

Лекция №17

Ферромагнетики и антиферромагнетики

1. Обменная энергия ферромагнетика

На прошлой лекции нами установлен вид гамильтониана ферромагнетика. Следует напомнить, что главный вопрос, который нас интересовал, заключался в выяснении характера энергетического спектра ферромагнетика вблизи основного состояния, которому, как показывает опыт, и как должна объяснять теория, соответствует параллельная ориентация магнитных моментов отдельных атомов.

Вспомним, что если кристалл формируется аналогично молекуле водорода, то есть, из отдельных атомов, каждый из которых содержит по одному электрону в основном состоянии, то используя указанный гамильтониан, можно приближенно найти энергетические уровни кристалла. Однако для исследования более общих случаев микроскопический гамильтониан является слишком сложным, чтобы им можно было непосредственно пользоваться. Поэтому естественно попытаться перейти от микроскопического гамильтониана к гамильтониану, имеющему более простую математическую структуру и приводящему в главных чертах к такому же энергетическому спектру, как и исходный гамильтониан. Этот переход можно произвести аналогично рассмотренному выше переходу от микроскопического гамильтониана двух атомов водорода, к обменному гамильтониану, имеющему более простую структуру, чем исходный гамильтониан. При этом, как мы видели, если речь идет об энергетических состояниях, возникающих из основных состояний двух атомов и отличающихся только значением суммарного спина S , то исходный гамильтониан эквивалентен обменному гамильтониану.

Наше главное предположение заключалось в том, что мы получим правильную физическую картину энергетического спектра ферромагнетика вблизи его основного состояния, если заменим микроскопический гамильтониан ферромагнетика суммой обменных гамильтонианов различных пар его атомов (более точный вывод такого гамильтониана приведен в работах Боголюбова и Тябликова).

Пусть все атомы ферромагнетика имеют спин $1/2$. Тогда обменный гамильтониан ферромагнетика, которым мы заменяем исходный микроскопический, будет иметь вид суммы гамильтонианов

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{l \neq m} J(\mathbf{R}_{lm}) \hat{\mathbf{S}}_l \hat{\mathbf{S}}_m \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{S}}_l$ и $\hat{\mathbf{S}}_m$ спины атомов, находящихся в l -м и m -м узлах решетки и $J(\mathbf{R}_{lm})$ - некоторая функция от радиус-вектора \mathbf{R}_{lm} , соединяющего l -й и m -й узлы (суммирование производится по всем парам атомов кристалла). Эта функция, носящая название обменного интеграла l -го и m -го атомов, очень быстро (экспоненциально) убывает с увеличением расстояния между атомами, так как она определяется степенью перекрытия волновых функций атомов. Поэтому практически величина $J(\mathbf{R}_{lm})$ отлична от нуля только в том случае, если l -й и m -й атомы являются соседними, при этом

$$J(\mathbf{R}_{lm}) \sim \xi \frac{e^2}{a}, \quad (2)$$

где a - постоянная решетки и ξ - численный параметр порядка 0,1, определяемый степенью перекрытия волновых функций соседних атомов.

В этом гамильтониане расстояния между атомами считаются заданными, а динамическими переменными являются только операторы спинов атомов, которые действуют (а, следовательно, и сам гамильтониан H_e) на волновую функцию системы, представляющую собой функцию только от спиновых переменных, но не от пространственных координат частиц.

Для ферромагнетика обменный интеграл положителен

$$J(\mathbf{R}_{lm}) > 0,$$

благодаря чему в основном состоянии спины всех атомов имеют одну и ту же ориентацию. Эта ориентация, однако, не выделена, если учитывать только обменное взаимодействие. Направление это определяется релятивистскими взаимодействиями, о которых речь шла выше.

Важным свойством обменного гамильтониана (1), который обычно называется гайзенберговским гамильтонианом (говорят также о модели ферромагнетика Гайзенберга, подразумевая под этим ферромагнетик, который описывается гамильтонианом (1)), является то, что он коммутирует с каждой из проекций суммарного спина ферромагнетика

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_l \hat{\mathbf{S}}_l. \quad (3)$$

Действительно, используя известные перестановочные соотношения для операторов проекций спина атома

$$[\hat{S}_{l\alpha}, \hat{S}_{m\beta}] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{S}_{l\gamma} \delta_{lm}$$

(α, β, γ - координатные индексы), легко убедиться, что

$$(\hat{\mathbf{S}}_l + \hat{\mathbf{S}}_m)(\hat{\mathbf{S}}_l \hat{\mathbf{S}}_m) = (\hat{\mathbf{S}}_l \hat{\mathbf{S}}_m)(\hat{\mathbf{S}}_l + \hat{\mathbf{S}}_m)$$

и поэтому

$$\hat{H}_e \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}} \hat{H}_e.$$

Отсюда следует, что если учитывать только обменное взаимодействие, то квадрат полного спина системы и его проекция на какую-либо ось будут квантовомеханическими интегралами движения, то есть, обменное взаимодействие само по себе изменить этих величин не может. Это обстоятельство является совершенно понятным, если вспомнить, что с микроскопической точки зрения обменное взаимодействие – это чисто электростатическое взаимодействие с учетом симметрии волновых функций системы.

Как уже указывалось, магнитный момент ферромагнетика имеет в основном спиновую природу. Поэтому можно определить оператор плотности магнитного момента ферромагнетика $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ в точке \mathbf{r} как сумму

$$\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) = 2\mu_0 \sum_l \hat{\mathbf{S}}_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \quad (4)$$

где $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора, \mathbf{R}_l - радиус-вектор, определяющий положение l -го узла кристаллической решетки.

Гамильтониан обменного взаимодействия можно выразить через оператор плотности магнитного момента

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2(2\mu_0)^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' J(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r}').$$

Легко убедиться также, что операторы проекций плотности магнитного момента удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[\hat{M}_i(\mathbf{r}), \hat{M}_k(\mathbf{r}')] = 2i\varepsilon_{ikl} \hat{M}_l(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Гамильтониану (1) соответствует макроскопическая обменная энергия ферромагнетика

$$W_e = -\frac{1}{2(2\mu_0)^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \bar{J}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) \mathbf{M}(\mathbf{r}', t), \quad (5)$$

где $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ - плотность макроскопического магнитного момента ферромагнетика, являющаяся, вообще говоря, функцией координат и времени, и $\bar{J}(\mathbf{r})$ - некоторая функция от \mathbf{r} и от температуры T . Эта функция, так же, как и функция $J(\mathbf{r})$ в микроскопическом гамильтониане, быстро уменьшается с ростом \mathbf{r} и при достаточно низких температурах ($T \ll T_C$, T_C - температура Кюри) мало отличается от функции $J(\mathbf{r})$.

Подразумевается, что плотность макроскопического магнитного момента $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ связана с оператором плотности магнитного момента $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ соотношением

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = Sp \rho \hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где ρ - локально равновесная матрица плотности.

Вернемся теперь к микроскопическому (гайзенберговскому) гамильтониану (1). В дальнейшем спиновый гамильтониан кристалла во внешнем слабом магнитном поле $\mathbf{B} = \{0, 0, B\}$ будем записывать в виде:

$$\hat{H}_e = -\mu_0 \sum_{\mathbf{n}} B \hat{S}_{\mathbf{n}}^z - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{m}} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{S}_{\mathbf{n}} \hat{S}_{\mathbf{m}}, \quad (7)$$

где $\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$ - магнетон Бора, $J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) = J(\mathbf{m} - \mathbf{n})$ - обменный интеграл между \mathbf{n} -м и \mathbf{m} узлами кристаллической решетки, имеющий размерность энергии, $\hat{S}_{\mathbf{n}}$ - векторные спиновые операторы (в единицах $\hbar = 1$), удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\hat{S}_{\mathbf{n}}^x, \hat{S}_{\mathbf{n}}^y] = i\delta_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} \hat{S}_{\mathbf{n}}^z \quad (8)$$

Слабое магнитное поле \mathbf{B} введено в гамильтониан, чтобы выделить направление (ось oZ) намагничивания в кристалле. Это приходится делать потому, что в целях упрощения дальнейших выкладок в гамильтониан не включены взаимодействия спинов с электрическим полем анизотропии кристалла. Как уже нами отмечалось, такие взаимодействия имеют релятивистский характер и являются малыми. Хотя такие взаимодействия и малы по сравнению с обменным взаимодействием, они естественным образом выделяют в кристалле направление намагничивания. Напомним также, что вследствие быстрого убывания функции $J(\mathbf{n} - \mathbf{m})$ с расстоянием между атомами, в сумме (7) можно учитывать взаимодействие только между ближайшими атомами.

Введенный гамильтониан, как легко убедиться, коммутирует с оператором квадрата суммарного спина и его проекцией на магнитное поле $\mathbf{B} = \{0, 0, B\}$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = \left(\sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \right)^2, \quad \hat{S}_z = \sum_{\mathbf{n}} \hat{S}_{\mathbf{n}}^z \quad (10)$$

Квадрат оператора спина $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}^2$ каждого атома имеет только одно собственное значение $S(S+1)$, где S - одно из значений $1/2, 1, 3/2, \dots$. Спинорные операторы действуют в пространстве спинорных функций $|S, S_z\rangle$, где S_z принимает $2S+1$ значений, $\pm S, \pm(S-1), \dots$. Операторы $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ можно заменить операторами

$$\hat{S}^z \equiv \hat{S}_z, \quad \hat{S}^+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad \hat{S}^- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y, \quad (11)$$

удовлетворяющими перестановочным соотношениям:

$$[\hat{S}^+, \hat{S}^-] = 2\hat{S}^z, \quad [\hat{S}^z, \hat{S}^+] = \hat{S}^+, \quad [\hat{S}^z, \hat{S}^-] = -\hat{S}^-. \quad (12)$$

Операторы \hat{S}^+, \hat{S}^- в пространстве спинорных функций $|S, S_z\rangle$ имеют следующие отличные от нуля матричные элементы:

$$\langle S, S_z + 1 | \hat{S}^+ | S, S_z \rangle = \langle S, S_z | \hat{S}^- | S, S_z + 1 \rangle = \sqrt{(S - S_z)(S + S_z + 1)}. \quad (13)$$

Как видно, оператор \hat{S}^+ увеличивает, а оператор \hat{S}^- уменьшает на единицу проекцию спина на ось z .

Воспользуемся теперь этими формулами для преобразования гамильтониана (7). При этом мы должны считать, что формулы (11) - (13) справедливы отдельно для каждого узлового спина $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}$. Спинорные операторы, относящиеся к разным атомам, коммутируют между собой.

Используя тождество

$$\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{m}} = \hat{S}_{\mathbf{n}}^z \hat{S}_{\mathbf{m}}^z + \frac{1}{2} (\hat{S}_{\mathbf{n}}^+ \hat{S}_{\mathbf{m}}^- + \hat{S}_{\mathbf{n}}^- \hat{S}_{\mathbf{m}}^+) \quad (14)$$

гамильтониан (7) можно преобразовать к виду

$$\hat{H} = E_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (15)$$

где

$$E_0 = -\mu_0 B N S - \frac{1}{2} N S L(0),$$

$$\hat{H}_1 = (\mu_0 B + L(0)) \sum_{\mathbf{n}} (S - \hat{S}_{\mathbf{n}}^z) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{S}_{\mathbf{n}}^- \hat{S}_{\mathbf{m}}^+,$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) (S - \hat{S}_{\mathbf{n}}^z) (S - \hat{S}_{\mathbf{m}}^z),$$

$$L(0) = S \sum_{\mathbf{n}} J(\mathbf{n}), \quad \mu = N \mu_0.$$

В ферромагнетике обменные интегралы $J(\mathbf{n})$ положительны. Минимум энергии ($E_{\min} = E_0$) соответствует состоянию, при котором все спины направлены вдоль поля. Возбужденные состояния образуются при повороте одного или нескольких спинов против поля.

Представление спиновых операторов через операторы спиновых возбуждений.

Квадрат оператора спина каждой частицы в узле имеет только одно собственное значение $S(S+1)$. Следовательно, три оператора $\hat{S}^+, \hat{S}^-, \hat{S}^z$ связаны между собой равенством

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}^z)^2 + \frac{1}{2} (\hat{S}^+ \hat{S}^- + \hat{S}^- \hat{S}^+) = S(S+1).$$

Поэтому Эти операторы можно выразить через два новых независимых оператора $\hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+, \hat{\mu}_{\mathbf{n}}$ - операторы спиновых возбуждений.

Процедура представление спиновых операторов через операторы спиновых возбуждений более сложная, чем в случае фононных возбуждений. Наиболее удобным такое представление связано с так называемым методом Голдстейна – Примакова. Если атом имеет спин S , то

$$\hat{S}_{\mathbf{n}} = \hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+ \sqrt{2S - \hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+ \hat{\mu}_{\mathbf{n}}}, \quad \hat{S}_{\mathbf{n}}^+ = \sqrt{2S - \hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+ \hat{\mu}_{\mathbf{n}}} \hat{\mu}_{\mathbf{n}}, \quad \hat{S}_{\mathbf{n}}^z = S - \hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+ \hat{\mu}_{\mathbf{n}}, \quad (16)$$

где $\hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+, \hat{\mu}_{\mathbf{n}}$ - операторы рождения и уничтожения спинового возбуждения на узле \mathbf{n} кристалла. При этом под спиновыми возбуждениями молекулы мы будем понимать уменьшение на единицу проекции спина вдоль магнитного поля. Перестановочные соотношения (12) для операторов спинов удовлетворяются, если операторы $\hat{\mu}_{\mathbf{n}}^+, \hat{\mu}_{\mathbf{n}}$ удовлетворяют бозевским коммутационным соотношениям

$$[\hat{\mu}_n, \hat{\mu}_m^+] = \delta_{n,m}. \quad (17)$$

Напомним, что операторы под знаком корня надо понимать в смысле разложения соответствующего корня в (16) в бесконечный ряд по операторам $\hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n$.

В связи с тем, что спин атомов фиксирован, новые операторы действуют в пространстве функций от целых чисел N_n , пробегающих только $2S+1$ значений: $0, 1, 2, \dots, 2S$. Ограничение «чисел заполнения» отличают новые операторы от обычных бозевских операторов, которые действуют в пространстве функций с произвольными числами заполнения. Удовлетворение условий $N_n \leq 2S$ создает ряд трудностей, которые не имеют существенного значения только при низких температурах, когда возбужденные состояния близки к основному, то есть, содержат малое число перевернутых спинов, что может быть выражено неравенством

$$\langle \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n \rangle \ll S. \quad (18)$$

Как уже говорилось, радикалы в (16) следует понимать как бесконечные ряды по степеням $\hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n / 2S$

$$\hat{S}_n = \sqrt{2S} \left(\hat{\mu}_n^+ - \frac{1}{4S} \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n + \dots \right).$$

Тогда при выполнении неравенства (18) можно сохранить в (16) только первые слагаемые:

$$\hat{S}_n^- = \hat{\mu}_n^+ \sqrt{2S}, \quad \hat{S}_n^+ = \hat{\mu}_n^- \sqrt{2S}, \quad \hat{S}_n^z = S - \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n. \quad (19)$$

Используя эти приближенные выражения, гамильтониан (15) можно преобразовать к виду

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (20)$$

где

$$\hat{H}_0 = E_0 + [\mu B + L(0)] \sum_n \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n - S \sum_{n \neq m} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_m, \quad (21)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{1}{2} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n \hat{\mu}_m^+ \hat{\mu}_m.$$

Энергетический спектр изотропного ферромагнетика при малых возбуждениях

В приближении малого числа возбуждений $\langle \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n \rangle \ll S$ оператор \hat{H}_{int} (20) можно рассматривать как возмущение. Тогда в нулевом приближении энергетический спектр спиновых возбуждений определяется оператором

$$\Delta \hat{H} = \hat{H} - E_0 = [\mu B + L(0)] \sum_n \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_n - S \sum_{n \neq m} J(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \hat{\mu}_n^+ \hat{\mu}_m \quad (22)$$

Диагонализация оператора (22) осуществляется каноническим преобразованием к операторам рождения и уничтожения $\hat{\mu}_k^+, \hat{\mu}_k$ элементарных спиновых возбуждения – **магнонов**, характеризующихся определенным значением квазиимпульса $\hbar \mathbf{k}$. Если кристалл содержит N элементарных ячеек, то это преобразование имеет вид:

$$\hat{\mu}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{\mu}_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}). \quad (23)$$

Подставив это выражение в (22), получим

$$\Delta \hat{H} = \sum_k E(\mathbf{k}) \hat{\mu}_k^+ \hat{\mu}_k, \quad (24)$$

где

$$E(\mathbf{k}) = \mu B + \varepsilon(\mathbf{k}),$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = L(0) - L(\mathbf{k}), \quad L(\mathbf{k}) = S \sum_{\mathbf{n} \neq 0} J(\mathbf{n}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}).$$

В связи с тем, что обменные интегралы $J(\mathbf{n})$ экспоненциально убывают

$$J(\mathbf{n}) \sim \exp\left(-\frac{2|\mathbf{n}|}{a_B}\right), \quad a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm},$$

с ростом \mathbf{n} , в последней сумме можно учитывать только взаимодействие с атомами ближайшего окружения. Если ν - число ближайших соседей (6 для простой кубической решетки, 8 для объемноцентрированной и 12 для гранецентрированной) в кубическом кристалле с постоянной решетки a , то

$$L(\mathbf{k}) = SJ\nu \cos ka \quad (25)$$

Следовательно, в области малых значений $ka \ll 1$ закон дисперсии энергии магнонов можно записать в виде:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = L(0) - L(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*},$$

где

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\nu S J a^2}$$

- эффективная масса магнона. Для оценки эффективной массы можно положить $\nu = 6$, $S = 1/2$, $a = 10^{-8} \text{ см}$, $J = \kappa T_c$, κ - постоянная Больцмана, T_c - температура Кюри, тогда

$$m^* \approx 10^4 m_e / T_c,$$

где m_e - масса электрона.

Имеется определенная аналогия между спиновыми волнами и колебаниями атомов в твердых телах. Магноны и фононы вносят вклад в теплоемкость твердого тела. В кристаллах чистых ферромагнитных металлов в каждой элементарной ячейке имеется по одному иону. Поэтому в этих кристаллах только одна ветвь спиновых волн. При этом энергия магнонов стремится к нулю при приближении их волновых векторов к центру зоны Бриллюэна. Эту ветвь называют акустической ветвью магнонов.

В ферромагнитных сплавах ($Fe-Cr$, $Fe-Ni$, $Fe-Ni-Al$ и др.) в элементарной ячейке содержится несколько магнитоактивных ионов. Они имеют и соответствующее число ветвей спиновых волн. Одна из них акустическая. Частоты других ветвей стремятся к конечным пределам при увеличении длины волны. Эти ветви называются оптическими ветвями магнонов.