределенность в причинах ФП I. Положение осложняется еще возможным смещением ионов кислорода при ФП, происходящим без изменения объема кристалла^{87,88}. Оно тоже может вызвать ФП I. Наконец, следует иметь в виду еще и возможность, указанную в⁸⁹, что UO_2 — синглетный магнетик с низколежащим триплетом (в²¹ предполагалось, что, наоборот, триплет лежит ниже синглета). Согласно⁸⁹ гейзенберговский обмен расщепляет триплет, в результате чего его нижняя компонента оказывается ниже синглета.

Таким образом, магнитное триплетное состояние оказывается энергетически выгоднее немагнитного синглетного. Однако при подъеме температуры намагниченность подрешеток падает и нижняя компонента триплета поднимается выше синглета. Это и вызывает ФП I в немагнитное состояние.

Теория ⁵², предсказывающая возможность ФП I в магнетиках с четырехспиновым взаимодействием типа (2.5), хорошо согласуется с результатами по ³He, в котором биквадратичный или трехспиновый обмен невозможен, поскольку спин ядер равен 1/2. Интересно отметить, что согласно данным, приведенным в § 4, ФП I «порядок — беспорядок» наблюдается у очень многих материалов, обнаруживающих структуры, невозможные в рамках модели Гейзенберга (³He, EuSe, CeSb, CeBi, UAs и т. д.), что свидетельствует о связи скачкообразности ФП с негейзенберговским обменом. По крайней мере в некоторых из них (например, UAs) осуществляется ФП «порядок — чужой беспорядок».

3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ «ПОРЯДОК — ПОРЯДОК», «ПОРЯДОК — ЧУЖОЙ БЕСПОРЯДОК» И МЕТАМАГНЕТИЗМ. ОБЩИЙ АНАЛИЗ

Эта и последующие две главы посвящены различным сторонам ФП «порядок — порядок». В этой главе будут обсуждены общие аспекты этого явления, а также ФП «порядок — чужой беспорядок», в который превращается фазовый переход «порядок — порядок», если его температура слишком высока.

ФП с изменением типа магнитного упорядочения происходят в очень многих магнетиках (см., например, ²⁶). Простейшими из них являются переходы АФ — ФМ. Для объяснения их Киттель выдвинул идею обменной инверсии, в соответствии с которой из-за теплового расширения решетки происходит изменение знака обменного интеграла ¹⁹. Такое объяснение, если и применимо вообще, то только к весьма ограниченному классу магнетиков с высокотемпературными ФП. Действительно, коэффициент линейного расширения $\alpha = d \ln a / dT$ у металлов $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-5}$ и у ионных кристаллов $\sim 1 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Типичные же значения $\lambda = d \ln I / d \ln a \sim 5 - 6$, например, у EuO и EuS ⁹⁰. Рекордные значения этой величины $\sim 50 - 100$ обнаружены у сплавов DyGd, вследствие чего они обладают гигантской магнитострикцией ⁹¹. Даже если принять наибольшее значение α , у ионных кристаллов инверсия знака обменного интеграла должна происходить лишь при $T_i \sim 10^3 - 10^4 \text{ K}$. При рекордном же значении $\lambda = 100$ она может происходить при $T_i \sim 10^2 - 10^3 \text{ K}$, но пока таких λ и гигантской магнитострикции у других материалов, испытывающих ФП «порядок — порядок», не обнаружено. К тому же во многих из них ФП происходит при очень низких температурах, например, в EuSe имеется целый каскад ФП при температурах ниже 4,6 K (см. гл. 4). Поэтому ясно, что более реалистичны чисто магнитные механизмы ФП «порядок — порядок», не связанные с тепловым расширением решетки. Пример такого механизма в случае ФП из спиральных в коллинеарные структуры приводился в ⁹²: игра шла на сложной температурной зависимости магнитной анизотропии, которая в редкоземельных металлах очень велика.

Изотропные системы с существенно негейзенберговским обменом могут обнаруживать ФП «порядок — порядок» из-за различия в температурной зависимости гейзенберговского и негейзенберговского обменов. В результате их высокотемпературные свойства могут определяться первым, а низкотемпературные — вторым из них. Например, в случае четырехспинового обмена (2.5), когда выполнено неравенство $K_{--} > 0$, в основном состоянии кристалл ФМ, если эффективный обменный интеграл $I_{-} + 2K_{+-}S^2 \equiv$

$\equiv \tilde{I}(0) > 0$, и АФ при противоположном знаке ⁶²; здесь

$$I_- = \sum_g I(\mathbf{f}-\mathbf{g}), \quad K_{--} = \sum_{\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{k}} K(\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{h}, \mathbf{k}), \quad K_{+-} = \sum_{\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{k}} K(\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{h}, \mathbf{k}). \quad (3.1)$$

В выражении для I_- производится суммирование по атомам \mathbf{g} из другой подрешетки, чем атом \mathbf{f} , в выражениях K_{--} и K_{+-} атомы \mathbf{f} и \mathbf{g} принадлежат разным подрешеткам, а атомы \mathbf{h} и \mathbf{k} — соответственно разным и одной и той же.

При конечных температурах в выражении для \tilde{I} спин S заменяется на его среднее значение $S(T)$. Допустим, что $|I_-| < 2S^2 |K_{+-}|$, а I_- и K_{+-} противоположного знака. Тогда при повышении температуры величина $\tilde{I}(T) = I_- + 2K_{+-}S^2(T)$ должна изменить свой знак на противоположный, т. е. должен произойти фазовый переход АФ — ФМ.

Детально такой «негейзенберговский» механизм ФП был первоначально исследован в рамках модели с гейзенберговским и трехспиновым обменом $\sim (S_1 S_2)(S_2 S_3)$ ^{93,94}, а в ¹⁷⁴ — с четырехспиновым обменом. Кроме того, что он позволяет объяснить низкотемпературные ФП, он имеет перед обменной инверсией Киттеля то преимущество, что в его рамках можно описать ФП между сложными структурами, невозможными в модели Гейзенберга (гл. 4, 5).

Наряду с доказательством возможности фазового перехода АФ — ФМ в ^{93,94,174} доказана также возможность фазового перехода из АФ непосредственно в ПМ состояние с ФМ ближним порядком (определение ближнего порядка дано в гл. 2). Как обобщение этого результата, было введено понятие ФП «порядок — чужой беспорядок», применимое не только к магнетикам, но и к другим материалам. Физически его происхождение в негейзенберговских магнетиках можно объяснить следующим образом: при определенных соотношениях между параметрами билинейного и трех- или четырехспинового обмена температура перехода из АФ в ФМ состояние оказывается столь высокой, что дальний ФМ порядок при ней существовать не может и остается лишь ближний ФМ порядок.

Принято считать самоочевидным, что при нагреве изотропный антиферромагнетик переходит в парамагнитное состояние с отрицательной ПМ температурой Кюри Θ , а ферромагнетик — в состояние с положительной Θ . Согласно (2.2') знак $-\Theta$ тот же, что у бинарных корреляторов спинов соседних атомов, описывающих ближний магнитный порядок. Поэтому ее отрицательность означает, что после разрушения в кристалле дальнего АФ порядка в нем остается ближний АФ порядок, положительность Θ означает, что ближний порядок ферромагнитен. Аналогично, и в других случаях, когда речь идет о фазовых переходах «порядок — беспорядок», подразумевается, что выше точки перехода ближний порядок того же типа, что и дальний, ниже ее («свой беспорядок»; гл. 2).

Существование фазовых переходов «порядок — чужой беспорядок» заставляет пересмотреть это мнение. Например, если такой переход происходит в изотропном антиферромагнетике, его ПМ температура Кюри может быть не отрицательна, а положительна *); если же в ферромагнетике — то отрицательна. В общем случае ФП «порядок — чужой беспорядок» характеризуются несовпадением векторов дальнего и ближнего порядков (см. (2.1)) ниже и выше точки перехода соответственно. Оно не всегда приводит к аномалии в знаке Θ , например, в UAs. Такие фазовые

*) Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что этот эффект не имеет ничего общего с положительностью Θ в слоистых АФ с сильным ферромагнитным обменом внутри слоев. Знак Θ в них отражает ближний ФМ порядок внутри слоев. Он того же типа, что был дальний порядок внутри слоев ниже точки Нееля.

переходы обязательно первого рода, в то время как ФП «порядок — свой беспорядок» могут быть как первого, так и второго рода.

Вопрос о характере ближнего порядка выше точки исчезновения дальнего порядка весьма существен, так как многие свойства кристаллов определяются не дальним, а именно ближним порядком. Один пример уже приводился: парамагнитная восприимчивость сильных магнетиков. К числу таких свойств относятся также электрические и оптические. В частности, от ближнего порядка очень сильно зависит положение края оптического поглощения в магнитных полупроводниках и изоляторах.

П р и б л и ж е н и е б л и ж а й ш и х с о с е д е й

Здесь будет рассмотрен АФ, в котором существенно взаимодействие только между ближайшими соседями. Будет показано, что в нем возможен ФП «порядок — чужой беспорядок», при котором вектор ближнего порядка \mathbf{q}_{SO} выше T_N оказывается равным (0, 0, 0), в то время как вектор дальнего порядка \mathbf{q}_{LO} ниже T_N равнялся $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ (ФП «порядок — соизмеримый беспорядок»). Согласно результатам, приведенным в гл. 4, при учете взаимодействия и между вторыми по дальности соседями вектор \mathbf{q}_{SO} может иметь произвольное значение (ФП «порядок — несоизмеримый беспорядок»). В приближении ближайших соседей будет доказана и возможность метамагнетизма у изотропных антиферромагнетиков.

Ниже считается, что магнетик построен из эквивалентных магнитных атомов со спином S , образующих простую кубическую решетку с постоянной a . Гамильтониан системы выбирается в виде (\mathcal{H} — магнитное поле)

$$H = -\mathcal{H} \sum S_z^2 - \frac{I}{2} \sum (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta}) - \frac{K}{2} \sum_{\Delta' \neq \pm \Delta} (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta}) [(\mathbf{S}_{g+\Delta} \mathbf{S}_{g+\Delta'}) + (\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta+\Delta'})]. \quad (3.2)$$

Трехспиновый член в (3.2), кроме очевидного требования, чтобы все три атома были расположены максимально близко друг к другу, удовлетворяет еще одному, носящему для наших целей принципиальный характер: он, как и гейзенберговский, меняет знак при замене ФМ упорядочения на шахматное антиферромагнитное. Трехспиновые члены типа $(\mathbf{S}_g \mathbf{S}_{g+\Delta}) \times (\mathbf{S}_{g+\Delta} \mathbf{S}_{g+\Delta+\Delta'})$, не обладающие таким свойством, в гамильтониан (3.2) не включены. Ниже будет исследоваться случай, когда в (3.2) гейзенберговский и трехспиновый обмены разного знака, причем $I > 0$ и $K < 0$, и второй интенсивней первого. При таких соотношениях между параметрами энергия АФ состояния $E_{\text{АФ}}$ ниже энергии ФМ состояния $E_{\text{ФМ}}$.

Пользуясь высокотемпературными разложениями, можно определить характер ближнего порядка при высоких температурах. Применяя формулу Кубо (2.2), получаем в пределе классически больших спинов

$$\tilde{\beta}^{-1} \chi \approx \frac{S^2}{3} \left\{ 1 + \frac{\tilde{\beta}}{3} \left(1 - \frac{k}{3} \right) + \tilde{\beta}^2 \left[\frac{5}{54} \left(1 - \frac{k}{3} \right)^2 - \frac{k}{81} + \frac{101 k^2}{19440} \right] \right\}, \quad (3.3)$$

$$\tilde{\beta} = \frac{J}{T}, \quad k = \frac{|K|}{J}, \quad J = z I S^2, \quad \tilde{K} = 2z(z-2) K S^4.$$

Как следует из (3.3), (2.2), если даже при $T = 0$ стабильно АФ состояние, при высоких температурах корреляторы для ближайших соседей могут оказаться положительными, т. е. ближний порядок будет ФМ.

ПМ температура Кюри (2.2') согласно (3.3) равна

$$\Theta = \frac{J}{3} \left(1 - \frac{k}{3} \right). \quad (3.4)$$

Условие, при котором кристалл при $T = 0$ антиферромагнитен, а при высоких температурах его ПМ температура Кюри положительна, имеет вид $1 < k < 3$. Для сравнения отметим, что при четырехспиновом обмене Θ определяется только гейзенберговской частью гамильтониана (2.5) и в аналогичной ситуации с $I_- > 0$, $K_{-+} < 0$ величина Θ всегда положительна.

В принципе переход от АФ дальнего к ФМ ближнему порядку может происходить двумя способами: 1) посредством фазового перехода из АФ в ФМ состояние с последующим переходом в ПМ; 2) посредством прямого фазового перехода АФ — ПМ.

Чтобы доказать принципиальную возможность прямого фазового перехода АФ — ПМ с $\Theta > 0$, достаточно оценить температуру Кюри ФМ состояния и установить, что при определенных соотношениях между параметрами она настолько низка, что свободная энергия АФ состояния $F_{AF}(T_C)$, будучи близка к E_{AF} , существенно ниже свободной энергии ФМ состояния F_{FM} , которая в интервале от $T = 0$ до $T = T_C$ изменяется от E_{FM} до величины $\sim (-T_C)$. Именно так, согласно (3.4), обстоит дело при k , близких к 3. Действительно, если ФМ состояние вообще существовало

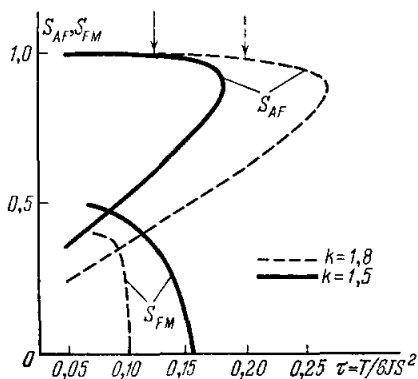


Рис. 3. Температурная зависимость параметров порядка магнетика с трехспиновым обменом⁹³.

бы при таких k , то при $\Theta \rightarrow 0$ его температура Кюри, даже если она и не равна Θ , тоже должна бы была стремиться к нулю. Тем самым $F_{AF}(T_C) \ll \ll F_{FM}$, т. е. при $k \rightarrow 3$ ФМ состояние на самом деле реализоваться не может.

Для тех случаев, когда осуществляется ФП II из ферромагнитного в парамагнитное состояние, из разложения (3.3) методом отношений или аппроксимантов Паде⁹⁵ можно найти критический индекс γ ($\chi \sim (T - T_C)^{-\gamma}$). Оказывается, что трехспиновый обмен увеличивает γ . Например, при $k = 1,2$ значение γ в 2,2 раза выше, чем у гейзенберговского ФМ.

Более детальную информацию о свойствах рассматриваемой системы можно получить при помощи приближения самосогласованного поля, вводя, как в (2.9), дипольное и квадрупольное поля. Общие закономерности можно усмотреть из рис. 3, на котором представлены результаты численных расчетов для случаев $k = 1,5$ (сплошные линии) и $k = 1,8$ (пунктирные линии) при $S = 7/2$. Верхняя из двух линий, соответствующих заданному значению k , изображает температурную зависимость параметра АФ порядка S_{AF} , нижняя — то же самое для параметра ФМ порядка S_{FM} ($\tau = T/zJS^2$). Свободная энергия ФМ упорядочения F_{FM} отрицательна при всех температурах $\tau < \tau_c$, в то время как свободная энергия АФ упорядочения F_{AF} отрицательна лишь на той части кривой $S_{AM}(\tau)$, которая лежит слева от стрелки. Справа от стрелки АФ состояние заведомо неустойчиво (при температуре τ_r , соответствующей стрелке, свободные энергии АФ и ПМ состояний становятся равными друг другу). Когда $k = 1,5$ ($\tau_r = 0,123 < \tau_c$), сначала происходит ФП первого рода АФ — ФМ при $\tau_f = 0,12$, затем при $\tau_c = 0,153$ следует ФП второго рода в ПМ состояние.

Когда же $k = 1,8$ ($\tau_p = 0,198 > \tau_c = 0,1$), область стабильности ФМ состояния отсутствует, и происходит ФП первого рода из АФ непосредственно в ПМ состояние. В интервале между 1,5 и 1,8 лежит значение k_c , соответствующее тройной точке $\tau_t = \tau_c$. Чтобы доказать, что ПМ состояние характеризуется ФМ ближним порядком и при $k > k_c$, когда происходит переход из АФ непосредственно в ПМ состояние, достаточно вычислить ПМ температуру Кюри Θ . Для Θ получается выражение, совпадающее с (3.4), которое положительно при $k < 3$. При $k > 3$ происходит фазовый переход первого рода из АФ в ПМ с антиферромагнитным ближним порядком. Суммируя полученные результаты, можно построить качественную фазовую диаграмму в $k - \tau$ -плоскости (рис. 4).

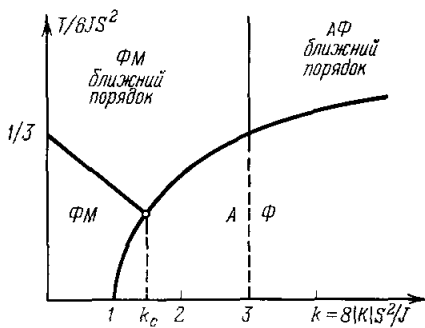


Рис. 4. Качественная фазовая диаграмма магнетика с трехспиновым обменом.

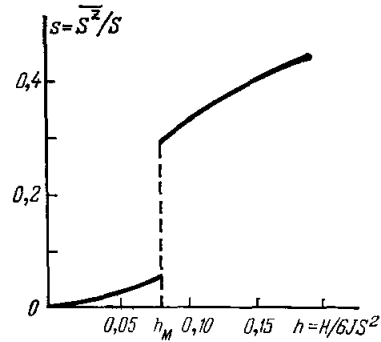


Рис. 5. Намагниченность изотропного метамagnetика с трехспиновым обменом в зависимости от поля.

Материалы, обнаруживающие ФП первого рода АФ дальний — ФМ ближний порядок, обладают еще одним интересным свойством — они являются изотропными метамagnetиками. Об этом свидетельствуют результаты численного расчета для того же значения $k = 1,8$, что и ранее, при температуре $\tau = 0,19$, которая лежит ниже точки перехода (рис. 5). Вплоть до поля $\mathcal{H}_M = 0,082 I z S^2$ намагниченность растет с полем непрерывно за счет уменьшения угла 2φ между моментами подрешеток. В поле же \mathcal{H}_M происходит скачкообразный ФП от двухподрешеточного к одноподрешеточному упорядочению. При этом намагниченность возрастает примерно вчетверо.

В ^{52,43} были получены выражения для восприимчивости χ АФ с четырехспиновым и биквадратичным обменами. Как следует из них, с ростом поля χ должна возрастать и при некотором значении поля должна обратиться в бесконечность. Это означает, что после достижения полем критического значения двухподрешеточная структура скачком превращается в одноподрешеточную, т. е. происходит переход типа метамagnetного. В случае биквадратичного обмена условие этого при $T = 0$ находится из соотношения

$$\chi \sim [6I + 2(2 + 3 \cos \varphi)(2S - 1)^2 K]^{-1}$$

с $I < 0$, $K > 0$; φ — угол между полем и моментом подрешетки. Эти результаты интересны тем, что опровергают общепринятое представление о метамagnetиках как о материалах с очень сильной магнитной анизотропией. Отметим, что если ФМ обнаруживает ФП I в ПМ состояние, то магнитное поле выше точки перехода может вызвать скачок его намагниченности ⁵². Изотропный метамagnetизм получен и в модели с двойным гейзенберговским гамильтонианом, описывающим ян-теллеровские системы ¹⁷⁰.

Примером изотропного метамагнетика может служить EuSe (гл. 4). Его магнитные свойства сложнее, чем получились в упрощенной модели этой главы (существование двух критических полей соответственно с двумя скачками намагниченности при них вместо одного, полученного выше). Однако важен сам по себе факт, что учет негейзенберговского обмена достаточен для объяснения метамагнетизма изотропных магнетиков.

4. КОЛЛИНЕАРНЫЕ МНОГОПОДРЕШЕТОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ. КАСКАДЫ И «ЧЕРТОВЫ ЛЕСТНИЦЫ» ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

а) Каскады фазовых переходов «порядок — порядок» и «порядок — чужой беспорядок» (эксперимент)

Эксперимент показывает, что многие магнетики, имеющие чрезвычайно простую кристаллографическую структуру (типа NaCl или CsCl), обладают в то же время весьма сложными и необычными магнитными свойствами: их магнитные структуры невозможны в рамках модели Гейзенберга, и при изменении температуры

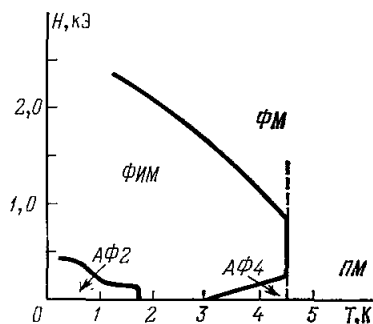


Рис. 6. Фазовая диаграмма EuSe ⁹⁷.

или магнитного поля происходят фазовые переходы или даже целые их каскады между различными соизмеримыми структурами. Такие аномальные свойства обнаруживаются не только у кристаллов с сильной магнитной анизотропией, но и у кристаллов, у которых она чрезвычайно мала. В этом отношении характерен магнитный полупроводник EuSe со структурой NaCl . В нем ионы Eu^{2+} не обладают орбитальным моментом, и поле анизотропии всего лишь 100 Э ⁹⁰

Магнитное упорядочение в EuSe исследовано в ^{96–109} с использованием различных экспериментальных методов, в том числе нейтронографических и ЯМР. Их результаты суммируются фазовой диаграммой (рис. 6): все магнитные структуры, реализующиеся в EuSe , можно представить как совокупность ФМ плоскостей (111), моменты которых параллельны или антипараллельны друг другу.

При $H = 0$ в точке Нееля 4,6 К происходит переход из ПМ в АФ состояние необычной структуры: ФМ плоскости образуют четыре эквивалентные подрешетки, упорядоченные по типу $(++--)$. При охлаждении до 2,8 К это упорядочение скачком переходит в «ферриимантное» (ФИМ) состояние с отличным от нуля, но ненасыщенным магнитным моментом. Предполагается, что это состояние — двухфазное: одна фаза — обычная двухподрешеточная АФ типа MnO , т. е. $(+-)$, другая — намагниченная трехподрешеточная ФИМ $(++-)$. Соотношение между этими фазами 5 : 13. Поэтому результирующий момент на ион Eu^{2+} не 7 μ_B , а всего лишь 1,68 μ_B . Результаты магнитных и дилатометрических исследований ¹⁰³ показывают, что при 1,8 К происходит ФП в полностью АФ состояние, отличное от $(++-)$. Судя по тому, что нейтронографическим данным ⁹⁹ в непосредственной близости к точке перехода (1,9 К) ФИМ состояние $(++-)$ сосуществует с АФ-состоянием $(+-)$, именно такое АФ состояние и должно реализоваться ниже точки перехода. Дополнительное подтверждение того, что ниже 1,8 К АФ упорядочение типа MnO , было получено в ¹⁰⁷: после того как температура понижается ниже 1,8 К,

спектры фарадеевского вращения EuSe приобретают тот же вид, что и у EuTe , имеющего магнитную структуру MnO .

В областях стабильности АФ состояний слабое магнитное поле переводит кристалл сначала в ФИМ, а затем в ФМ состояние. Исследование эффекта Мессбауера⁹⁶ показало, что фазовый переход «порядок — беспорядок» при 4,6 К первого рода, что согласуется с экспериментальными данными по ЯМР¹⁰⁶.

Следует отметить, что фазовая диаграмма (см. рис. 6), возможно, упрощает поведение EuSe в поле. Согласно¹⁰⁸ ниже T_N в поле 4 кЭ температурные производные констант анизотропии обнаруживают аномалии, несовместимые с полным ФМ упорядочением. При 1,3 К намагниченность не достигает насыщения даже при $\mathcal{H} = 19$ кЭ¹⁰⁸. Согласно¹⁰⁶, если поле или температура изменяется циклически, магнитные ФП обнаруживают гистерезис. Между ФИМ и ФМ фазами существует какая-то промежуточная.

В^{110,111} приведены данные из неопубликованной диссертации автора работы¹⁰⁴, не полностью согласующиеся с фазовой диаграммой (см. рис. 6). По следует учитывать, что они получены на образцах с содержанием Sn 1—5%, т. е. по существу на сильно дефектных кристаллах. Между тем известно, что дефекты очень сильно влияют на свойства EuSe . Например, согласно¹¹² они вообще могут привести к исчезновению магнитного полиморфизма в EuSe . Поэтому результаты, приведенные в^{110,111}, не представляются достаточно надежными, когда речь идет о чистом EuSe .

Из сопоставления экспериментальных данных различных авторов, по-видимому, можно заключить о существовании в EuSe ФП «порядок — чужой беспорядок». Действительно, согласно⁹⁶ у EuSe , в отличие от остальных халькогенидов Eu , дальний магнитный порядок исчезает скачком. В ПМ состоянии Θ у EuSe положительна ($\Theta = 9$ К^{90,97}), в то время как у изоморфного ему АФ EuTe она отрицательна. В⁹⁶ было предположено, что положительная Θ в EuSe обусловлена донорными дефектами, в окрестности которых из-за косвенного обмена через электрон донора возникает ФМ упорядочение (локализованные ферроны, существование которых было доказано в¹⁷⁵). Имея в виду такую возможность, приведем дополнительные свидетельства в пользу того, что ФМ ближний порядок в ПМ области обусловлен не дефектами, а есть свойство регулярного кристалла EuSe . Во-первых, спектры эффекта Мессбауера показывают, что выше точки перехода АФ — ПМ появляется ФМ ближний порядок⁹⁶. Если бы он был связан с локализованными ферронами, как это предположено в⁹⁶, он существовал бы и при всех температурах ниже T_N .

Во-вторых, в ПМ области при понижении температуры наблюдается очень сильный красный сдвиг края оптического поглощения E_g , который исчезает ниже T_N (рис. 7, взятый из⁹⁷). Гигантский красный сдвиг E_g типичен для ФМ полупроводников: в них он происходит как выше, так и ниже T_C и обусловлен установлением ФМ порядка, сначала ближнего, а затем и дальнего²³. В то же время в изотропных АФ полупроводниках красный сдвиг отсутствует как выше, так и ниже T_N . Наоборот, они обнаруживают слабый синий сдвиг. В частности, красного сдвига нет в АФ EuTe , в то время как в ФМ EuO и EuS он очень велик. О том, что красный сдвиг в EuSe выше T_N связан с ФМ ближним порядком, свидетельствует также следующий факт: магнитное поле, устанавливающее ФМ порядок, усиливает красный сдвиг (см. рис. 7). Этих данных недостаточно, чтобы установить значение вектора ближнего порядка q_{SO} выше T_N : он не обязательно равен (0, 0, 0), так как и при произвольных q_{SO} все равно на корреляционной длине существует какая-то степень локального ФМ порядка. Однако факт исчезновения красного сдвига ниже T_N можно объяснить, по-видимому, только отличием вектора дальнего порядка q_{LO}

от q_{SO} , т. е. ФП «порядок — чужой беспорядок». Было бы желательно решить этот вопрос нейтронографическими исследованиями.

Коллинеарная четырехподрешеточная АФ структура, по-видимому, реализуется и в другом изотропном магнетике — твердом ^3He , имеющем объемноцентрированную кубическую ячейку. Результаты исследования ядерного АФ резонанса 113 согласуются с АФ упорядочением, представляющим собой ФМ плоскости (111), моменты которых расположены в последовательности $(++--)$, хотя эти данные не исключают еще более экзотиче-

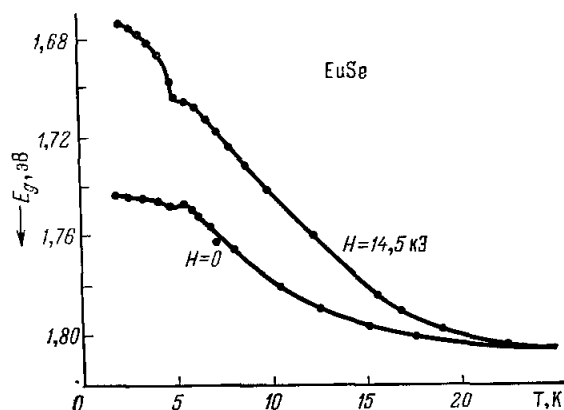


Рис. 7. Температурная зависимость края оптического поглощения E_g у EuSe ⁹⁷.

тических структур. При $T_N = 0,002$ К происходит фазовый переход первого рода из АФ в ПМ состояние. Гелий обнаруживает и фазовые переходы в магнитном поле, природа которых еще пока не выяснена ^{114,115}.

Многоподрешеточные коллинеарные структуры наблюдаются и в некоторых металлах. Например, в CeBi со структурой NaCl ниже 25,2 К устанавливается двухподрешеточная АФ структура типа $(+ -)$ с ФМ (001) слоями, которая при 12,5 К скачком переходит в четырехподрешеточную $(++--)$ ¹¹⁶.

Особенно интересен АФ UAs, изоструктурный CeBi , T_N которого равна 123,5 К. При 63,5 К он тоже обнаруживает переход от высокотемпературного двухподрешеточного к низкотемпературному четырехподрешеточному АФ упорядочению ¹¹⁷⁻¹¹⁹. Главное же, что UAs — это первый материал, в котором однозначно установлено существование ФП «порядок — чужой беспорядок». Действительно, при приближении к T_N со стороны высоких температур сначала резко возрастает интенсивность диффузного рассеяния нейтронов, соответствующего вектору ближнего порядка $q_{SO} = (2\pi/a)(0; 0; 0,7)$. Но ниже T_N такое модулированное состояние не реализуется, а происходит скачкообразный переход к АФ упорядочению с вектором дальнего порядка $q_{LO} = (2\pi/a)(0; 0; 1)$, что очевидно из рис. 8, на котором представлена температурная зависимость интенсивности рассеяния нейтронов при указанных выше значениях q_{SO} и q_{LO} ¹²⁰. Согласно ^{163,164} Θ у UAs положительна, точно так же как у АФ UP и USb , в которых ниже T_N реализуется только двухподрешеточная структура. Однако очень большое различие в значениях Θ , полученных в этих двух работах, заставляет заключить, что положительность Θ хотя бы частично обусловлена дефектами в кристалле. Она могла бы быть также вызвана резкой анизотропией обменного взаимодействия, из-за которой обмен между атомами в плоскостях $(0,0,1)$ ферромагнитен ¹⁶⁵. Во всяком случае, из-за не слишком большой разницы между q_{SO} и q_{LO} маловероятно, чтобы в UAs знак Θ был связан с ФП «порядок — чужой беспорядок».

Самыми сложными свойствами из материалов такого типа обладает CeSb, изоморфный CeBi. Из многочисленных исследований, посвященных этому материалу, укажем самые последние, нейтронографические. В ¹²¹ было обнаружено, что ниже $T_N = 16,2$ К существуют три магнитные структуры. Значительно больше структур было обнаружено в ¹²². Все структуры построены из четырех блоков ФМ плоскостей, спин которых параллелен [001] и ПМ плоскостей, не обладающих спином (их точная магнитная структура неизвестна): $F_+ \equiv (++)$, $D_+ \equiv (+0-)$ и F_- , D_- ,

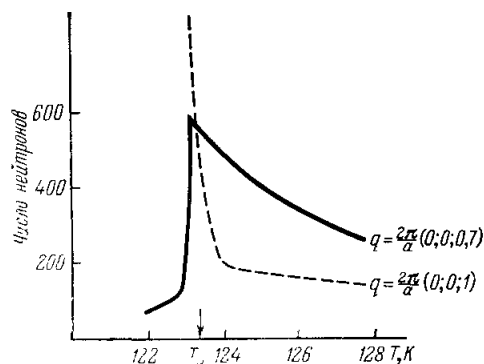


Рис. 8. Интенсивность рассеяния нейтронов в UAs в зависимости от температуры ¹²⁰.

моменты в которых направлены противоположно F_+ , D_+ . Число плоскостей N в элементарной ячейке меняется без определенного закона: [16,1 — 15,9 К] — D_- с $N = 3$; [15,9 — 15,3 К] — $F_+D_-F_-D_+$ с $N = 13$; [13,7 — 11,3 К] — $F_+D_-F_-$ с $N = 7$; [13,7 — 11,0 К] — $F_+D_-F_-F_+F_-D_+F_+F_-$ с $N = 18$; [11,0 — 8,9 К] — $F_+F_-F_+D_-F_-$ с $N = 11$. Ниже 8,9 К, по крайней мере до 2,2 К, реализуется та же структура F_+F_- с $N = 4$, что и в остальных материалах, рассматривавшихся в этой главе. Таким образом, в CeSb, как и в EuSe, наблюдается целый каскад фазовых переходов между соизмеримыми структурами.

Фазовый переход при T_N и все остальные первого рода с сильным гистерезисом. Включение магнитного поля переводит ПМ плоскости в намагниченное состояние. Согласно ¹²³ по мере роста поля сначала происходит переход в ФИМ состояние типа $(++-)$, а при еще более сильных полях (~ 40 кЭ) — в ФМ состояние (согласно ¹²¹ в слабых полях возможно еще ФИМ состояние типа $(++--+-)$). Частично упорядоченные слои в поле имеются даже при $T > T_N$, но этот эффект сильно анизотропен ¹²³. Высказывались мнения, что вблизи T_N в достаточно сильных полях существует тройная точка, но нейтронные исследования ¹²⁴ ее не обнаружили.

б) Теория «нормальных каскадов» фазовых переходов

По-видимому, впервые попытка объяснить специфику магнитного упорядочения в EuSe была предпринята в ^{110,111}. Там считалось, что внутри плоскостей (111) между спинами существует сильная ФМ связь. Связь же между отдельными плоскостями слабая, так как интеграл обмена I_1 атома с его ближайшим соседом из ближайшей плоскости почти равен по величине (и противоположен по знаку) интегралу I_2 атома с его ближайшим соседом из второй по дальности плоскости. Поэтому межплоскостная связь определяется диполь-дипольным взаимодействием, которое в очень узкой окрестности значений $I_2 \approx -I_1$ стабилизирует структуры типа АФ 2 $(+-)$, ФИМ $(++-)$ и АФ 4 $(++--)$. Однако она не обеспечивает ФП I между ними и в ПМ-состоянии ¹¹⁰. Чтобы получить ФП I, в ¹¹¹

было учтено, что при изменении типа упорядочения меняется расстояние между ФМ слоями: в конфигурации $(++)$ оно меньше, чем в $(+-)$. Реально рассчитана только намагниченность подрешеток σ как функция T для структуры типа $(++--)$ с использованием приближения самосогласованного поля. Из-за деформируемости решетки в выражении для самосогласованного поля, кроме члена $\sim \sigma$, появляется еще член $\sim \sigma^3$, как при четырехспиновом взаимодействии (см. (2.8)). Однако, как видно из (1.5), зависимость интеграла обмена от расстояния между атомами приводит еще к биквадратичным и трехспиновым членам, т. е. в ¹¹¹ фактически произведена неоправданная замена средних типа $\langle (S_1 S_2)^2 \rangle$ на $\langle (S_1^2) \rangle \langle (S_2^2) \rangle$. При использованных в ¹¹¹ параметрах получить ФП I «порядок — беспорядок» не удалось.

Ниже описана модель, которая позволяет воспроизвести фазовые переходы, наблюдавшиеся в EuSe^{94,125}. Считается, что магнетик с $S \gg 1$ можно разбить на плоскости, внутри которых обмен между атомами ФМ, и что достаточно учета лишь гейзенберговского обмена между ближайшими соседями (его интеграл P имеет нормальную величину). Аномально мал лишь интеграл гейзенберговского обмена I между ближайшими соседями из соседних плоскостей, поэтому нужно учитывать еще гейзенберговский обмен между атомами из вторых по дальности плоскостей (его интеграл V) и трехспиновый обмен, когда два спина — ближайшие соседи из одной и той же плоскости, а третий принадлежит соседней плоскости (его интеграл K). Наконец, вводится биквадратичный обмен между ближайшими соседями из соседних плоскостей, обеспечивающий стабильность коллинеарных структур. Полный гамильтониан модели есть

$$H = -I \sum (S_{gn} S_{g+1, n}) - P \sum (S_{gn} S_{gn+\delta}) - V \sum (S_{gn} S_{g+2, n}) - \\ - R \sum (S_{gn} S_{g+1, n})^2 - K \sum [(S_{gn} S_{gn+\delta}) (S_{gn+\delta} S_{g+1, n}) + \\ + (S_{g+1, n} S_{g+1, n+\delta}) (S_{g+1, n+\delta} S_{gn})], \quad (4.1)$$

где g — номер плоскости, n — номер атома в плоскости g ; δ нумерует z_l ближайших к атому (g, n) соседей из той же плоскости.

Различные коллинеарные структуры, которые только и допустимы в этой модели, отличаются ориентацией моментов ФМ плоскостей. Параметры (4.1) подбираются так, чтобы наиболее термодинамически выгодны были следующие структуры: две гейзенберговские ФМ и АФ 2 и две негейзенберговские ФИМ и АФ 4. Для этой цели в (4.1) выбираются следующие знаки обменных интегралов: $I > 0$, $R > 0$, $V < 0$, $K < 0$. Такая модель несколько проще, чем реальный EuSe, в котором ФМ плоскости существуют по геометрическим причинам.

В зависимости от величины параметров $k \equiv 2z_l |K| S^2/I$ и $v \equiv |V|/I$ при $T = 0$ может оказаться энергетически наиболее выгодной любая из структур АФ 2, АФ 4 или ФМ. В частности, АФ 2 состояние основное при $k > 2v + 1$. ФИМ состояние не может быть основным: при $k \neq 2v + 1$ его энергия превышает энергию по крайней мере одного из остальных состояний (при $k = 2v + 1$ энергии АФ 2, АФ 4 и ФИМ состояний совпадают).

Фазовые переходы между структурами, как и в гл. 3, обусловлены температурной зависимостью эффективного интеграла обмена между ближайшими соседями \tilde{I} , учитывающего как билинейный, так и трехспиновый обмен; при подъеме температуры меняется соотношение между \tilde{I} (τ) и V и даже знак \tilde{I} (τ) ($\tau = T/I$).

Расчеты производятся в приближении самосогласованного поля совершенно аналогично тому, как это было сделано в гл. 2, 3. Их резуль-

таты таковы: рассматриваемая система может обнаруживать целый каскад ФП I. Так, для $p \equiv \bar{P}_{z1}/I = 0,5$, $r \equiv RS^2/I = 0,5$, $v = 0,5$, $k = 2,1$ получается следующая последовательность ФП первого рода, соответствующая EuSe (см. рис. 7): при $\tau = 0,216$ переход АФ 2 — ФИМ, при $\tau = 0,378$ переход ФИМ — АФ 4, при $\tau = 0,43$ переход в ЛМ состояние. Первые два перехода представляют собой переходы типа «порядок — порядок» и происходят по механизму, подробно описанному в гл. 3. Покажем, что переход АФ 4 — ПМ — это переход типа «порядок — чужой беспорядок». Для определения характера ближнего порядка здесь необходимо вычислить только корреляторы типа $\langle S_{0n} S_{gn} \rangle$, так как корреляторы в ФМ плоскости заведомо положительны (следует напомнить, что модель несколько упрощена по сравнению с изотропным кристаллом EuSe). При помощи (4.1) с учетом определения вектора ближнего порядка q_{so} , данного после формулы (2.2), для него получается выражение $q_{so} = (Q, 0, 0)$, где $Q = 0$ при $1 - (k/3) > 4v$ или

$$Q = \arccos \frac{1 - (k/3)}{4v} \quad (4.2)$$

при противоположном знаке этого неравенства. Ниже $T_N q_{10} = (\pi/2, 0, 0)$, т. е. векторы дальнего и ближнего порядков соответственно ниже и выше точки перехода отличны друг от друга и, вообще говоря, друг с другом несоизмеримы. Таким образом, модель (4.1) позволяет воспроизвести не только весь каскад ФП «порядок — порядок» в EuSe, но еще и правильно описывает характер ФП «порядок — беспорядок». Напомним, что аналогичная, но еще более простая модель гл. 3 позволила объяснить качественно метамagnetизм изотропного EuSe, т. е. учет гейзенберговского обмена дает возможность объяснить практически все аномальные свойства EuSe.

При других значениях параметров v , p , r , k можно получить и другой каскад ФП. Так, для $v = 0,1$, $p = 0,5$, $r = 0,4$, $k = 1,3$ получаем следующую цепочку ФП первого рода: АФ 2 — ФИМ при $\tau = 0,201$, ФИМ — АФ 4 при $\tau = 0,205$, АФ 4 — ФМ при $\tau = 0,2055$. При $\tau = 0,35$ происходит ФП второго рода в ПМ состояние. Заметим также, что аналогичные каскады ФП можно получить и для анизотропных кристаллов, если в гамильтониане (4.1) вместо биквадратичных членов ввести анизотропные типа $(S_{gn}^z)^2$ и т. д. Можно выбрать параметры так, что ФИМ фаза будет вообще нестабильна и будут происходить только фазовые переходы АФ 2 — АФ 4, как в UAs или CeBi.

Далее, вместо трехспинового обмена в гамильтониане (4.1) можно учесть четырехспиновый обмен, который качественно приводит к тем же результатам, что и трехспиновый, но применим также для описания свойств магнетиков с $S = 1/2$. Именно такой подход был использован в ¹²⁶: исходя из гамильтониана с гейзенберговским и четырехспиновым обмнами, оказалось возможным доказать стабильность состояния АФ 4 и скачкообразность его перехода в ПМ состояние. Аналогичный результат (ФП I АФ — ПМ) был получен ранее в ⁵².

в) Теория «чертовых лестниц» фазовых переходов

Изложенная выше модель вполне адекватна при описании каскада фазовых переходов, если их число не слишком велико («нормальные каскады»). Однако большое число экспериментально обнаруженных ФП в CeSb, заставляющее подозревать, что при увеличении разрешения их число возрастает еще более, навело авторов ^{127, 128} на мысль, что в CeSb, возможно, реализуется «чертова лестница» ФП.

Термин «чертова лестница» взят из теории разрывных величин (фракталов)¹²⁹. Там рассматривается дисконтинуум Кантора, получаемый следующим образом. На первом этапе из отрезка $[0, 1]$ изымается центральная треть $[1/3, 2/3]$. Из двух оставшихся отрезков изымается в свою очередь центральная треть ($[1/9, 2/9]$ из $[0, 1/3]$ и $[7/9, 8/9]$ из $[2/3, 1]$), и такой

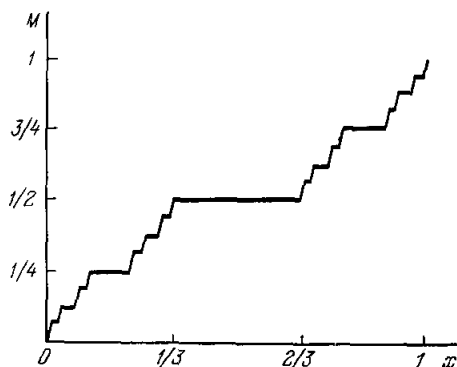


Рис. 9.

процесс продолжается до бесконечности. Чертова лестница описывает величину $M(x)$, представляющую собой массу, сосредоточенную в интервале $[0, x]$, при условии, что на участках, изъятых из интервала $[0, 1]$, массы нет (они представляют собой горизонтальные участки ступенек). Характерной особенностью чертовой лестницы является чередование ступенек самых разнообразных длин — от $1/3$ до исчезающе малых, причем по мере роста длины ступенек меняются немонотонным, на первый взгляд даже хаотическим образом (рис. 9).

Понятие чертовой лестницы ФП было впервые введено в¹³⁰ при рассмотрении ФП в одномерной модели Френкеля — Конторовой, происходящих при $T = 0$, при изменении давления. Хотя при чертовой лестнице ФП скачки параметра порядка могут быть настолько малыми, что ФП происходит практически как непрерывный, в отличие от ФП II, здесь должен быть гистерезис. Вопрос о стабильности чертовой лестницы ФП относительно термических и квантовых флуктуаций остается пока открытым. В отличие от¹³⁰, в^{127,128} не дано последовательного доказательства существования чертовых лестниц в магнетиках, а только приведены соображения и результаты численных расчетов, подтверждающих эту гипотезу. В основе рассмотрения лежит гамильтониан Изинга с взаимодействием между первыми и вторыми по дальности соседями; расчет проводится в приближении самосогласованного поля. Считается¹²⁸, что магнетик состоит из ФМ слоев атомов со спином $1/2$, и учитывается обмен между ближайшими и вторыми по дальности ФМ слоями, как и в обсужденной выше изотропной модели для EuSe, причем $I_1 > 0$, $I_2 < 0$. Если допустить, что магнитная структура вблизи критической точки T_c представляется синусоидальной волной с волновым вектором $q = (2\pi/a) \times \times (0, 0, q)$, то ниже T_c должна реализовываться структура с таким q_c , чтобы ПМ восприимчивость $\chi(q)$ первой разошлась при $q = q_c$ при приближении к T_c со стороны высоких температур, т. е.

$$2\pi q_c = \arccos \left(-\frac{I_1}{4I_2} \right). \quad (4.3)$$

С другой стороны, при $T = 0$ известно точное состояние системы. При $-2I_2 > I_1$ это АФ 4, соответствующее $q_0 = 1/4$. Встает вопрос, как ведет себя $q(T)$. Для его выяснения кристалл представляется как совокупность периодически повторяющихся групп из N слоев, в каждом из которых средний спин имеет свое значение. Как именно распределены спины в этих слоях, определяется итерационной процедурой, исходной для которой является либо синусоидальная структура, либо самосогласованное решение при соседней температуре. Свободная энергия $F(N)$ при данном N минимальна, когда достигнуто самосогласование. Для каждой

температуры определяется то значение N , при котором полученная указанным выше образом $F(N)$ минимальна.

На рис. 10 показана полученная таким образом зависимость $q(T)$ при $-I_2/I_1 = 0,6$. Более 95 % фазовой диаграммы занято простыми соизмеримыми значениями $q = 1/4, 1/5$ и $1/6$. Однако и другие волновые векторы стабильны, хотя и в крайне узких интервалах температуры ΔT : $q = 2/9$ и $q = 3/14$ стабильны в $\Delta T = 0,0004T_C$, $q = (3/16)$ — в $\Delta T = 0,03T_C$. Важно, что некоторые рациональные значения q нестабильны ни при каких температурах. Это характерно для чертовой лестницы, но не согласуется с непрерывным изменением $q(T)$. Обращает на себя внимание немонотонность $q(T)$. Аналогичный подход в геометрии, соответствующий CeSb при $S = 5/2$, как у Ce, при определенных значениях параметров позволяет получить период $N = 4, 11, 8, 7$ и 3 в той же последовательности, в какой они наблюдались в CeSb¹²⁷. Но кроме этих значений получен еще ряд стабильных значений N , хотя и в чрезвычайно узких интервалах.

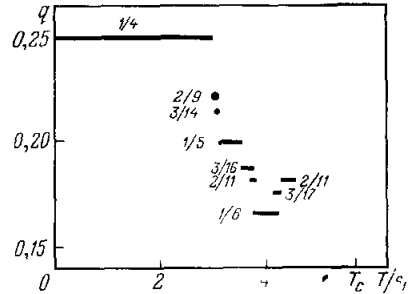


Рис. 10. Зависимость вектора структуры изинговского магнетика от температуры¹²⁸.

Чтобы понять природу соизмеримых фаз при достаточно высоких температурах, в¹²⁸ построен функционал Гинзбурга — Ландау F_{GL} для частного случая, когда q близок к $1/4$. Считается, что параметр порядка зависит от координаты по закону $S_{\pm 1/4}(z) = A \exp\{\pm \Phi(z)\}$, так что минимизировать F_{GL} следует по фазе $\Phi(z)$. Уравнение Лагранжа для $\Phi(z)$ есть не что иное, как хорошо известное уравнение sine-Gordon. Его решение солитонного типа описывает доменную стенку, разделяющую две почти соизмеримые фазы. При понижении температуры достигается такое ее значение, что рождение солитонов понижает свободную энергию системы. В терминах солитонов соизмеримые фазы с малым интервалом существования ΔT можно интерпретировать как фазы, в которых солитоны образуют сверхрешетку. Например, фаза с $q = 4/17$ образована включением одной доменной стенки через каждые четыре периода структуры с $q = 1/4$.

Возникает вопрос, в какой мере результаты теории^{127,128} связаны с использованием модели Изинга. В рамках обычной модели Гейзенберга должна отсутствовать не только чертова лестница фазовых переходов, но и вообще ФП «порядок — порядок». Действительно, из условия минимума энергии гейзенберговского магнетика с теми же значениями I_1 и I_2 , как и в (4.3), следует, что при $T = 0$ в нем должна реализоваться геликоидальная структура с вектором q , совпадающим с q_C (4.3). С другой стороны, соображения, приведшие к выражению для q_C вблизи T_C для изинговского магнетика, в равной степени применимы и к гейзенберговскому магнетику. Таким образом, при понижении температуры период геликоидальной структуры в гейзенберговском магнетике не меняется.

Положение может оказаться существенно иным в случае сильного негейзенберговского обмена. В частности, если $1/4$ магнитном гамильтониане доминируют биквадратичные члены, обеспечивающие коллинеарность структуры, то можно ожидать, что результаты^{127,128} применимы и для изотропной системы. Однако, если биквадратичные члены сравнимы с остальными, ситуация нуждается в дополнительном исследовании.

Следует отметить, что сам по себе численный расчет в приближении молекулярного поля еще не гарантирует реальности чертовой лестницы

даже в модели Изинга. Вполне возможно, что разность свободных энергий для последовательных фаз окажется меньше точности этого приближения, и поэтому нельзя сделать однозначного вывода, существует ли между ними ФП на самом деле. В ¹³¹ в рамках той же модели, что и в ¹²⁸, получены результаты, не подтверждающие существования чертовой лестницы ФП. Там тоже использовано приближение самосогласованного поля, но в другом варианте: свободная энергия считается суммой билинейной функции намагниченности подрешеток и функции, квадратичной по намагниченности каждой из них. Из анализа этого выражения получается, что взаимодействие между солитонами не обязательно отталкивательное, в противоположность тому, что было получено в ¹²⁸. Это обстоятельство превращает чертову лестницу ФП в последовательность четко определенных ФП I. Однако обычно подобные выражения для свободной энергии используют лишь в окрестности T_C , и использование их вдали от T_C , как это сделано в ¹³¹, требует обоснования.

Численный расчет $q(T)$ в аналогичной модели был проведен также в ¹³² методом Монте-Карло. Там получилось, что $q(T)$ при $I_2/I_1 = -0,6$ резко меняется в интервале $0,8 - 0,9T_C$, но точность расчета не позволила установить, реализуется ли чертова лестница. Те же авторы провели аналитическое рассмотрение проблемы в ¹³³ методом низкотемпературных разложений с целью обоснования магнитной структуры эрбия.

5. НЕКОЛЛИНЕАРНЫЙ АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ СИММЕТРИИ

а) Эксперимент

В этой главе в основном пойдет речь о неколлинеарном антиферромагнитном (НКАФ) упорядочении, когда моменты M_1 и M_2 двух эквивалентных подрешеток антиферромагнетика направлены не противоположно друг другу, а под некоторым углом $2\varphi \neq \pi$. В результате система обладает спонтанным моментом $M = M_1 + M_2$, направленным перпендикулярно вектору антиферромагнетизма $L = M_1 - M_2$ (рис. 11). Такое упорядочение было обнаружено первоначально в изолирующих кристаллах $MnCO_3$, $CoCO_3$, NiF_2 , $\alpha-Fe_2O_3$ и др. (см. ^{176,26}). Как было показано в ¹³⁴, неколлинеарность является следствием

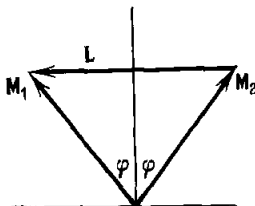


Рис. 11. Неколлинеарная антиферромагнитная структура.

специальной симметрии этих кристаллов, допускающей в их термодинамическом потенциале инварианты типа $L_i M_j$ или членов более высокого порядка по L , но линейных по M . Эти инварианты релятивистского происхождения, чем и обусловлена малость моментов перечисленных выше кристаллов. Кристаллы высокой симметрии, например, в которых все магнитные узлы принадлежат одной и той же решетке Браве или магнитная элементарная ячейка получается n -кратным повторением химической элементарной ячейки ($n \geq 2$), в рамках теории Дзялошинского ¹³⁴ должны были бы быть коллинеарными антиферромагнетиками.

Однако при экспериментальном исследовании магнитного упорядочения в проводящих материалах возникло мнение, что в них тоже возможен неколлинеарный антиферромагнетизм (НКАФ), причем условия его возникновения не связывались с симметрией кристалла. Впервые эта идея была высказана в ¹³⁵ еще до работ ¹³⁴ при исследовании магнитных свойств полупроводникового соединения $LaMnO_3$, легированного Ca, Sr или

с избытком кислорода. Нелегированное соединение вело себя как АФ с точкой Нееля $T_N \gg 100$ К, но по мере роста степени легирования у него появлялся магнитный момент, который сначала был существенно меньше момента насыщения. Одновременно в спектрах рассеяния нейтронов при 4,2 К, кроме рефлексов, соответствующих АФ упорядочению, появлялись рефлексy, соответствующие ФМ упорядочению.

Авторы ¹³⁵ не настаивали на том, что это непременно обусловлено НКФ упорядочением, поскольку часть их результатов (поведение рефлексов в магнитном поле; см. ниже) не согласовывалась с такой гипотезой. В качестве альтернативы они предложили существование смеси ФМ и АФ фаз. Это предположение согласовывалось с экспериментом, но авторы не видели причин для двухфазного состояния однородных кристаллов. Сейчас ясно, что такая ситуация возможна в сильно легированных магнитных полупроводниках ²³. В литературе работу ¹³⁵ принято считать доказательством существования НКФ в легированном LaMnO_3 . Хотя такая точка зрения ошибочна, эта ошибка в известном смысле оказалась полезной, стимулировав построение теорий НКФ упорядочения, отличных от ¹³⁴, и экспериментальные исследования других магнитных проводников в поисках НКФ упорядочения в них.

В настоящее время накопилось достаточно большое количество экспериментальных данных по магнитным материалам, свидетельствующих о существовании в них НКФ упорядочения, если даже оно в рамках теории ¹³⁴ и невозможно. Наиболее последовательно доказано существование НКФ упорядочения в интерметаллическом соединении GdMg ¹³⁶. Этот материал имеет чрезвычайно простую кристаллографическую структуру типа CsCl , и анализ его магнитных свойств упрощается благодаря тому факту, что ионы Gd^{3+} , из которых он построен, не имеют орбитального момента. Поэтому его магнитная анизотропия мала. Интерес к GdMg возник при исследовании его самопроизвольной намагниченности ¹³⁷: он упорядочивается при 110 К, но намагниченность на атом Gd при 4,2 К равна всего лишь $4,54 \mu_B$, т. е. существенно меньше момента иона Gd^{3+} , равного $7 \mu_B$. Во внешнем магнитном поле момент возрастал, но не достигал насыщения даже при 150 кЭ. Поскольку Gd сильно поглощает тепловые нейтроны, в ¹³⁶ исследовались спектры отражения горячих нейтронов с $\lambda \approx 0,5 \text{ \AA}$.

При 130 К наблюдается только когерентное ядерное рассеяние, соответствующее структуре CsCl . При 12 К эти линии усиливаются и одновременно появляются новые рефлексy ($h, k, 1/2$). Это совместимо с существованием ФМ и АФ вкладов в рассеяние с моментами на атом Gd соответственно $\mu_{\text{FM}} = 4,9 \pm 0,3 \mu_B$ и $\mu_{\text{AF}} = 5,1 \pm 0,3 \mu_B$. Направление АФ компонент перпендикулярно вектору $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$. Что же касается направления векторов \mathbf{M} и \mathbf{L} , полученные значения μ_{AF} и μ_{FM} свидетельствуют об их взаимной перпендикулярности в любой однофазной системе: в противном случае момент на атом Gd был бы больше, чем у свободного Gd^{3+} . Иначе говоря, если система однофазна, упорядочение должно быть НКФ.

Однако остается еще одна возможность, на которую в аналогичной ситуации было обращено внимание еще в ¹³⁵: суперпозиция АФ и ФМ рефлексов может быть обусловлена некогерентной смесью АФ и ФМ фаз. В ¹³⁵ был предложен и способ, как отличить однофазную систему от двухфазной по поведению рефлексов в слабом поле $\vec{\mathcal{H}}$, параллельном вектору рассеяния нейтронов \mathbf{k} . Интенсивности ФМ и АФ рассеяний соответственно пропорциональны $[1 - (\mathbf{kM})^2 k^{-2} M^{-2}]$ и $[1 - (\mathbf{kL})^2 k^{-2} L^{-2}]$. В случае двух фаз поле $\vec{\mathcal{H}}$, меньшее поля опрокидывания подрешеток антиферро-

магнетика, влияет только на вектор \mathbf{M} , ослабляя ФМ рассеяние. АФ рассеяние же должно остаться неизменным. При однофазном упорядочении векторы \mathbf{M} и \mathbf{L} связаны друг с другом, и потому изменение ФМ рассеяния влечет за собой и изменение АФ рассеяния.

Как видно из рис. 12, в LaMnO_3 поле 4,5 кЭ резко понижает интенсивность ФМ рефлексов, практически не влияя на АФ ¹³⁶. Отсюда очевидна двухфазность этого материала. На рис. 13 представлена зависимость

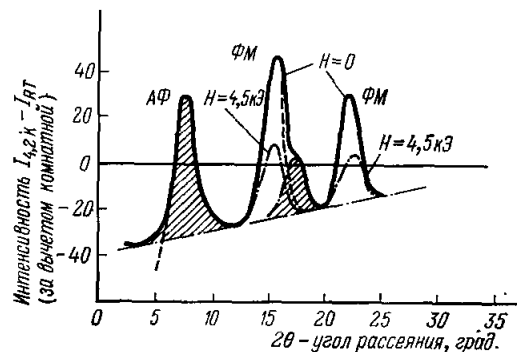


Рис. 12. Зависимость интенсивности рассеяния нейтронов в LaMnO_3 с 18% Mn^{4+} от угла при 4,2 К. Однородный по рентгену LaMnO_3 ; 72% ФМ, 28% АФ.

Заштрихованные — АФ пики, незаштрихованные — ФМ пики, штрих-пунктир — спектр в поле 4,5 кЭ ¹³⁶.

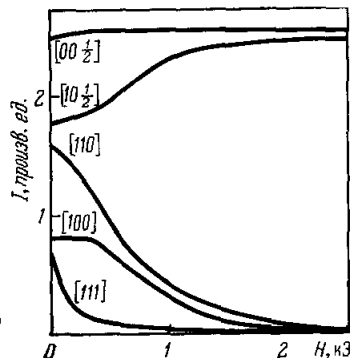


Рис. 13. Зависимость интенсивности рассеяния нейтронов в GdMg от магнитного поля ¹³⁶.

интенсивности различных рефлексов в GdMg от поля, когда оно направлено вдоль вектора рассеяния. ФМ рефлекс $[111]$ исчезает уже в полях ~ 400 Э. Это объясняется тем, что $[111]$ — ось легкого намагничивания и в поле растет домен с $\mathbf{M} \parallel \mathbf{k}$ за счет остальных семи. Интенсивность рефлекса $[100]$ падает только в результате переориентации вектора магнетизма, происходящей по достижении полем \mathcal{H} поля анизотропии \mathcal{H}_A , которое согласно рис. 12 равно 2 кЭ. Что же касается АФ рефлексов, то рефлекс $[1, 0, 1/2]$ усиливается в поле, выходя на насыщение при \mathcal{H}_A , как и должно быть в том случае, когда поворот вектора \mathbf{M} влечет за собой поворот перпендикулярного ему вектора \mathbf{L} . Тот факт, что интенсивность линии $[0, 0, 1/2]$ не зависит от \mathcal{H} , есть следствие перпендикулярности \mathbf{L} этому направлению при $\mathcal{H} = 0$.

Значение момента НКАФ состояния здесь гораздо больше, чем в тех материалах, где НКАФ вызвано релятивистскими взаимодействиями. С ростом температуры угол между моментами подрешеток уменьшается, и при 85 К происходит фазовый переход из НКАФ в ФМ состояние.

По-видимому, НКАФ упорядочение осуществляется и в TbMg , имеющем ту же структуру CsCl ^{137, 138}. Однако его магнитные свойства согласно ^{137, 138} гораздо сложнее, чем у GdMg , так как ионы Tb^{3+} имеют орбитальный момент. В частности, намагниченность в поле при 4,2 К обнаруживает гистерезис, величина намагниченности зависит от того, производится ли охлаждение в поле или без него ¹³⁸. Нейтронографические исследования обнаруживают сосуществование АФ и ФМ рефлексов с $\mu_{\text{FM}} = 4,5 \mu_B$ и $\mu_{\text{AF}} = 5,1 \mu_B$, одновременно исчезающих при 81 К ¹³⁸. Однако провести исследования их поведения в поле, подобные описанным выше, не удастся из-за большого поля анизотропии.

Имеются также убедительные доказательства в пользу того, что НКАФ структура реализуется в сплаве ФМ FePd_3 с АФ FePt_3 ¹³⁹. Эти сплавы имеют структуру Cu_3Au с Pd и Pt , хаотически распределенными

по узлам Си. При некоторых композициях сплавов, например $\text{FePd}_{1.6}\text{Pt}_{1.4}$, наблюдается суперпозиция ФМ и АФ рефлексов в спектрах рассеяния нейтронов. ФМ рефлексы появляются ниже 270 К, и μ_{FM} растет до 140 К, где достигает $1,7\mu_{\text{B}}$, а при дальнейшем понижении температуры до 4,2 К падает до $1,2\mu_{\text{B}}$ (рис. 14). При 140 К одновременно появляются АФ рефлексы $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 1/2, 1)$ и $(3/2, 1/2, 0)$ с относительными интенсивностями, соответствующими АФ упорядочению в чистом FePt_3 (моменты Fe в слоях (110) параллельны друг другу, суммарные моменты соседних слоев антипараллельны друг другу). При 4,2 К $\mu_{\text{AF}} = 2,7\mu_{\text{B}}$. Так как из всех атомов спин отличен от нуля только у Fe и он не может превышать $3\mu_{\text{B}}$, приведенные выше значения μ_{AF} и μ_{FM} означают, что в однофазном состоянии векторы \mathbf{M} и \mathbf{L} ортогональны друг другу. Во многом сходные с ¹³⁹ результаты получены в ¹⁴⁰ при нейтронографическом исследовании сплавов ФМ MnSb с АФ CrSb и ФМ CrTe с АФ CrSb .

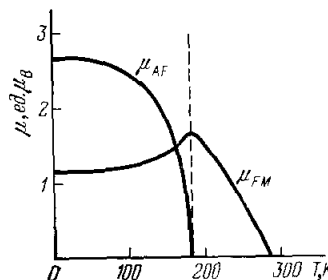


Рис. 14. Температурная зависимость ФМ и АФ составляющих момента атома Fe: μ_{FM} и μ_{AF} в $\text{FePd}_{1.6}\text{Pt}_{1.4}$ ¹³⁹.

Эти результаты, полученные на сплавах ФМ и АФ металлов, с точки зрения современных представлений кажутся неожиданными: скорее можно было бы ожидать у этих сплавов свойств спиновых стекол. Можно было бы предположить также, что эти сплавы являются микромагнетиками, т. е. что в них из-за пространственных флуктуаций распределения атомов Pd и Pt (или Mn и Cr) образуются преимущественно ФМ и преимущественно АФ области. Что это не так в случае $\text{FePd}_{1.6}\text{Pt}_{1.4}$, следует из того факта, что при 140 К от ФМ рефлексов отщепляются АФ рефлексы, в результате чего интенсивность первых падает при дальнейшем понижении температуры. Это можно объяснить только тем, что при 140 К происходит фазовый переход из ФМ в НКАФ состояние, сопровождающийся разворотом моментов подрешеток относительно друг друга. Если бы кристалл состоял из отдельных ФМ и АФ областей, его намагниченность монотонно возрастала бы при понижении температуры. Впрочем, вполне вероятно, что при некоторых соотношениях между концентрациями Pt и Pd и методах обработки сплавов они вели бы себя как спиновые стекла.

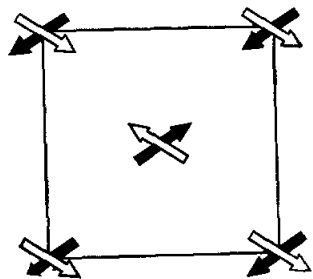


Рис. 15. Магнитная структура FeGe_2 ^{141, 142}.

Еще более сложная неколлинеарная АФ структура, не двухподрешеточная, а четырехподрешеточная, с равным нулю суммарным моментом наблюдалась в FeGe_2 с тетрагональной решеткой и $T_N = 286$ К^{141, 142}. В этих работах исследовались не только нейтронографические, но и мессбауэровские спектры, что позволило определить направления моментов с высокой точностью. Магнитная структура FeGe_2 может быть описана как построенная из АФ плоскостей (001) с векторами антиферромагнетизма, лежащими в этих плоскостях. Угол между этими векторами в соседних плоскостях при 243 К составляет 71° (рис. 15) (эта структура тоже может быть представлена рис. 10, с той только разницей, что вместо моментов \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 двух подрешеток на ней должны фигурировать векторы антиферромагнетизма соседних плоскостей).

Интересно отметить сходство структуры FeGe_2 с одной из структур, предложенной для изолятора UO_2 с решеткой флюорита¹⁴³. Она тоже

состоит из четырех подрешеток с неколлинеарными моментами, сумма которых равна нулю. В UO_2 моменты лежат внутри ФМ плоскостей (001). Атомы внутри каждой такой плоскости разбиваются на две подрешетки, моменты которых направлены под углом друг к другу (т. е. каждая такая плоскость — НКАФ). Моменты соседних плоскостей направлены противоположно друг другу. Однако результаты нейтронографических исследований недостаточно однозначны, чтобы отвергнуть альтернативный вариант — коллинеарную АФ структуру, при наличии доменов приводящую к тем же спектрам ¹⁴³, ¹⁴⁴. Возможно, исследование эффекта Мессбауера в UO_2 могло бы решить этот вопрос.

б) Т е о р и я

Исходя из допущения, что в LaMnO_3 действительно обнаружен НКАФ ¹³⁵, Де Жен ¹⁴⁵ предпринял попытку в рамках $s-d$ -модели построить теорию НКАФ вырожденных АФ полупроводников. Он исходил из того, что введение в гейзенберговский АФ носителей тока вызывает тенденцию к установлению в нем ФМ порядка. В рамках теории косвенного обмена РККИ нельзя получить НКАФ, так как электроны проводимости лишь изменяют коэффициенты гамильтониана Гейзенберга, не меняя его формы. Этот же гамильтониан вообще не допускает двухподрешеточного НКАФ. Поэтому Де Жен рассмотрел случай, когда ширина W энергетической зоны носителей тока (в данном случае дырок) при всех спиновых конфигурациях в кристалле мала по сравнению с энергией $s-d$ -обмена AS . В такой ситуации теория РККИ заведомо несправедлива, так как фермиевская энергия носителей E_F здесь мала, а не велика по сравнению с AS . Чтобы описать энергию носителей при $W \ll AS$, Де Жен постулировал, что эффективный интеграл перехода $B(\varphi)$ дырки с атома на атом зависит от угла 2φ между их спинами как $B \cos \varphi$, где B — истинный интеграл перехода. Последнее выражение есть просто энергия двух эквивалентных атомов, между которыми движется электрон («двойной обмен») при $|B| \ll AS$ и спине атомов $S \rightarrow \infty$ ¹⁴⁶. С учетом того, что АФ упорядочение в LaMnO_3 слоистое, та часть энергии кристалла, которая зависит от угла между подрешетками 2φ , записывается в виде

$$E(\varphi) = -NIS^2 \cos 2\varphi - 2|B|n \cos \varphi, \quad (5.1)$$

где N и n — соответственно концентрации магнитных атомов и носителей тока, I — интеграл обмена между ближайшими друг к другу магнитными атомами из соседних слоев. Всем носителям в (5.1) по условию $n \ll N$ приписана наименьшая энергия. Минимизация (5.1) по φ приводит к выводу, что НКАФ структура должна осуществляться при сколь угодно малых n . Момент должен линейно расти с n до достижения при $n = n_R$ ФМ упорядочения.

Более корректное рассмотрение этого вопроса о квантовомеханическом описании d -спинов ^{147,148} показало, что НКАФ упорядочение становится энергетически выгоднее коллинеарного АФ, лишь начиная с некоторого предельного значения n_L . Если магнитные атомы образуют простую кубическую решетку и АФ упорядочение шахматного типа, для n_L получается следующее выражение:

$$\frac{n_L}{N} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^4 \left[2 \left|\frac{I}{B}\right| (2S+1)^{3/2}\right] \quad (5.2)$$

и аналогичный результат должен быть справедлив для слоистого АФ. Хотя, согласно (5.2), при заданной $T_N \sim IS^2$ граничная концентрация n_L убывает с ростом спина как $S^{-3/2}$, при реалистических значениях парамет-

ров она может составлять $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Это как раз типичные концентрации носителей для вырожденных полупроводников, и из (5.2) следует, что на самом деле легирование АФ полупроводника не обязательно должно привести к появлению в нем НКАФ упорядочения. Согласно ^{147,148}, если оно вообще осуществляется, зависимость момента $M = S \cos \varphi$ от n , вообще говоря, нелинейна.

В ¹⁴⁵ была предпринята попытка обобщить рассмотрение на конечные температуры, но к этим результатам даже при $S \rightarrow \infty$ следует подходить с большой осторожностью, так как выражение для энергии носителей, фигурирующее в (5.1), при $T \neq 0$ перестает быть справедливым ²³.

Энергетическая выгодность НКАФ упорядочения по сравнению с АФ и ФМ в некотором интервале концентраций носителей может быть доказана и для противоположного случая вырожденных полупроводников с широкими энергетическими зонами $W \gg AS$ ¹⁴⁸. Из-за относительной малости n неравенство $E_F \gg AS$ здесь тоже не выполняется. По этой причине косвенный обмен между локализованными d-моментами не может быть описан при помощи гамильтониана Гейзенберга (этот результат был повторен затем в ¹⁴⁹, где рассмотрена также и температурная зависимость НКАФ). Стремление электронов проводимости установить ФМ упорядочение в данном случае обусловлено тем, что из-за s — d-обмена к энергии электрона со спином σ добавляется энергия $AS\sigma \cos \varphi$, т. е. происходит спонтанное зеемановское расщепление зоны проводимости, и дно низшей подзоны понижается тем более чем больше момент кристалла.

Из условия минимума энергии системы получается, что при $W \gg AS$ намагниченность кристалла в НКАФ состоянии может быть найдена из равенства нулю эффективного интеграла обмена \tilde{J} , учитывающего как прямой АФ обмен, так и косвенный ФМ обмен через электроны проводимости ¹⁴⁸. Решение существует при $AS < E_F(n_L)$, начиная с пороговой концентрации n_L :

$$\frac{n_L}{N} = \left[32 \frac{(3\pi^2)^{2/3} |I|}{m^* a^2 A^2} \right]^3 \equiv \frac{32 |I| E_F(n_L)}{A^2}. \quad (5.3)$$

где m^* — эффективная масса электрона. Со стороны больших концентраций предельное значение n_R при $E_F(n_R) < AS$ дается выражением

$$\frac{n_L}{n_R} = \frac{3AS}{4E_F(n_L)}, \quad E_F(n) = \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{2m^*}. \quad (5.4)$$

Согласно (5.4) интервал концентраций $[n_L, n_R]$, в котором НКАФ упорядочение энергетически выгоднее АФ и ФМ, тем больше, чем меньше $E_F(n_L)/AS$, т. е. чем сильнее косвенный обмен отличается от гейзенберговского.

Однако результаты ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ еще не гарантируют стабильности НКАФ структур. В дальнейшем было доказано ¹⁵⁰, что при $W \gg AS > E_F$ магнанные частоты при НКАФ упорядочении положительны только в интервале концентраций $n_L < n < 4n_L$. Вне его частоты коротковолновых магнов — мнимые. Поскольку в типичных условиях ($AS \sim 0,5 \text{ эВ}$, $E_F \gg 0,01 \text{ эВ}$) концентрация n_R (5.4) может на 1—2 порядка превышать n_L , рассчитывать на стабильность НКАФ упорядочения можно только в гораздо более узком интервале концентраций, чем это следовало бы из (5.3), (5.4). Но и положительность магнанных частот еще не влечет за собой автоматическую стабильность НКАФ упорядочения: оно может быть неустойчиво относительно флуктуаций электронной плотности, т. е. перехода кристалла из пространственно однородного в пространственно неоднородное состояние. Причина такого перехода состоит в том, что локальное

увеличение электронной плотности поднимает локальную намагниченность в области флуктуации, что в свою очередь понижает дно электронной зоны проводимости и вызывает тенденцию к росту флуктуации. Этому препятствует прирост фермиевской и электростатической энергий в неоднородном состоянии. Условия стабильности однородного НКАФ состояния относительно малых флуктуаций плотности указаны в ²³.

Однако типична ситуация, когда однородное состояние вырожденных АФ полупроводников, даже если оно стабильно относительно малых флуктуаций плотности, нестабильно относительно больших. В результате неоднородный кристалл разбивается на чередующиеся друг с другом ФМ и АФ области и носители тока всего кристалла оказываются сосредоточенными в первых из них. При меньших концентрациях носителей ФМ области представляют собой сферы радиуса $\sim 20-50 \text{ \AA}$ внутри АФ матрицы, не соприкасающиеся между собой. Носители тока заперты внутри этих капель, и поэтому кристалл находится в изолирующем состоянии. Кристалл может быть переведен в однородное состояние магнитным полем, делающим его весь ферромагнитным, или подъемом температуры, делающим его весь парамагнитным. В этом случае исчезает причина для локализации электронов в изолированных друг от друга областях и кристалл становится проводящим. С ростом n ФМ области растут и, когда они начинают соприкасаться друг с другом, кристалл становится проводящим при всех температурах ^{151,152,23}.

Описанное выше неоднородное АФ — ФМ состояние кристалла как раз соответствует тому, что наблюдалось в LaMnO_3 ¹³⁶. Это подтверждается анализом измеренной в ¹⁵³ проводимости образцов с концентрацией легирующей примеси в том интервале, где наблюдалась суперпозиция АФ и ФМ рефлексов. Образец с 10% Sr, т. е. отношением концентраций Mn^{4+} и $\text{Mn}^{3+} \sim 0,1$, при 300 К действительно имеет проводимость, как у вырожденного полупроводника. Однако при понижении температуры она экспоненциально падает и уже в районе 100 К, когда появляется магнитное упорядочение, она меньше $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, т. е. как у невырожденного полупроводника. Следовательно, при $T \rightarrow 0$ здесь заведомо $n \ll n_L$. Таким образом, теория ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ явно неприменима. Если же допустить смесь АФ и ФМ фаз, то, судя по данным ¹³⁶, ФМ часть образца с таким содержанием Mn^{4+} составляет меньшую часть кристалла и его переход в изолирующее состояние согласуется с теорией ^{151, 152}. С ней согласуется и тот факт, что образец с 20% Mn^{4+} , большая часть которого ФМ, согласно ¹⁵³ ведет себя как вырожденный полупроводник и при низких температурах.

Некоторыми авторами (например, ¹⁴⁹) высказывалось мнение, что НКАФ упорядочение реализуется в вырожденном АФ полупроводнике EuTe , который согласно ^{154,155} обнаруживает ненасыщенный ФМ. О том, что на самом деле этот материал находится в смешанном ФМ — АМ состоянии, свидетельствует поведение проводимости тех образцов, в которых наблюдался ненасыщенный ФМ. Так, у одного из них при понижении температуры от 77 до 4 К проводимость падает на два порядка, однако поле 84 кЭ, переводящее кристалл в однородное ФМ состояние, ее восстанавливает ¹⁵⁴. Еще более резко влияют температура и поле на проводимость легированного EuSe , также находящегося в двухфазном ФМ — АФ состоянии ¹¹².

В отличие от вырожденных полупроводников, переход однородных металлов в неоднородное ФМ — АФ состояние невозможен из-за больших значений фермиевской энергии и энергии кулоновского взаимодействия, которая в металлах, в противоположность полупроводникам, не ослабляется за счет диэлектрической проницаемости среды. Поэтому даже в тех случаях, когда не удастся провести столь всеобъемлющие эксперименталь-

ные исследования, как в ¹³⁶, можно с весьма высокой степенью вероятности заключить, что суперпозиция АФ и ФМ нейтронографических рефлексов свидетельствует об однофазном промежуточном АФ — ФМ состоянии металла, если он кристаллографически однороден. Однако нельзя заранее утверждать, что вектор магнетизма всегда перпендикулярен вектору антиферромагнетизма. В принципе мыслимы и структуры, в которых $\mathbf{M} \parallel \mathbf{L}$, а в сильно анизотропных кристаллах, по-видимому, возможны и другие варианты.

Существенную информацию о свойствах НКАФ упорядочения можно получить при помощи модельного подхода, используя простейшие негейзенберговские гамильтонианы — (2.4) или (2.5) ^{52,43}. Впоследствии аналогичные результаты были получены рядом других авторов, например ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Очень близкий подход использован и в ¹⁵⁹, где предпринята также попытка связать феноменологические коэффициенты в свободной энергии со свойствами коллективизированных электронов. В ¹⁴² методика работ ^{52,43} обобщена на случай четырехподрешеточного упорядочения в FeGe_2 .

Наиболее проста ситуация в случае четырехспинового гамильтониана ⁵². Считая решетку простой кубической и упорядочение шахматного типа, получаем из (2.5), кроме условия экстремальности энергии коллинеарных структур $\sin \varphi = 0$, еще и условие экстремальности энергии НКАФ структуры $E_{\text{НКАФ}}$ (в обозначениях (3.1)):

$$\cos 2\varphi = -\frac{I_- + 2S^2 K_{+-}}{2S^2 K_{--}}. \quad (5.5)$$

Чтобы энергия $E_{\text{НКАФ}}$ была минимальна, необходимо выполнение неравенства $K_{--} < 0$. Для выяснения вопроса об устойчивости НКАФ состояния найден его магнетонный спектр. При малых квазиимпульсах магнетонный спектр того же типа, что в ФМ, а вблизи точки $\Pi = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ того же типа, что в АФ. При достаточно сильной ФМ связи между атомами одной и той же подрешетки магнетонные частоты оказываются положительными.

Температурная зависимость магнитного упорядочения исследована в приближении самосогласованного поля. В этом приближении спин в (5.5) следует заменить на его среднее значение $S(T)$. Так как знаменатель (5.5) с ростом температуры убывает, при определенной температуре НКАФ упорядочение в результате фазового перехода второго рода переходит в ФМ или АФ состояние. Может оказаться, однако, что с ростом T будет нарушено условие стабильности НКАФ состояния, сформулированное в ⁵². Тогда должен происходить фазовый переход первого рода в одно из коллинеарных или ПМ состояние. Если величины I_- и K_{+-} различных знаков, причем $|I_-| < 2S^2 |K_{+-}|$, возможен целый каскад ФП. С повышением T величина $I_- + 2S^2(T) K_{+-}$ меняет знак. В некотором интервале T условие (5.5) существования НКАФ структуры становится выполненным, а при дальнейшем повышении T она снова заменяется коллинеарной структурой типа, противоположного низкотемпературной (т. е. каскады ФП: ФМ — НКАФ — АФ — ПМ или АФ — НКАФ — ФМ — ПМ).

В случае гамильтониана с биквадратичным обменом (2.4), кроме перечисленных выше, имеется еще возможность непрерывного фазового перехода из НКАФ в статистическое квадрупольное ортогональное состояние (см. гл. 2). В приведенных выше экспериментах пока наблюдались лишь непрерывные переходы из НКАФ в коллинеарные состояния.

В ^{52,42} рассчитана восприимчивость χ в НКАФ состоянии. Она сильно зависит от поля, уменьшаясь с его ростом. Начальная восприимчивость при 2φ , стремящемся к π , расходится как $\cos^{-2} \varphi$.

Следует подчеркнуть существенное отличие рассмотренных здесь механизмов НКАФ упорядочения в изотропном кристалле от механизма Дзялошинского, связанного с магнитной анизотропией. Согласно¹³⁴ достаточно сколь угодно малой добавки нужной симметрии к гейзенберговскому гамильтониану, чтобы у кристалла появился спонтанный момент. В рассматриваемом же случае эффект носит пороговый характер: для появления у кристалла момента необходимо, чтобы негейзенберговский обмен имел достаточно большую амплитуду. В моделях с косвенным обменом через носители тока это проявлялось через наличие граничной концентрации n_L ^{147, 148}. В модели с четырехспиновым обменом условие $\cos 2\varphi \leq 1$ накладывает ограничения на наименьшее возможное значение величины $|K_{--}|$ в (5.5), и точно такова же ситуация с биквадратичным обменом.

Научно-производственное объединение «Квант»,
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. Н. Лекции к квантовой статистике. — Киев, 1949.
2. Dirac P. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1929, v. 126, p. 714.
3. Joseph R. — Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 523.
4. Allan G., Betts D. — Proc. Roy. Soc., 1967, v. 91, p. 341.
5. Schrödinger E. — Proc. Roy. Irish Acad. Ser. A, 1941, v. 48, p. 39.
6. McMahon A., Guyes R. — Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 1105.
7. Hetherington J., Willard F. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1442.
8. Roger M. — J. de Phys., 1978, t. 39, p. C1 128.
9. Roger M., Delrien J., Landesman A. — Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 62, p. 449.
10. Herring C. — In: Magnetism/Ed. G. Rado, H. Suhl. — N.Y., 1966. — V. IIB p. 181.
11. Dacre P., McWeeney R. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1970, v. 317, p. 435.
12. Matsen F., Klein D., Foyt D. — J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 75, p. 1866.
13. Block R. — Physica, 1973, v. 70, p. 397.
14. Popović-Božić M. — Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1974, v. 65, p. 305.
15. Anderson P. — Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 2.
16. Anderson P. — Sol. State Phys., 1965, v. 14, p. 99.
17. Harris E., Owen J. — Phys. Rev. Lett., 1963, v. 11, p. 9.
18. Huang N., Orbach L. — Ibid., 1964, v. 12, p. 275.
19. Kittel C. — Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 335.
20. Glück P., Wohlmann-Entin O. — Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1972, v. 52, p. 323.
21. Elliott R., Thorpe M. — J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 802.
22. Copland G., Levy P. — Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 1, p. 3043.
23. Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
24. Frazer B., Shirane G., Cox D., Olsen C. — Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 1448.
25. Черныков В. И. и др. — ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 854.
26. Вонсовский С. В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971.
27. Ruderman M., Kittel C. — Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 99.
28. Yosida K. — Ibid., 1957, v. 106, p. 893.
29. Kasuya T. — Prog. Theor. Phys., 1956, v. 16, p. 45.
30. Vertogen G., Caspers W. — Zs. Phys., 1966, Bd. 198, S. 37.
31. Bowen S. — Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 726.
32. Vertogen G. — Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1968, v. 25, p. 729.
33. Дзялошинский И. Е. — ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 336.
34. Elliott R., Wedgewood F. — Proc. Phys. Soc., 1953, v. 81, p. 846; 1964, v. 84, p. 63.
35. Breseman R., Baylin M. — Phys. Rev., 1967, v. 154, p. 471.
36. Нагаев Э. Л. — ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 1377.
37. Zener C. — Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 403.
38. Anderson P., Hasegawa H. — Ibid., 1955, v. 100, p. 675.
39. Lander L., Lam D. — Ibid. Ser. B, 1976, v. 14, p. 4084.
40. Blume M., Hsien J. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1249.
41. Suzuki M. — Prog. Theor. Phys., 1969, v. 42, p. 1086.

42. Матвеев В. М.— ЖЭТФ, 1973, т. 63, с. 1626.
43. Матвеев В. М.— ФТТ, 1974, т. 15, с. 1635.
44. Liu L., Joseph R.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 1378.
45. Thorpe M., Blume M.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1961.
46. Lines M., Jones E.— Ibid. Ser. A, 1966, v. 141, p. 525.
47. Munro R.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 2611.
48. Rodbell D., Jacobs J., Owen J., Harris E.— Phys. Rev. Lett., 1963, v. 11, p. 10.
49. Chen H., Levy P.— Ibid., 1971, v. 27, p. 1383.
50. Nauciel-Bloch M., Sarma G., Castets A.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 4603.
51. Chen H., Levy P.— Ibid., 1973, v. 7, p. 4267.
52. Матвеев В. М., Нагаев Э. Л.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 492.
53. Brown H.— Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 115.
54. Brown H.— Ibid., 1975, v. 11, p. 4725.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1 — М.: Наука, 1976.
56. Sivardiere J., Blume M.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1126.
57. Sivardiere J., Berker A., Wortis M.— Ibid., 1973, v. 7, p. 343.
58. Ray D., Sivardiere J.— Ibid., 1978, v. 18, p. 1401.
59. Takahashi K., Tanaka M.— J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 46, p. 1428.
60. Biegala L.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1976, v. 75, p. 333.
61. Adler J., Oitmaa J., Stewart A.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 2911.
62. Mickas R.— Ibid., p. 3307.
63. Shadda G.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1978, v. 85, p. 777.
64. Chakraborty K.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 1499.
65. Shadda G.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1978, v. 90, p. K145.
66. Adler J., Oitmaa J.— J. Phys. Ser. C, 1979, v. 12, p. 575.
67. Brown H.— Ibid., 1972, v. 5, p. 316.
68. Windsor C.— Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 236.
69. Joseph R.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 138, p. 1441.
70. Chen H., Levy P.— Ibid. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4284.
71. Chen R., Chen H., Hsue C.— Physica Ser. A, 1978, v. 93, p. 56.
72. Levy P., Chen H.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1385.
73. Levy F.— Phys. kondens. Mater., 1969, Bd. 10, S. 85.
74. Rice O.— J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 1535.
75. Rodbell D., Bean C.— J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 1037.
76. Bean C., Rodbell D.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 104.
77. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е.— Письма ЖЭТФ, 1975, т. 21, с. 360.
78. Бразовский С. А., Дзялошинский И. Е., Кухаренко Б. Г.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 2257.
79. Bak P., Krinsky S., Mukamel D.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 52.
80. Mukamel D., Krinsky S.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 5065, 5078.
81. Bloch D., Manry R., Vetter C., Yelon W.— Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 49, p. 354.
82. Konstantinovič J., Babič B.— Sol. State Comm., 1976, v. 18, p. 701.
83. Bloch D. et al.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 963.
84. Hastings J., Corliss L.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1995.
85. Дзялошинский И. Е., Манько В. И.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1352.
86. Дзялошинский И. Е., Кухаренко Б. Г.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 2290.
87. Faber Jr. J., Lander G., Cooper B.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1770.
88. Faber Hr. J., Lander G.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 1151.
89. Blume M.— Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 517.
90. Метфессель Э., Маттис Д.— Магнитные полупроводники.— М., Мир, 1972.
91. Никитин С. А., Ким Д., Чистяков О. Д.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1610.
92. Yosida K., Miwa H.— J. Appl. Phys., 1962, v. 32, p. 58.
93. Нагаев Э. Л., Коваленко А. А.— Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 540.
94. Нагаев Э. Л., Коваленко А. А.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 907.
95. Стенли Г. Фазовые переходы в критические явления.— М.: Мир, 1972.
96. Petrich Y., Kasuya T.— Sol. State Comm., 1970, v. 8, p. 1625.
97. Wachter P.— CRC Crit. Rev. Sol. State Comm., 1971, v. 9, p. 2219.
98. Streit P., Wachter P.— Phys. kond. Mater., 1970, Bd. 11, S. 231.
99. Fischer P., Hälg W., Schwob P., Vogt O., von Warthburg W.— Phys. kondens. Mater., 1969, Bd. 9, S. 249.

100. Schwob P., Vogt O.—Phys. Lett., 1966, v. 22, p. 374.
101. Busch G., Wachter P.—Phys. kondens. Mater., 1966, Bd. 5, S. 232.
102. Sclar N.—J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 1534.
103. Griessen R., Landolt M., Ott H.—Sol. State Comm., 1971, v. 9, p. 2219.
104. Bykovetz N.—Ibid., 1976, v. 18, p. 143.
105. Komaru T., Hihara T., Koi Y.—J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, p. 1391.
106. Kuzunia C., Kneer G.—Phys. Lett. Ser. A, 1968, v. 27, p. 664.
107. Schoenes J., Wachter P.—Ibid., 1977, v. 61, p. 68.
108. Everett G., Jones R.—Phys. Rev. Ser. B, 1971, v. 4, p. 1561.
109. Kwon T., Everett G.—В кн. Труды Международной конференции по магнетизму.—М.: Наука, 1974.—Т. 8, с. 520.
110. De Moura M., Callen H.—Physica, 1977, v. 86—88B, p. 132.
111. Callen H., de Moura M.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 4124.
112. Shapira Y., Foner S., Oliveira N. Jr., Reed T.—Ibid., 1974, v. 10, p. 4765.
113. Osheroff D., Cross M., Fischer D.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 792.
114. Kummer R., Mueller R., Adams E.—J. Low. Temp. Phys., 1977, v. 27, p. 319.
115. Prewitt T., Goodkind J.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 1699.
116. Cable J., Koehler W.—AIP Conf. Proc., 1972, v. 5, p. 1381.
117. Leciejewicz J., Murasik A., Troc R.—Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1968, v. 30, p. 157.
118. Leciejewicz J., Murasik A., Palewsky T.—Ibid., 1971, v. 46, p. K67.
119. Lander G., Mueller M., Reddy J.—Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 6, p. 1880.
120. Sinha S., Lander G., Shapiro S., Vogt O.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 1028.
121. Rossat-Mignod J., Burlet P., Villain J., Bartholin H., Wang Tchong-Si, Florence D., Vogt O.—Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 440.
122. Fischer P., Lebech B., Meier G., Rainford B., Vogt O.—J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 345.
123. Meier G., Fischer P., Hälg W., Lebech B., Rainford B., Vogt O.—Ibid., 1978, v. 11, p. 1173.
124. Lebech B., Clausen K., Vogt O.—Ibid., 1980, v. 13, p. 1725.
125. Нагаев Э. Л., Коваленко А. А.—Изв. АН СССР. Сер. физ., 1980, т. 7, с. 1417.
126. Roger M., Delrien J., Hetherington J.—Phys. Rev. Lett., 1980, v. 45, p. 137.
127. Boehm von J., Bak Per — Ibid., 1979, v. 42, p. 122.
128. Bak Per, Boehm von J.—Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 21, p. 5297.
129. Mandelbrot B.—Fractals. Form. Chance and Dimension.—San Francisco, 1977.
130. Aubry S.—In: Solitons and Condensed Matter Physics/Ed. A. Bishop, T. Schneider.—Berlin, 1978.—P. 264.
131. Villain J., Gordon M.—J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 3117.
132. Selke W., Fisher M.—Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 257.
133. Fisher M., Selke W.—J. Magnet. and Magnet. Mater., 1980, v. 15—18, p. 403.
134. Дзялошинский И. Е.—ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1547; т. 33, с. 1454.
135. Wollan E., Koehler W.—Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 545.
136. Morin P., Pierre J., Schmidt D., Givord D.—Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 65, p. 156.
137. Aleonard R., Morin P., Pierre J., Schmidt D.—Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 599.
138. Schäfer W., Will G., Buschow K.—J. Magnet. and Magnet. Mater., 1977, v. 4, p. 28.
139. Kouvel J., Forsyth J.—J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 1359.
140. Takei W., Cox D., Shirane G.—Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 2008; J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 973.
141. Forsyth J., Jonson C., Brown P.—Phil. Mag., 1964, v. 10, p. 713.
142. Сачков И. Н., Кренцис Р. П., Гельд П. В.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 1819; 1979, т. 21, с. 607.
143. Frazer B., Shirane G., Cox D., Olsen C.—Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 1448.

144. Faber J. Jr., Lander G., Cooper B.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1770.
145. De Gennes P.— Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 141.
146. Anderson P., Hasegawa H.— Ibid., 1955, v. 100, p. 675.
147. Нагаев Э. Л.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 1274.
148. Нагаев Э. Л.— ФТТ, 1972, т. 14, с. 773.
149. Umebara M., Kasuya T.— J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 13.
150. Кашин В. А., Нагаев Э. Л., Пищалко В. Д.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1091.
151. Нагаев Э. Л.— Письма ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 558.
152. Кашин В. А., Нагаев Э. Л.— ЖЭТФ, 1974, т. 66, с. 2105.
153. Volger J.— Physica, 1954, v. 20, p. 49.
154. Oliveira N. Jr., Foner S., Shapira Y., Reed T.— Phys. Rev. Ser. B, 1972, v. 5, p. 2634, 2647.
155. Vitins J., Wachter P.— Sol. State Comm., 1973, v. 13, p. 1273.
156. Iwashita T., Uryu N.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 3090.
157. Girardeau M., Porović-Božić M.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 2471.
158. Munro R., Girardeau M.— J. Magnet. and Magnet Mater., 1976, v. 2, p. 319.
159. Moriya T., Usami R.— Sol. State Comm., 1977, v. 23, p. 935.
160. Hastings R., Corliss L., Kunnmann W., Thomas R., Begum R., Bak P.— Phys. Rev. Ser. B, 1980, v. 22, p. 1327.
161. Mukamel D., Wallas D.— J. Phys. Ser. C, 1979, v. 13, p. L851.
162. Ott A., Kjems J., Hulliger F.— Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 1378.
163. Schoenes J.— Phys. Rept., 1980, v. 66, p. 187.
164. Vogt O.— Physica. Ser. B, 1980, v. 102, p. 206.
165. Rossat-Mignod J., Burlet P., Ouezal S., Volt O.— Ibid., p. 237.
166. Барьяхтар В. Г., Ганн В. В., Яблонский Д. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 1744.
167. Gehring G., Gehring K.— Rept. Prog. Phys., 1975, v. 38, p. 1.
168. Roth L.— Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 306.
169. Покровский В. Л., Уймин Г. В.— ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 859.
170. Кугель К. И., Хомский Д. И.— Письма ЖЭТФ, 1976, т. 23, с. 264.
171. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 1429.
172. Кугель К. И., Хомский Д. И.— ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 987.
173. Khomskii D., Kugel R.— Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1977, v. 79, p. 441.
174. Нагаев Е., Коваленко А.— Sol. State Comm., 1981, v. 38, p. 1121.
175. Нагаев Э. Л.— ЖЭТФ, 1968, т. 54, с. 228.
176. Боровик-Романов А. С.— В кн. Антиферромагнетизм и ферриты.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.