

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

538.915

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ 4f-ОБОЛОЧЕК
И МАГНЕТИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ****Ю. П. Ирхин**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Классификация магнетиков по их электронному строению	321
2. Описание f-электронов	323
3. Магнитная анизотропия редких земель	326
Список литературы	332

«Одноэлектронную теорию магнетизма оставляем мотылькам и червям».

(Д. Маттис. Магнетизм)

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНЕТИКОВ ПО ИХ ЭЛЕКТРОННОМУ СТРОЕНИЮ

История интенсивного исследования магнетизма редких земель (РЗ) — элементов с достраиваемыми 4f-оболочками — начинается с середины 50-х годов. В настоящее время хорошо известны и широко применяются на практике такие уникальные свойства РЗ магнетиков, как большая величина атомного магнитного момента и огромная кристаллографическая магнитная анизотропия, что делает их незаменимыми для получения высококоэрцитивных магнитных материалов.

Много усилий было затрачено и на создание теории магнитных свойств РЗ как в микроскопическом, так и в феноменологическом планах. Тем не менее существует один заметный пробел в литературе, заключающийся в отсутствии достаточно ясного физического изложения природы особых магнитных свойств РЗ и их связи с электронным строением 4f-оболочки. Причиной такого положения является сложность математического описания f-электронов — носителей магнетизма в РЗ, в силу чего естественно возникает разрыв с наглядными представлениями при построении физической картины тех или иных эффектов. В настоящей статье делается попытка частичного заполнения указанного пробела и демонстрации возможности простого качественного понимания основных особенностей магнетизма РЗ, несмотря на сложность их количественного описания. Наибольшее внимание при этом уделяется магнитной анизотропии — эффекту, в котором, пожалуй, наиболее ярко отражаются особые свойства 4f-электронов в кристаллах.

Таким образом, основной целью обзора является изложение некоторых основных вопросов теории f-электронных систем в форме, доступной для широкого круга физиков. Автор будет считать свою задачу выполненной, если это облегчит понимание теоретических работ для экспериментаторов, работающих с редкоземельными материалами, и вызовет желание у теоретиков, занимающихся сложными вопросами физики твердого тела, не пренебрегать физической интерпретацией в добавление к математическим результатам своих расчетов.

В отличие от d-переходных периодов, где магнитоупорядоченные кристаллы составляют лишь небольшую часть всех входящих в них элементов, РЗ образуют целый период из 12 магнитных металлов, что дает возможность детально проследить связь их магнитных свойств с количеством электронов в 4f-оболочке при ее последовательном заполнении. В этом отношении РЗ-ряд представляет собой как бы таблицу Менделеева в миниатюре, причем (как мы увидим ниже) внутри него также имеются циклы, вызывающие определенную периодичность наблюдаемых свойств.

Прежде всего полезно отметить, в каком смысле следует понимать само существование внутренних незаполненных 4f-оболочек, поскольку с обычной точки зрения здесь содержится противоречие. Объяснение этого явления не является тривиальным и, по существу, требует выхода за рамки одноэлектронной теории. Согласно последней свободные уровни, расположенные ниже уровня химпотенциала, конечно, должны были бы заполняться за счет перехода на них электронов с более высокой энергией. Суть дела, однако, в том, что эти уровни являются незаполненными только с точки зрения одноэлектронных представлений, в рамках которых энергия данного электрона не зависит от состояния других частиц. Однако такое утверждение, очевидно, не будет справедливым для случая атомоподобных состояний с сильным кулоновским взаимодействием между электронами. Если, например, в каком-то состоянии f^n ($n < 14$) одноэлектронная энергия $\varepsilon(f^n) = n^{-1}E(f^n)$, где $E(f^n)$ — полная энергия f^n -оболочки с учетом кулоновского взаимодействия $n(n-1)Q/2$ (Q — кулоновский интеграл), то при дальнейшем заполнении f-оболочки мы получаем сильное изменение одноэлектронной энергии

$$\varepsilon(f^{n+1}) - \varepsilon(f^n) = (n+1)^{-1}E(f^{n+1}) - n^{-1}E(f^n) = \frac{1}{2}Q.$$

Так как величина $Q \approx 5-10$ эВ, то ясно, что если $\varepsilon(f^n) < \varepsilon_F$, то $\varepsilon(f^{n+1})$ может стать больше энергии Ферми ε_F . Таким образом, хартри-фоковская одноэлектронная энергия f-электронов сильно зависит от конфигурации f-оболочки, а заполнение казалось бы пустых мест в ней соответствует переходу к другой конфигурации с сильно отличающимися одноэлектронными энергиями и функциями. Фактически это означает, что применимость одноэлектронных представлений для f-оболочек весьма ограничена.

Если имеется какое-то взаимодействие, сравнимое с разностью энергий двух конфигураций, то нельзя ограничиваться одноконfigurационным приближением Хартри — Фока и становится необходимым переход к многоэлектронному описанию f-оболочки с учетом нескольких конфигураций.

Уже на первых этапах развития исследований по магнетизму редких земель было выяснено, что по своим свойствам они существенно отличаются от магнетиков группы железа и могут быть выделены в особый класс. Оказалось, что многие РЗ магнетики обладают значительно большей спонтанной намагниченностью (или, что то же самое, большим атомным магнитным моментом), чем все ранее известные магнитные материалы. При этом их наблюдаемый атомный магнитный момент хорошо совпадает с его теоретическим значением для соответствующей конфигурации f^n в свободном атоме (или, точнее, в конфигурации его трехвалентного иона R^{3+} , где R здесь и далее — символ РЗ элемента). Эта простая связь и положила начало быстрому и успешному развитию теории магнетизма РЗ, поскольку она означала, что магнитные 4f-электроны в кристаллах во многом сохраняют свои атомные свойства*). С точки зрения электронного строения именно это обстоятельство выделяет РЗ магнетики в особый класс в отличие от 3d-магнетиков, в которых простое атомное описание d-электронов невозможно из-за их коллективизации при

*) Мы не останавливаемся здесь на некоторых исключениях в 4f-магнетиках, связанных с так называемой промежуточной валентностью, когда состояния f-электронов в кристалле утрачивают свой атомный характер. Промежуточная валентность наблюдается у Се, Тm, Yb и в некоторых случаях у Sm и E Ч

образовании кристаллов, что и приводит к серьезным трудностям в теории магнетизма 3d-металлов. Таким образом, существует два основных типа магнетиков: 3d и 4f (мы не касаемся, конечно, здесь диамагнитных кристаллов). Группа актиноидов (т. е. 5f-магнетики) по современным представлениям является промежуточной между ними.

Еще одним характерным свойством РЗ является то, что они обладают большим орбитальным магнитным моментом, в то время как магнетизм d-магнетиков является почти чисто спиновым. Замораживание орбитальных моментов в последних связано с делокализованным характером d-электронов.

2. ОПИСАНИЕ f-ЭЛЕКТРОНОВ

Возможность атомного описания f-электронов в кристалле снимает принципиальные трудности, связанные с делокализацией. Тем не менее задача остается еще достаточно сложной для теории, если учесть, что f-оболочки являются наиболее сложными в таблице Менделеева. Основная трудность в их описании связана с сильным вырождением f-состояний ($2l + 1 = 7$). Здесь уместно напомнить, что развитие теории атомных спектров РЗ было закончено значительно позднее других разделов атомной спектроскопии. Так, например, в известной монографии Кондона и Шортли «Теория атомных спектров», вышедшей в 1937 г. (в русском издании в 1949 г.) рассмотрены лишь простейшие конфигурации f^n ($n < 3$). Реальные расчеты f-оболочек стали возможны лишь после замечательных работ Рака 1942—1949 гг. (изложение и библиографию см. в²). Методика Рака довольно быстро нашла широкое применение в атомной спектроскопии и в теории ядра, однако к началу 60-х годов еще не использовалась в теории твердого тела*).

Для того, чтобы понять и оценить значение новых методов, предложенных Рака, достаточно взглянуть на выражение для матричных элементов электростатического взаимодействия электронов, находящихся в f-состояниях ($l = 3, -3 \leq m \leq 3, \sigma = \pm 1/2$)

$$I(m_1\sigma_1, m_2\sigma_2; m'_1\sigma'_1, m'_2\sigma'_2) = \int \psi_{m_1\sigma_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{m_2\sigma_2}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_{m'_1\sigma'_1}(\mathbf{r}_1) \times \psi_{m'_2\sigma'_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1)$$

При расчетах необходимо перебирать все проекции орбитального момента m и спина σ , образующие заданное многоэлектронное состояние с полными моментами SL , что приводит к чрезвычайной громоздкости вычислений.

Тем не менее и на этом прямом пути были достигнуты некоторые успехи. Де Жен в 1958 г.³ предложил простейшую формулу для описания обменного взаимодействия f-электронов в кристаллах, заменив в гейзенберговском гамильтониане спиновый момент S на полный J по формуле

$$\mathbf{S} = (g - 1) \mathbf{J}. \quad (2)$$

Тогда ($I_{12}^{\Phi\Phi}$ — эффективный обменный интеграл, g — g-фактор) обменный гамильтониан \mathcal{H}_{ex} будет иметь вид

$$\mathcal{H}_{ex} = \sum_{1,2} I_{12}^{\Phi\Phi} (g - 1)^2 \mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2. \quad (3)$$

Это выражение сразу же было использовано для определения зависимости парамагнитной температуры Кюри θ_p от полного момента J , т. е. от числа f-электронов или от номера РЗ элемента:

$$\theta_p \sim (g - 1)^2 J (J + 1). \quad (4)$$

Формула (4) удивительно хорошо для такой простой модели описывает эксперимент.

*) Исключение составляет теория спектров атомов примесей РЗ в твердых телах. Эта задача практически не отличается от атомной.

Впоследствии Лиу⁴, используя метод юнговских схем, обосновал формулу Де Жена.

Уже из этих первых работ стало ясно, что для описания f-электронов в кристаллах важное значение имеют многоэлектронные квантовые числа S, L, J всей f^n -оболочки. Хотя для таких простых величин, как магнитный момент или g -фактор Ланде, это утверждение довольно тривиально, для других физических характеристик положение оказывается более сложным.

Так, например, уже из формул (2) и (3) мы видим, что величина обменного взаимодействия пропорциональна только полному спиновому моменту S , несмотря на то, что полный магнитный момент есть

$$\mathbf{M} = g\mu_B \mathbf{J} = g\mu_B (\mathbf{L} + \mathbf{S}), \quad (5)$$

т. е. содержит как спиновую, так и орбитальную составляющую. Таким образом, оказывается, что орбитальный момент не влияет на величину температуры Кюри. Позднее, однако, мы увидим, что формула (4) содержит лишь первый член разложения по орбитальным моментам электронов проводимости. Он будет наибольшим в модели косвенного обмена f-электронов через электроны проводимости при условии, что эти последние обладают, в основном, симметрией s -типа ($l = 0$). При этом классификацию волновых функций электронов проводимости по орбитальному моменту следует понимать как их представление в виде разложения по сферическим полиномам или полиномам Лежандра. Так, например, для плоской волны имеем

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(\mathbf{k}\mathbf{r}) Y_{lm}(\vartheta_r, \varphi_r) Y_{lm}^*(\vartheta_k, \varphi_k).$$

При обмене через электроны проводимости с $l \neq 0$ начинают играть роль и орбитальные составляющие f-оболочек. Таким образом, последовательная теория не только выясняет смысл приближения де Жена, но и предсказывает существование орбитального обмена. Большая величина последнего должна была бы привести к зависимости от номера РЗ элемента, существенно отличающейся от формулы (4). Хорошее согласие последней с экспериментом указывает на то, что основные составляющие волновых функций электронов проводимости соответствуют $l = 0$. Тем не менее для различных эффектов анизотропного типа орбитальные вклады с $l \neq 0$ должны играть важную роль.

Изложенное выше позволяет нам сделать следующий вывод: различие в простейших магнитных свойствах разных РЗ металлов определяется квантовыми числами основных термов этих металлов. Так, например, для Tb (f^8 , терм 7F) $S = 3, L = 3, J = 6; g = 3/2, M = g\mu_B J = 9\mu_B$ и $\theta_p = = 21/2 I^{\text{эфф}}$, а для Er (f^{11} , терм 4I) $S = 3/2, L = 6, J = 15/2$ получаем $g = 6/5, M = 6 \cdot 15/5 \cdot 2 = 9\mu_B, \theta_p = 51/20 I^{\text{эфф}}$. Это и есть частичный ответ на вынесенный в аннотацию вопрос: чем отличается Tb от Er. Если мы перейдем к рассмотрению других более сложных свойств, таких, как магнитная анизотропия, квадрупольные эффекты и т. д., то для них простые представления оказываются недостаточными. Тем не менее задача (в том числе определение соответствующих зависимостей от номера элемента) становится вполне разрешимой при использовании более общего и более мощного математического аппарата, речь о котором пойдет ниже. При этом снова наблюдаемые физические величины удается выразить через квантовые числа S, L, J .

В 1962 г. появилась работа Кондо⁵, в которой был выписан гамильтониан электростатического взаимодействия электронов проводимости с f-электронами, причем для нахождения коэффициентов при различных членах автор использовал уравнения, связывающие одноэлектронные операторы моментов с операторами S, L, J конфигурации f^n . Найденные значения некоторых коэффициентов были приведены в работе⁵ в таблицах.

Эти результаты Кондо (в противоположность его следующей знаменитой работе 1964 г.) остались, по-видимому, практически неизвестными и не были использованы в дальнейшем развитии теории РЗ металлов *).

Другой более логичный путь лежал в применении методов атомной спектроскопии для рассмотрения кристаллов.

В 1963 г. была опубликована работа Каплана и Лайонса ⁶, а в 1966 г. работа автора настоящего обзора ⁷ с одинаковой идеей использования методики Рака для расчета взаимодействия между f-электронами в РЗ металлах. Каплан и Лайонс применили метод Рака в обычном виде для вычисления матричных элементов электростатического взаимодействия в представлении многоэлектронных волновых функций. В работе ⁷ схема Рака была развита в представлении вторичного квантования посредством введения многоэлектронных операторов групп электронов, соответствующих конфигурациям fⁿ. Последний способ особенно удобен для получения «спиновых» гамильтонианов, обычно рассматриваемых в теории магнетизма.

При этом оказывается возможным связать операторы вторичного квантования групп электронов A_{JM_J} с моментами J (или S и L) формулами типа **)

$$J = \sum_{M_J M'_J} (JM_J | J | JM'_J) A_{JM_J}^\dagger A_{JM'_J}, \quad (6)$$

которые представляют собой обобщение известных одноэлектронных формул для s = 1/2

$$s^z = \frac{1}{2} (a_+^\dagger a_+ - a_-^\dagger a_-), \quad s^\pm = a_\pm^\dagger a_\mp. \quad (7)$$

Весьма существенно при этом то, что матричные элементы операторов моментов выражаются через 3j-символы Вигнера

$$(JM_J | J_i | JM'_J) \sim \begin{pmatrix} J & J & 1 \\ M & -M' & M' - M \end{pmatrix} \quad (i = z, \pm). \quad (8)$$

которые как раз и являются основными элементами алгебры Рака и подчиняются удобным правилам суммирования. Так, например,

$$\sum_{M_1 M_2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J' \\ M_1 & M_2 & M' \end{pmatrix} = (2J + 1)^{-1} \delta_{MM'} \delta_{JJ'}, \quad (9)$$

$$\sum_{\mu_1 \mu_2 \mu_3} (-1)^{\sum_{i=1}^3 l_i + \mu_i} \begin{pmatrix} J_1 & l_2 & l_3 \\ M_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & J_2 & l_3 \\ -\mu_1 & M_2 & \mu_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & J_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\}. \quad (10)$$

Величина

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$$

называется 6j-символом Рака, который и сосредоточивает в себе суть метода: трудоемкое суммирование по многочисленным проекциям моментов оказывается выполненным. Для 6j-коэффициентов имеются как аналитические выражения, так и таблицы.

Применение этой методики к нашей задаче вычисления спинового гамильтониана оказывается весьма поучительным. Так, например, в наинищем

*) Частично это объясняется тем, что эта работа была, в основном, посвящена гальваномагнитным эффектам и называлась «Аномальный холл-эффект и магнетосопротивление ферромагнитных металлов». Кроме того, выписанные без указания метода получения результаты вызвали и вызывают до сих пор значительные затруднения в их понимании и воспроизведении.

***) Для случая, когда J (или S и L) не сохраняются, вместо A_Γ удобно вводить операторы перехода X_{ΓΓ'} (Хаббард, 1965 ⁸; см. также работы ⁹), которые могут быть выражены через произведения A_Γ[†] A_Γ.

порядке (в разложении $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ по сферическим гармоникам) для обменного гамильтониана получается ($[Y] = 2Y + 1$)

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}^{00} = \sum_{(\mathbf{v}\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma')} (-1)^{J-S-L-1} I_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}\mathbf{k}') \left[\frac{[J][S]S(S+1)}{J(J+1)} \right]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ 1 & J & S \end{matrix} \right\} (\mathbf{s}\mathbf{J}_{\mathbf{v}}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (11)$$

Формула (11) по внешнему виду более громоздка, чем выражения типа де Жена, Лиу или Кондо

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}^0 = \sum_{(\mathbf{v}\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma')} I_{\mathbf{v}}(\mathbf{k}\mathbf{k}') (g-1) (\mathbf{s}\mathbf{J}_{\mathbf{v}}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma}. \quad (12)$$

Однако так как

$$\left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ 1 & J & S \end{matrix} \right\} = (-1)^{L+S+J+1} (g-1) \left[\frac{J(J+1)}{S(S+1)[S][L]} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

то, как и следовало ожидать, выражения (11) и (12) точно совпадают и никакого нового результата в (11) не содержится. Однако с методической точки зрения, значение формулы (11) весьма существенно. Этот метод легко распространяется на более сложные случаи, в то время как без его использования обобщение формулы (12) вызывает значительные трудности.

В работах ^{7, 10, 11} гамильтониан sf-взаимодействия (до второго порядка $l = 2$ для электронов проводимости) был получен на основании указанной методики в следующем виде (выписана только обменная часть):

$$\mathcal{H}_{\text{ex}}^{22}(f^n[\mathbf{SLJ}], c) = \sum_{\mathbf{v}\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{v}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} \left\{ A \left[\frac{n}{2} + 2(g-1)(\mathbf{s}\mathbf{J}_{\mathbf{v}}) + \right. \right. \\ \left. \left. + B(\mathbf{k}\mathbf{J}_{\mathbf{v}})(\mathbf{k}'\mathbf{J}_{\mathbf{v}}) + iC(2-g)([\mathbf{k}\mathbf{k}']\mathbf{J}_{\mathbf{v}}) + \dots \right] \right\} \quad (14)$$

Все коэффициенты А, В, С и т. д. были вычислены в функции чисел S, L, J для всех конфигураций f^n . Первый член в (14) представляет собой изотропную часть обменного взаимодействия, третий — соответствует орбитальному обмену типа

$$(2-g)(\mathbf{I}\mathbf{J}) = (\mathbf{I}\mathbf{L}), \quad (15)$$

который в кристаллическом поле может стать анизотропным. Большинство остальных членов (например, второй) также могут приводить к анизотропным вкладам в различные физические свойства (магнитная анизотропия, электросопротивление и т. д.).

3. МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Попробуем теперь в рамках изложенной методики подойти к проблеме магнитной анизотропии РЗ. Экспериментально известны следующие основные характеристики этого эффекта:

1) гигантская величина $K_1 \approx 10^8$ эрг см^{-3} (у наиболее анизотропного d-металла Со — на порядок ниже),

2) существование двух типов анизотропии: легкая ось и легкая плоскость. Смена знака анизотропии происходит при переходе от Nd (f^3) к Sm (f^5) *) и во второй половине ряда от Ho (f^6) к Er (f^7).

Как уже отмечалось, основные отличия РЗ магнетизма связаны с большим вкладом орбитальных составляющих. Именно они и обуславливают большую величину магнитной анизотропии. Для иллюстрации этого утверждения сравним между собой механизмы возникновения магнитной анизотропии в 3d- и 4f-магнетиках.

*) По данным анизотропии парамагнитной восприимчивости РЗ и магнитной анизотропии сплавов RCO_5 (см. табл. IV).

Для 3d-магнетиков в противоположность РЗ имеет место случай очень большого кристаллического поля, разрушающего атомную структуру термов SL конфигурации d^n и, тем более, мультиплетную структуру полного момента \mathbf{J} . Поэтому мы должны рассматривать орбитальные моменты \mathbf{I} отдельных электронов. Экспериментальные данные показывают, что и эти моменты почти полностью заморожены. Под замораживанием \mathbf{I} обычно понимают равенство нулю среднего значения \mathbf{I} в основном состоянии. Для атомных уровней это осуществляется в том случае, когда основное состояние синглетно (т. е. сферически симметрично). Для d -электронов в кристалле основное состояние может стать синглетным при наличии кристаллического поля достаточно низкой точечной симметрии, отщепляющего, например, подуровень с $m = 0$ от остальных состояний. Однако реальные ферромагнитные металлы имеют высокую симметрию и замораживание \mathbf{I} в них происходит, по-видимому, за счет другого механизма, связанного с периодической частью кристаллического потенциала $V(\mathbf{r})$. Весьма важным для этого механизма является то, что оператор орбитального момента $\mathbf{l} = \hbar [\mathbf{r}\mathbf{k}]$ диагонален по квазиимпульсу электрона \mathbf{k} . Тогда все диагональные матричные элементы \mathbf{l}_{ii} на кристаллических функциях вырожденных подполос равны нулю в силу симметрии (или антисимметрии) волновых функций $\psi_{\mathbf{k}}^i$ относительно изменения знака проекции m , а недиагональные матричные элементы \mathbf{l}_{ij} , хотя и отличны от нуля, но при фиксированном \mathbf{k} принадлежат различным энергиям $\varepsilon_i(\mathbf{k})$. Последнее означает, что вклад этих недиагональных матричных элементов \mathbf{l}_{ij} в $\bar{\mathbf{I}}$ при наличии некоторого возмущения, смешивающего состояния $\psi_{\mathbf{k}}^i$ и $\psi_{\mathbf{k}}^j$, будет $\approx h_{ij} l_{ji} / \Delta_{ij}(\mathbf{k})$, где h_{ij} — недиагональный матричный элемент возмущения, а $\Delta_{ij}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) - \varepsilon_j(\mathbf{k})$ — большая величина порядка ширины полосы Δ (за исключением некоторых особых точек \mathbf{k} , в которых имеет место вырождение и $\Delta_{ij}(\mathbf{k}) = 0$).

Хорошим примером здесь может служить трехкратное представление t_{2g} в кубических кристаллах. Оно содержит три функции ψ^i , являющиеся комбинациями функций φ_m с определенными значениями m :

$$\psi^{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \pm \varphi_{-1}), \quad \psi^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_{-2}). \quad (16)$$

для которых (как это ясно видно из их структуры по m) все $\mathbf{l}_{ii} = 0$, а, например, $(\psi_1 | l^z | \psi_2) = l_{12}^z = 1$.

Если бы ψ^i соответствовали вырожденному локальному уровню, то существование $l_{ij}^z \neq 0$ означало бы, что фактически орбитальные моменты незаморожены, так как в магнитном поле H_z произошла бы перегруппировка функций и снятие вырождения в соответствии со значениями энергии электрона $g\mu_B m H_z$. Это, в свою очередь, привело бы к появлению большого орбитального момента $\approx l$.

Для кристаллических функций зонного типа вырождение функций $\psi_{\mathbf{k}}^i$ снято почти для всех \mathbf{k} . Это означает, что пока $g\mu_B m H_z \ll \Delta(\mathbf{k})$ перегруппировка функций в поле H_z энергетически невыгодна и величина размороженного поля момента пропорциональна малой величине $\approx g\mu_B m H_z / \Delta(\mathbf{k})$.

Если теперь мы рассмотрим какое-либо внутреннее взаимодействие, зависящее от вектора \mathbf{l} , то оно также будет смешивать состояния $\psi_{\mathbf{k}}^i$ и тем самым размораживать \mathbf{l} . Взаимодействием такого типа является спин-орбитальное

$$\mathcal{H}_{co} = \lambda(\mathbf{l}\mathbf{s}), \quad \lambda = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \int \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} |\psi^2| r^2 dr. \quad (17)$$

Это взаимодействие оказывается важным при рассмотрении магнитной анизотропии, так как оно связывает векторы \mathbf{s} и \mathbf{l} . \mathcal{H}_{co} размораживает \mathbf{l} , приводя к возникновению малого орбитального момента $\tilde{\mathbf{I}} \approx \lambda / \Delta$, этот момент ориентируется в кристалле и снова за счет \mathcal{H}_{co} ориентирует спиновый момент \mathbf{s} .

При малом $\tilde{H}_{co} (\tilde{H}_{co}^ij(k) \ll \Delta(\mathbf{k}))$ энергия анизотропии E_a вычисляется по теории возмущений. Для одноосных кристаллов результат появляется во втором порядке (для кубических — в четвертом), причем его величина определяется простой комбинацией параметров теории λ и Δ : $E_a \approx \lambda^2/\Delta$ ($\Delta \approx \approx \epsilon_F$). Фактически E_a соответствует энергии спин-орбитального взаимодействия с размороженным орбитальным моментом $\tilde{\Gamma}$

$$E_a \approx \tilde{E}_{co} - \lambda(\tilde{ls}) \approx \frac{\lambda^2}{\Delta}. \quad (18)$$

Легко провести оценки порядка величин. Так как $\lambda \approx 10^{-14}$ эрг и $\Delta \approx \approx \epsilon_F \approx 10^{-11}$ эрг, то $E_a \approx 10^{-17}$ эрг $\approx 10^{-1}$ К.

Картина намагничивания при этом такова (рис. 1). При $H = 0$ векторы $\tilde{\Gamma}$ и s лежат в легком направлении z . При приложении поля H_x в трудном направлении возникает отклонение s от оси z в меру отношения $\mu_B H/\tilde{E}_{co}$

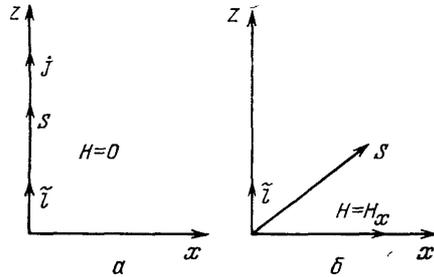


Рис. 1. Положение векторов орбитального $\tilde{\Gamma}$ и спинового s моментов в 3d-ферромагнетиках при слабом спин-орбитальном взаимодействии:

a) в отсутствие внешнего поля, б) внешнее поле $H = H_x$ направлено по трудной оси

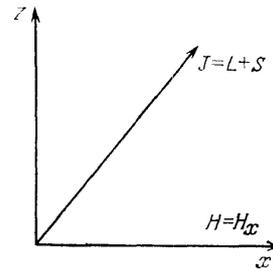


Рис. 2. Случай сильного спин-орбитального взаимодействия (4f-ферромагнетики)

Векторы L и S ($J = L+S$) поворачиваются во внешнем поле (приложенном вдоль трудной оси) как единое целое

(при этом $\tilde{\Gamma}$ практически не отклоняется от оси z , так как его направление фиксируется электростатическими силами кристаллического поля $E_{кр}$, гораздо большего \tilde{E}_{co} для случая d-металлов). При $H \approx H_a = \tilde{E}_{co}/\mu_B$ связь $\tilde{\Gamma}$ и s разрывается полем и намагничивание в трудном направлении насыщается. H_a называется полем анизотропии и является важной характеристикой магнитной жесткости материала.

Конкретные вычисления магнитной анизотропии на основании расчетов зонной структуры проводились для Ni. В одной из последних работ Кондорского и Штраубе¹³ было получено, что основной вклад в магнитную анизотропию Ni дают все же те состояния в кристалле, которые лежат вблизи точек вырождения, где $\Delta(\mathbf{k}) = 0$. Количественные результаты сильно зависят от деталей зонной структуры. В качественном отношении могут появиться заметные отличия от вышеизложенных результатов, справедливых для невырожденных областей \mathbf{k} -пространства.

Рассмотрим теперь ситуацию в РЗ магнетиках. Для 4f-электронов величина энергии кристаллического поля $E_{кр}$ мала как по сравнению с их электростатическим взаимодействием, так и со спин-орбитальной энергией. По этой причине полные атомные квантовые числа S , L , J конфигурации f^n сохраняются и в кристалле (по крайней мере, для основного состояния). В силу этого процесс намагничивания в РЗ происходит по схеме, отличающейся от d-магнетиков.

При $H = 0$ вектор $J = L + S$ лежит в легком направлении z , определяемом минимумом энергии $E_{кр}$ момента L в кристалле. В поле H_x связь векторов L и S не нарушается (так как $E_{кр} \ll E_{co}$) и они поворачиваются как единое целое, приближаясь к направлению H_x (рис. 2). Угол поворота опре-

деляется отношением $g\mu_B JH/E_{\text{кр}}$. Хотя энергия $E_{\text{кр}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ эВ для 4f-электронов является наименьшей среди других взаимодействий ($E_{\text{с.о.}}(4f) \approx 10^{-1}$ эВ), она оказывается значительно больше (на 2–3 порядка) эффективной энергии $\tilde{E}_{\text{с.о.}} \approx 10^{-5}$ эВ (см. формулу (18)), ответственной за магнитную анизотропию 3d-металлов с замороженными орбитальными моментами. Это и объясняет эффект гигантской анизотропии, наблюдаемой в РЗ магнетиках.

Существование незамороженных орбитальных моментов приводит еще к одному важному следствию в теории магнитных свойств РЗ. Легко показать, что sf-обменное взаимодействие (14) приводит во втором порядке теории возмущений не только к косвенному ff-обмену гейзенберговского (или дежевновского) типа, но и к слагаемым вида

$$\mathcal{H}_{\text{орб}}^{\text{ex}} = \sum_{1,2} (2-g)^2 I_{12}^{\text{эфф}} (\mathbf{J}_1 \mathbf{J}_2) = \sum_{1,2} I_{12}^{\text{эфф}} (\mathbf{L}_1 \mathbf{L}_2), \quad (19)$$

т. е. к орбитальному обмену. Последний (в отличие от спинового) легко становится анизотропным после учета анизотропии кристалла.

Формула (19) получается непосредственно из третьего члена правой части (14). В работах ^{10, 11} были рассмотрены и другие анизотропные вклады (например, типа псевдодипольного обмена) и вычислена соответствующая им энергия магнитной анизотропии. Эта энергия определяется как кристаллическим полем, так и анизотропным обменом (выписаны наибольшие члены):

$$\begin{aligned} E_a &= (K_1^{\text{кр}} + K_1^{\text{ex}}) \cos^2 \vartheta \\ K_1^{\text{кр}} &= \alpha_J A_2 J (J - 1/2), \quad K_1^{\text{ex}} = (g-1) D_1 I^{\text{эфф}} J^2 \\ A_2 &= \frac{e^2 Z^{\text{эфф}}}{a} \frac{\bar{r}_f^2}{a^2} 1,035 \left(\frac{c}{a} - 1,633 \right) \\ D_1 &= \left(\frac{2J+1}{J(J+1)} \right)^{1/2} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ L & J & S \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix}, \quad I^{\text{эфф}} \approx \frac{|I^{\text{sf}}|^2}{\epsilon_F}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь α_J — фактор Стивенса (его связь с $6j$ -коэффициентом см., например, в ¹³), $Z^{\text{эфф}}$ — эффективный заряд ионов, \bar{r}_f^2 — средний квадрат радиуса f-оболочки, остальные обозначения стандартны.

Из формул (20) легко получить оценки порядков величин $K_1^{\text{кр}}$ и K_1^{ex} . Так как $A_2 \approx 10^{-14}$ эрг и $\alpha_J \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ (для тяжелых РЗ), то $K_1^{\text{кр}} \approx 10 - 100$ К $\approx 10^7 - 10^8$ эрг/см³. Далее $D_1 \approx 10^{-2}$, $I^{\text{эфф}} \approx 10^{-15}$ эрг, откуда следует, что $K_1^{\text{ex}} \approx 1 - 10$ К $\approx 10^6 - 10^7$ эрг/см³.

Таким образом, величина магнитной анизотропии в РЗ на 1–2 порядка больше, чем у самых высокоанизотропных гексагональных d-магнетиков. Как мы видели, эта разница является следствием того, что в РЗ магнитная анизотропия определяется электростатическими взаимодействиями типа кристаллического поля или анизотропного обмена с участием незамороженных орбитальных моментов, а не слабым спин-орбитальным взаимодействием при почти полностью замороженных орбитальных моментах, как это имеет место в d-магнетиках.

В табл. I приведены анизотропные характеристики РЗ: K_i и анизотропия парамагнитной температуры Кюри $\Delta\theta_p$. Величина $\Delta\theta_p = \theta_{\parallel} - \theta_{\perp}$ характеризует анизотропию тензора парамагнитной восприимчивости одноосных кристаллов χ_{\parallel} и χ_{\perp} и получается путем экстраполяции закона Кюри — Вейсса $\chi_{\parallel, \perp}^{-1} = C^{-1} (T - \theta_{\parallel, \perp})$ до температуры $T = \theta_{\parallel, \perp}$, при которых $\chi^{-1} = 0$. Точка фазового перехода, т. е. температура Кюри T_c , в общем случае не совпадает с θ_p и остается изотропной. Для наглядности сравнение с экспериментом проведено отдельно для механизма кристаллического поля и механизма обменной анизотропии ¹¹. Наибольшая разница в теоретических значениях для этих двух механизмов имеет место для Tm, который с этой

Таблица I

R	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
$K_1^{KR}, 10^8 \text{ эрг/см}^3$	0	-5,5	-5,05	-1,98	1,97	5,5
$K_1^{EX}, 10^8 \text{ эрг/см}^3$	0	-5,5	-4,6	-1,43	1,1	1,85
$K_1^{ЭКСП}, 10^8 \text{ эрг/см}^3$	$\approx 0,005$	-5,5	-5	-2,2	—	—
$\Delta\theta^{KR}, \text{ Г}$	0	44	38	15	-16	-44
$\Delta\theta^{EX}$	0	48	40	21	-25	-24 (-66)
$\Delta\theta^{ЭКСП}$	≈ 0	44	48	15	-29	-58

точки зрения представляет наибольший интерес. Хотя достаточно полное сравнение теории с экспериментом затруднено ввиду отсутствия точных данных, по-видимому, вклад кристаллического поля является все же доминирующим, а анизотропный обмен дает лишь 10–20 % ¹⁴ *). Тем не менее надежное экспериментальное определение последнего представляет принципиальный интерес для теории обменного взаимодействия. В отличие от одноионного механизма кристаллического поля анизотропный обмен дает двухионную анизотропию, в силу чего его выделение возможно по концентрационной зависимости. В этом отношении представляют интерес экспериментальные исследования магнитной анизотропии сплавов РЗ. Отметим также возможность использования методов, основанных на сверхтонких взаимодействиях, для обнаружения анизотропного обмена ¹⁶.

Перейдем теперь к вопросу о знаке магнитной анизотропии. Здесь теория дает точные предсказания. Как видно из табл. II, и α_J , и D_1 изменяют знак

Таблица II

R3+	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
α_J	0	-0,0101	-0,0063	-0,0022	0,0025	0,0101
D_1	0	-0,075	-0,060	-0,022	0,024	0,075

при переходах от конфигураций f^3 (f^0) к f^4 (f^1) для первой (второй) половин РЗ ряда, а также при переходе из 1-ой во вторую половину. Если учесть, что Pm не исследован, а Eu и Yb имеют кубические решетки и, следовательно, выпадают из нашего рассмотрения, то согласие с экспериментом является полным. Из следующего простого рассуждения видно, что этот математический феномен имеет ясное физическое толкование.

Так как магнитная анизотропия связана с орбитальными составляющими полных моментов, то следует рассмотреть величину и ориентацию этих составляющих в кристаллическом электрическом поле. Проследим за величиной L во всей серии РЗ (табл. III). Из таблицы видно, что, помимо тривиальной электрон-дырочной симметрии между первой и второй ее половинами, существует также симметрия внутри каждой половины, связанная с заполнением орбитальных квантовых состояний. Видно, например, что состояния f^1 и f^6 имеют одинаковые $L = 3$ и, казалось бы, должны иметь одинаковую анизотропию. Однако следует учесть, что $L(f^1) = 3$ есть момент

*) В последнее время теорией анизотропного обмена занимались Вельтруккий и Неквасил ¹⁵.

Таблица III

R^{3+}	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Кон- фигу- рация L {	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}
	F 3	H 5	I 6	I 6	H 5	F 3	S 0	F 3	H 5	I 6	I 6	H 5	F 3
	Плоскость			Ось				Плоскость			Ось		

одного электрона, а $L(f^6) = 3$ есть момент шести электронов или, что то же самое, дырки по отношению к сферической конфигурации f^7 с $L = 0$. Но в таком случае очевидно, что анизотропия распределения электрического заряда будет противоположна в конфигурациях f^1 и f^6 . Можно считать, что f^6 эквивалентна (в смысле орбитальной анизотропии) дырке с конфигурацией f^1 (*). На рис. 3 схематически изображены электронные облака для конфигураций f^1 и f^6 . Заштрихованная часть соответствует дырке.

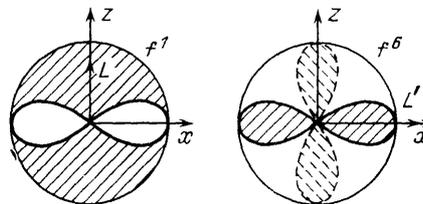


Рис. 3. Анизотропное распределение плотности f-электронов (схематически) в конфигурациях f^1 и f^6 с $L = 3$.

Сплошная линия на рис. 6 соответствует орбитальной дырке, возникающей при замене f^7 на f^6 . При учете энергии магнитной анизотропии ($\sim \cos^2 \theta$ в одноосных кристаллах), имеющей для дырки и электрона противоположные знаки, дырка и ее вектор L поворачиваются на 90° (штриховая линия) относительно электрона

Полезно обратить внимание еще на один фактор, от которого сильно зависит как величина, так и знак анизотропии. Это (для кристаллического поля) геометрический фактор $(1,633 - c/a)$ (**). У всех РЗМ $c/a = 1,58 - 1,61 < 1,63$. Однако, в принципе, мы имеем здесь возможность изменять знак анизотропии за счет этого фактора.

Экспериментально (насколько известно автору) изменение знака первой константы анизотропии K_1 наблюдается не только в чистых металлах, но и во всех сплавах и соединениях РЗ и именно при указанных теорией конфигурациях. В качестве примера в табл. IV приведены экспериментальные значения K_1 для интерметаллидов RCO_5 .

В связи с этим теория предсказывает возможность существования ориентационных переходов плоскость — ось в соединениях RCO_5 для $R = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$. Для указанных элементов основным состоянием является ориентация момента J в базисной плоскости гексагональной решетки, которое

Таблица IV

R	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
$K_{\text{эксп}} (RCO_5), 10^8 \text{ эрг/см}^3$	—	-1,5	-5	2,2	0,5

*) Следует заметить, что $\alpha = \alpha_{SLJ}$, т. е. зависит не только от L , но и от S и J . Поэтому точной симметрии коэффициента α по отношению к L нет. Симметричным является произведение $\alpha J(J - 1/2)$, но только для $J = L + S$, т. е. во второй половине РЗ ряда.

**) Для обменной анизотропии такой фактор, по-видимому, также существует.

и осуществляется при низких температурах. Ионы Co имеют легкую ось, однако из-за обменного взаимодействия с R-ионами также ориентируют свои магнитные моменты в плоскости при низких температурах. С повышением температуры намагниченность R-подрешетки падает быстрее, чем подрешетки Co, вследствие чего при некотором значении T наступает переход плоскость — ось, так как выигрыш энергии анизотропии подрешетки Co с большей намагниченностью становится больше проигрыша для R-подрешетки¹⁷. Такие переходы действительно наблюдаются экспериментально¹⁸.

Анизотропия f-оболочек играет существенную роль и для многих других физических свойств РЗ. Рассмотрение этих вопросов в большинстве случаев еще дело будущего. Здесь мы отметим только два направления (в которых уже имеются некоторые результаты): 1) анизотропия эффектов переноса и 2) возможность существования сильной локальной магнитной анизотропии в сплавах РЗ.

1) Экспериментально наблюдается очень большая анизотропия многих эффектов переноса в РЗ. Так, анизотропия электросопротивления

$$\Delta\rho/\rho = (\rho_c - \rho_a)/\rho_a \quad (21)$$

(ρ_c и ρ_a — электросопротивления вдоль оси c и в базисной плоскости) достигает 10—100%. Одним из возможных механизмов является анизотропное рассеяние носителей тока на квадрупольных моментах f-оболочек^{13, 19}. Важную роль при этом играют члены гамильтониана (14) типа

$$B(\mathbf{k}\mathbf{J}_\nu)(\mathbf{k}'\mathbf{J}_\nu), \quad (22)$$

которые после учета очень существенной для этого эффекта одноосной анизотропии поверхности Ферми принимают форму

$$B_z(k_z J^z)(k'_z I^z) + B_\perp(k^+ J^- + k^- J^+)(k'^+ J^- + k'^- J^+). \quad (23)$$

Вклад в $\Delta\rho/\rho$, происходящий из (23), необходимо выделить на фоне эффекта анизотропии эффективной массы носителей в одноосных кристаллах РЗ. Для решения этой задачи требуются, как показывает анализ, проведенный в работах^{13, 19}, дальнейшие (в первую очередь экспериментальные) исследования.

2) Весьма интересной является также возможность появления больших эффектов локальной анизотропии в сплавах РЗ, возникающих из-за понижения локальной симметрии окружения данного РЗ иона. Такой эффект был рассмотрен в работе²⁰. При этом оказалось, что, помимо обычных констант анизотропии, соответствующих макроскопической (средней) симметрии сплава, появляются новые ранее неисследованные константы более низкой симметрии локального типа (например, K_{21}). После усреднения по различным возможным конфигурациям ближайшего окружения эти локальные константы дают вклад в наблюдаемую макроскопическую анизотропию кристалла, приводя к ее специфической концентрационной зависимости. В работе²⁰ конкретно рассмотрены сплавы $R(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})_5$.

Автор благодарен Е. В. Розенфельду и Е. И. Заболоцкому за обсуждение и С. В. Вонсовскому за чтение рукописи и полезные замечания. В работе были использованы экспериментальные данные из монографий^{21, 22}.

Институт физики металлов УНЦ АН СССР,
Свердловск

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. См., например: Хомский Д. И. // УФН. 1979. Т. 129. С. 443.
2. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз. 1963.
3. De Gennes P. G. // C. R. Ac. Sci. Paris. 1958. Т. 247. P. 1836.
4. Liu S. H. // Phys. Rev. 1961. V. 121. P. 451.
5. Kondo J. // Prog. Theor. Phys. 1962. V. 27. P. 772.

6. Kaplan T. A., Lyons D. H.//Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 2072.
См. также: Kasuya T., Lyons D.//Techn. Rep. ISSP. Ser. A 1965. No 167.
7. Ирхин Ю. П.//ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 379.
8. Hubbard J.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1965. V. 285. P. 545.
9. Ророч В. А., Логинов А. А.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1977. V. 84. P. 83.
10. Дружинин В. В., Ирхин Ю. П.//ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1856.

11. Ирхин Ю. П., Дружинин В. В., Казаков А. А.//ЖЭТФ. 1968. Т. 54. С. 1183.
Ирхин Ю. П.//Письма ЖЭТФ. 1970. Т. 12. С. 38.
12. Кондорский Е. И., Штраубе Э.//Ibidem. 1973. Т. 17. С. 41.
13. Ирхин Ю. П., Раевская Л. Т., Абельский Ш. Ш.//ФТТ. 1977. Т. 19. С. 3363.
14. Никитин С. А. Автореферат диссертации ... докт. физ.-мат. наук.— М.: МГУ, 1981.
15. Veltrusky I., Nekvasil V.//J. Phys. Ser. C. 1980. V. 13. P. 1685.
16. Godovikov S. K., Kozin M. G., Turovtsev V. V., Spinel V. S.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1976. V. 78. P. 103.
17. Ирхин Ю. П., Розенфельд Е. В.//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 485.
18. Ермоленко А. С., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П., Келарев В. В., Роджа А. Ф., Сидоров С. К., Пирогов А. Н., Вохмянин А. П.//ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1743.
19. Раевская Л. Т., Абельский Ш. Ш., Ирхин Ю. П.//ФТТ. 1978. Т. 20.—С. 3341.
20. Ирхин Ю. П., Заболоцкий Е. И., Розенфельд Е. В.//ФММ. 1980. Т. 49.—С. 1216.

21. Белов К. П., Белянчикова М. А., Левитин Р. З., Никитин С. А. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики.— М.: Наука, 1965.
22. Белов К. П., Звездин А. К., Кадомцева А. М., Левитин Р. З. Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках.— М.: Наука, 1979.