

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Анизотропные взаимодействия в магнитных кристаллах с ионами в S-состоянии. Наноструктуры

С.Г. Овчинников, В.В. Руденко

*Обсуждаются механизмы анизотропии соединений с ионами в S-состоянии, в частности детально экспериментально исследованный лишь в последнее время "одноионный" обменный источник, теоретически разработанный Никифоровым с соавторами на основе двухионной модели. Приводятся результаты, показывающие значительность вклада "одноионного" обменного механизма анизотропии. Обсуждаются обобщённый независимый метод количественного описания и предсказания анизотропии магнитоупорядоченных кристаллов. Анализируются возможности метода для исследования мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в области существования спиновой циклоиды. Рассматриваются анизотропные взаимодействия, играющие важную роль в образовании наноструктур — спиновых вихрей (скирмионов) — в соединениях  $\text{MnSi}$  и  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ .*

PACS numbers: 75.25.-j, 75.30.Gw, 76.30.Fc

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201412b.1299

## Содержание

1. Введение (1299).
  2. Описание магнитной анизотропии кристаллов (1300).
    - 2.1. Феноменологическое описание магнитной анизотропии ромбоэдрических, гексагональных и тетрагональных антиферромагнитных кристаллов.
    - 2.2. Феноменологическое описание магнитной анизотропии кубических ферро- и ферримагнитных кристаллов.
    - 2.3. "Микроскопические" источники магнитной анизотропии. Теоретическое описание.
    - 2.4. Экспериментальное исследование анизотропных взаимодействий в ромбоэдрических диамагнитных кристаллах с примесными S-ионами.
    - 2.5. Анизотропные взаимодействия в парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриках с S-ионами.
    - 2.6. Источники одноосной и гексагональной анизотропии в магнитоцентрированных кристаллах с ионами в S-состоянии. Обобщённый независимый метод адекватного количественного описания магнитной анизотропии.
  3. Мультиферроик феррит висмута. Возможности исследования одноосной анизотропии (с использованием диамагнитного аналога с примесью  $\text{Fe}^{3+}$ ) в области параметров существования спиновой циклоиды  $\text{BiFeO}_3$  (1312).
  4. Анизотропные взаимодействия и наноструктуры, скирмионы (1313).
  5. Заключение (1317).
- Список литературы (1317).

С.Г. Овчинников, В.В. Руденко. Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, 660036 Красноярск, Российская Федерация  
E-mail: sgo@iph.krasn.ru, rvv@iph.krasn.ru

Статья поступила 21 декабря 2013 г.,  
после доработки 21 июня 2014 г.

## 1. Введение

Возможность практического применения магнитных материалов существенно зависит от величины и характера анизотропных взаимодействий, осознанный прогноз которых основан на их экспериментальных и теоретических исследованиях.

В настоящем обзоре в основном рассмотрены магнитоупорядоченные соединения, для которых установлены параметры спиновых гамилтонианов, необходимые для количественной оценки анизотропии. Эти параметры обычно получают из спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на диамагнитных аналогах с примесью ионов магнитоцентрированного вещества. На основе таких данных, полученных для магнитоупорядоченных соединений, обобщены приведённые в литературе результаты исследований анизотропии.

Использование изоструктурных диамагнитных аналогов является единственной экспериментальной методикой для проверки моделей, на основе которых рассчитываются поля анизотропии. Катионы диамагнитных аналогов имеют целиком заполненную внешнюю электронную оболочку (следовательно, более инертную по отношению к примесям) и такой же заряд, как и в магнитоупорядоченном кристалле. О высокой степени ионности рассматриваемых соединений свидетельствуют монотонные зависимости констант спиновых гамилтонианов от параметров решётки. Поэтому при совпадении параметров решётки (или их отношения (см. рис. 2 в разделе 2.4.1)) диамагнитного аналога и магнитоупорядоченного вещества могут быть воспроизведены с хорошим приближением величина и симметрия кристаллических электрических полей. Однако часто оказывается сложным подобрать диамагнитный аналог с парамет-

рами решётки, близкими к параметрам решётки магнитоупорядоченного кристалла. Поэтому, если имеется возможность, используют серию диамагнитных кристаллов с примесью, для которых строится зависимость констант спинового гамильтониана от некоторого параметра (в данном случае от параметра решётки). Такой подход использовался достаточно давно для оценки вклада одноионного механизма.

В настоящем обзоре, в частности, приведены результаты исследований одиночных ионов и пар ионов. Теорию одноионной модели для кубических кристаллов разработал Вольф (W.P. Wolf) [1]. Теория "однойонной" обменной анизотропии на основе двухионной модели развита А.Е. Никифоровым с соавторами [2]. При вычислении вклада двухионного механизма в поле анизотропии магнитоупорядоченного кристалла из данных ЭПР учитывалась пара взаимодействующих парамагнитных ионов в диамагнитных соединениях, а затем, в соответствии с определением для магнитоконцентрированного вещества, бралась аддитивная сумма по ближайшим соседям (см. разделы 2.4.2, 2.4.3).

Исследуемые "традиционные" соединения различаются кристаллической и магнитной структурой. С точки зрения кристаллической структуры, это кубические, гексагональные тригональные и тетрагональные материалы. В магнитном отношении — это парамагнитные кристаллы, представляющие собой диамагнитные матрицы с введёнными в них  $3d^5$ - или  $4f^7$ -ионами для наблюдения тонкой структуры ЭПР-спектров одиночных ионов или пар. Магнитоупорядоченными кристаллами являются антиферромагнетики (в том числе одномерные), ферриты и ферромагнетики. К таким "традиционным" соединениям относятся  $MnF_2$ ,  $EuO$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $(CH_3)_4NMnCl_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $FeVO_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ . В настоящем обзоре рассмотрены также соединения (в частности, ромбоэдрический  $YFe_3(BO_3)_4$ ), экспериментально исследованные в последнее время группами А.А. Мухина [3] и А.И. Панкраца [4]. Все эти соединения послужили основой для разработки обобщённого независимого экспериментального метода количественного описания и предсказания магнитной анизотропии кристаллов (см. раздел 2.6).

Для ряда кристаллов, интенсивно исследуемых в последнее время, в частности для мультиферроика  $BiFeO_3$ , диэлектрика  $Cu_2OSeO_3$  и металлического  $MnSi$ , рассмотрены анизотропные взаимодействия (см. разделы 3 и 4). В последних двух соединениях наблюдается решётка спиновых вихревых образований (наноструктур) — скирмионов. Отмечена важность анизотропных взаимодействий в  $BiFeO_3$  и кристаллах с наноструктурами, в том числе при формировании скирмионов.

В качестве теоретического аппарата в настоящем обзоре используется в основном метод спинового гамильтониана, который, согласно последним данным, может быть также применён к  $MnSi$  (описание свойств этого соединения может основываться на S-подобных волновых функциях магнитных ионов (см. раздел 4)) и  $Cu_2OSeO_3$ . На основе спинового гамильтониана в обзоре рассмотрены три источника, ответственных за магнитную анизотропию кристаллов с ионами в S-состоянии: дипольный, одноионный и "однойонный" обменный (симметричный анизотропный обмен), а также антисимметричное анизотропное обменное взаимодействие — взаимодействие Дзялошинского – Мории.

Ионы в S-состоянии являются наполовину заполненными d- или f-электронами и формально имеют сферическую оболочку с нулевым орбитальным моментом. Однако примесь верхних состояний приводит к появлению орбитального момента, искажению электронного облака и, как следствие, ко взаимодействию спина иона соединения с кристаллическим полем посредством спин-орбитальной связи (это природа однойонной анизотропии). Природа "однойонного" обменного механизма состоит в изменении перекрытия орбитальных волновых функций пары ионов при повороте спина. В [2] учитывалось изменение спина за счёт примеси верхних состояний, а значит, и величины обменного взаимодействия в паре ионов, в отличие от этого в обычном однойонном механизме таким изменением пренебрегается. "Однойонная" обменная анизотропия получена в третьем порядке теории возмущений. При этом матричные элементы линейно зависят от изотропного обменного взаимодействия и квадратично — от спин-орбитального взаимодействия. Энергия анизотропии такой природы может быть представлена как функция отдельных спинов [2]. Кроме того, при сильном обменном взаимодействии между ионами пары операторы Гамильтона могут быть записаны в терминах общего спина  $S = s_1 + s_2$  (см. раздел 2.4.2).

Работа Никифорова с соавторами [2] и метод исследования "однойонного" обменного механизма (с использованием диамагнитных аналогов (см. разделы 2.4.2–2.4.4)) позволили добавить к константам спинового гамильтониана пары два новых параметра: "однойонный" обменный параметр и константу, описывающую вклад вследствие искажения решётки диамагнитного "хозяина" "чужой" примесной парой. В результате была решена проблема "несоответствия" однойонных констант, извлекаемых из одиночных и парных ЭПР-спектров диамагнитных кристаллов с примесью парамагнитных ионов.

В качестве экспериментальных методов обычно используются антиферромагнитный резонанс (АФМР) и ЭПР. Знак взаимодействия Дзялошинского – Мории совсем недавно был определён (см. раздел 2.6) методом дифракции синхротронного излучения, взаимодействующего с электрической и магнитной системами кристалла. Для наблюдения скирмионов в соответствующих соединениях, как правило, используются метод малоуглового рассеяния нейтронов, эффект Холла и лоренцевская микроскопия.

Кроме того, в обзоре обсуждаются возможности исследования магнитной анизотропии в области существования спиновой циклоиды [5] ромбоэдрического сегнетомагнетика  $BiFeO_3$ , являющегося перспективным для создания на его основе технических устройств [5–8]. Число работ, посвящённых исследованиям этого соединения, в последнее время интенсивно растёт (см., например, [7, 8] и приведённые там ссылки).

## 2. Описание магнитной анизотропии кристаллов

### 2.1. Феноменологическое описание магнитной анизотропии ромбоэдрических, гексагональных и тетрагональных антиферромагнитных кристаллов

Магнитные свойства ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллов со структурой кальцита ( $FeVO_3$ ,

MnCO<sub>3</sub>) и корунда ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) описываются теорией Дзялошинского [9]. Магнитная структура этих кристаллов может быть охарактеризована двумя подрешётками. Согласно [9] свободная энергия может быть разложена в ряд по степеням векторов приведённой намагниченности  $\mathbf{m} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)/M$  и антиферромагнетизма  $\mathbf{l} = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)/M$ , где  $M = 2|\mathbf{M}_1| = 2|\mathbf{M}_2|$ . Разложение свободной энергии с точностью до членов четвёртого порядка в полярной системе координат, связанной с осями кристалла ( $z||c_3, y||c_2$ ), имеет вид [9, 10]

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} B \mathbf{m}^2 + \frac{1}{2} a \cos^2 \theta + \frac{1}{2} c \cos^4 \theta + \frac{1}{2} b m_z^2 + \\ & + d \sin \theta (m_y \cos \varphi - m_x \sin \varphi) + \\ & + q \sin^3 \theta \cos \theta \cos (3\varphi) + t m_z \sin^3 \theta \sin (3\varphi) + \\ & + e \sin^6 \theta \cos (6\varphi). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $B$  — обменная константа,  $a$  и  $c$  — константы одноосной магнитной анизотропии второго и четвёртого порядка соответственно,  $b$  — константа одноосной анизотропии вектора ферромагнетизма,  $d$  — константа Дзялошинского,  $q$  — константа гексагональной анизотропии,  $t$  — константа гексагональной анизотропии вектора ферромагнетизма,  $e$  — константа гексагональной анизотропии шестого порядка. Угол  $\theta$  (для вектора антиферромагнетизма) полярной системы координат отсчитывается от оси  $c_3$ , а угол  $\varphi$  — от плоскости симметрии кристалла (ось  $x$ ).

Первый член в правой части (1) характеризует обменную энергию кристалла, второй, третий и четвёртый — одноосную анизотропию, пятый — взаимодействие Дзялошинского, приводящее к появлению слабого ферромагнетизма, последние три члена описывают энергию анизотропии в базисной плоскости.

Второй и третий члены в правой части (1) могут быть использованы для описания одноосной анизотропии в антиферромагнитных гексагональных, тетрагональных кристаллах, в частности в (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NMnCl<sub>3</sub>, MnF<sub>2</sub>, а также в ромбоэдрическом YFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

## 2.2. Феноменологическое описание магнитной анизотропии кубических ферро- и ферримагнитных кристаллов

Одними из представителей кубических кристаллов, которые будут рассматриваться в настоящем обзоре, являются феррит-гранат иттрия Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и ферромагнетик EuO.

Магнитная анизотропия кубических ферро- и ферримагнитных кристаллов может быть выражена в терминах свободной энергии  $\Phi$ , которая является функцией направляющих косинусов вектора намагниченности относительно кристаллографических осей. Свободная энергия  $\Phi$  может быть представлена в виде ряда [11]:

$$\Phi = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \quad (2)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая константы анизотропии,  $\alpha_n$  — направляющие косинусы.

Константы анизотропии для граната имеют вид  $K_i = K_{ia} + K_{id}$ , где индексы  $a$  и  $d$  относятся соответственно к октаэдрической и тетраэдрической подрешёткам,  $i = 1, 2$  — порядок константы. Результирующее поле анизотропии может быть записано в виде  $H_{iA} = (M_a H_{ia} + M_d H_{id})/M$ , где  $M = M_a + M_d$  — суммарная намагниченность,  $H_{ij} = K_{ij}/M_j$ ,  $j = a, d$ .

## 2.3. "Микроскопические" источники магнитной анизотропии. Теоретическое описание

Одним из важных источников анизотропии в кристаллах с низкой симметрией являются дальнедействующие дипольные взаимодействия. Второй механизм, присутствующий во всех соединениях с S-ионами, — одноионный, и третий механизм — анизотропный обмен.

Количественные оценки на основе одноионной модели [1] для Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [12], EuO [13],  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeBO<sub>3</sub> и MnCO<sub>3</sub> [14–16] (с использованием констант спинового гамильтониана, извлечённых на серии изоструктурных диамагнитных аналогов, включающих в себя примесь одиночных ионов Fe<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> соответственно) с учётом дипольного взаимодействия, показали существенное расхождение с экспериментальными данными, полученными на магнитоконцентрированных кристаллах. В связи с этими результатами и рядом аналогичных результатов для других соединений возникли сомнения по поводу адекватности параметров, извлекаемых из данных по исследованию изоструктурного диамагнитного кристалла, как предполагалось, из-за существенных искажений решётки, вносимых одиночными ионами магнитоконцентрированного вещества. Также подвергались сомнению справедливость одноионной модели и тем самым возможность получения на её основе достоверных количественных оценок, поскольку эта модель, хотя она и основана на квантово-механическом расчёте, содержит некоторые моменты теории молекулярного поля [17, 18]. Возможной причиной расхождения с экспериментальными данными может являться отсутствие учёта "одноионной" обменной анизотропии в этих соединениях.

Количественные разногласия одноионной модели с результатами опытов привели, с одной стороны, к появлению экспериментальных работ — первая из них была выполнена на магниторазбавленных галлием железо-иттриевых гранатах, для которых было обнаружено влияние обменного поля на константы спинового гамильтониана иона Fe<sup>3+</sup> [19]. С другой стороны, появилась теоретическая работа Никифорова с соавторами [2], в которой был проведён расчёт магнитной анизотропии на основе двухионной модели методом теории возмущений; в качестве возмущающих использовались члены обменного и спин-орбитального взаимодействия. В этой модели анизотропия появляется в третьем порядке теории возмущений, в которой матричные элементы линейны по энергии обменного взаимодействия и квадратично зависят от энергии спин-орбитального взаимодействия. В [2] получен описывающий анизотропные взаимодействия спиновый гамильтониан, приведённый в виде выражений связывания тензорных операторов, которые могут быть формально представлены как эквивалентные спиновые операторы [20, 21]. Тогда разложение по неприводимым тензорным операторам даёт выражения, содержащие "одноионную" обменную анизотропию, которая может быть представлена как функция отдельного спина, и, по мнению авторов [2], эта функция может достигать значительной величины в кристаллах с S-ионами. Однако работа [2] долго оставалась не замеченной экспериментаторами.

Физической причиной магнитной анизотропии, обусловленной анизотропными обменными взаимодействиями, является изменение при повороте спинов  $\mathbf{s}_i$  и  $\mathbf{s}_j$  перекрытия орбитальных волновых функций  $i$ , следовательно, величины электростатического взаимодей-

вия обоих ионов, в результате чего энергия становится зависящей от ориентации  $\mathbf{s}_i$  и  $\mathbf{s}_j$  относительно осей кристалла. В течение длительного времени считалось, что такой механизм симметричного анизотропного обмена не может давать существенного вклада в магнитную анизотропию в соединениях с S-ионами.

Качественно новая информация о природе анизотропных взаимодействий может быть получена при экспериментальном исследовании парных взаимодействий парамагнитных ионов в диамагнитных кристаллах. Однако пока существует всего лишь четыре экспериментальные работы [22–25] на парах  $\text{Mn}^{2+}$  с достаточно полной расшифровкой тонкой структуры ЭПР-спектра. Работы такого рода на ионах  $\text{Fe}^{3+}$  появились лишь в последнее время.

**2.3.1. Дипольный вклад в магнитную анизотропию ромбоэдрических, гексагональных и тетрагональных кристаллов.** Ромбоэдрические, гексагональные и тетрагональные кристаллы принадлежат классу относительно низкосимметричных кристаллов, для которых вклад магнитных дипольных взаимодействий в анизотропию весьма важен.

Проблема вычисления энергии дипольных взаимодействий в кристаллах связана не только с условной сходимостью решёточных сумм, которые посредством существующих методов [26] могут быть трансформированы в абсолютно быстросходящиеся ряды, но и с громоздкостью этих выражений, что может привести к ошибке в вычислениях. Поэтому для получения достоверной информации о дипольных полях в кристаллах  $\text{FeVO}_3$ ,  $\text{FeF}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  построены их зависимости от параметров решётки кристаллов [14, 27]. Значения дипольных полей одноосной анизотропии для вектора антиферромагнетизма  $H_{\text{Адир}}$  рассматриваемых соединений приведены в табл. 2 в разделе 2.6.

Отклонения расчётных значений от экспериментальных данных могут быть связаны с наличием вкладов других механизмов в эффективные поля одноосной анизотропии этих кристаллов. Наиболее вероятным дополнительным источником может являться связь спина с электрическими полями кристалла. Из работ [12, 13, 28, 29] следует, что этот источник, по-видимому, даёт существенный вклад в анизотропию кубических и большинства одноосных кристаллов. Одноионный источник, в частности, может оказаться определяющим для базисной анизотропии ромбоэдрических кристаллов. В пользу такого предположения свидетельствуют зависимости положения линий спектров ЭПР, наблюдаемые на изоструктурных кальциту кристаллах с примесями  $\text{Mn}^{2+}$  [30] и  $\text{Fe}^{3+}$  [31] при вращении постоянного магнитного поля вокруг оси третьего порядка под углом к плоскости (111). Расчёт вклада одноионного механизма в гексагональную анизотропию ромбоэдрических слабоферромагнитных кристаллов проведён в [32–34].

**2.3.2. Одноионная энергия гексагональной магнитной анизотропии в ромбоэдрических слабоферромагнитных кристаллах.** Кристаллическая структура  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  определена в [35], ромбоэдрических кристаллов  $\text{FeVO}_3$  приведена, например, в [14], а  $\text{MnCO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — в [36].

Расчёты, проведённые в [14, 32, 33] на основе беспримесного кристалла  $\text{FeVO}_3$ , будут также справедливыми для описания одноосной и гексагональной анизотропии

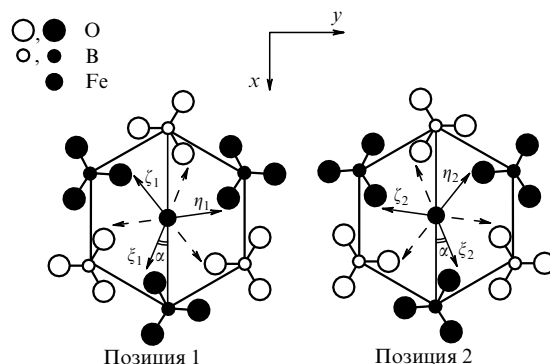


Рис. 1. Распределение кубических осей кристаллического поля для двух неэквивалентных позиций иона  $M$  в решётке  $M\text{VO}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) [14, 31].

карбоната марганца и гематита. Выражения для констант одноосной анизотропии в  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  и  $\text{MnF}_2$  (кристаллическая структура представлена в [37]) будут совпадать с аналогичными выражениями для ромбоэдрических кристаллов.

На рисунке 1 приведены две неэквивалентные позиции в решётке кристалла  $\text{FeVO}_3$ . Неэквивалентность позиций 1 и 2 обусловлена различной ориентацией групп  $\text{VO}_3$  в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка кристалла. Группы  $\text{VO}_3$  представлены на рисунке в виде соединённых между собой прямыми отрезками кружков (атомов): в центре атом  $V$ , вокруг него симметрично расположены три атома  $O$ . Группы  $\text{VO}_3$ , изображённые тёмным цветом, лежат выше плоскости рисунка, а светлые — ниже. Одна из плоскостей симметрии кристалла, проходящая через октаэдрические комплексы 1 и 2, образованные лигандами, обозначена сплошной тонкой линией.

Из рассмотрения симметрии октаэдрических комплексов может быть найдено распределение осей аксиального и кубического полей для двух неэквивалентных позиций ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Взаимно перпендикулярные кубические оси кристаллического поля  $\xi_j, \eta_j, \zeta_j$  обозначены стрелками. Сплошные стрелки соответствуют положительной проекции на ось  $z$ , а штриховые — отрицательной (ось  $z$  выходит из плоскости рисунка). Проекции осей  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$  и  $\xi_2, \eta_2, \zeta_2$  на плоскость (111) разориентированы и отклонены от плоскостей симметрии кристалла в системе  $xuz$  (расположенной на ионе 1) на углы  $\alpha_{\text{cf}1} = \alpha$  и  $\alpha_{\text{cf}2} = -\alpha$  соответственно. Углы  $\alpha_{\text{cf}j}$  отсчитываются от проекций осей кубического поля на плоскость (111) к оси  $x$ ; положительным считается поворот от оси  $x$  к оси  $y$ , индексы  $j = 1, 2$  соответствуют позициям 1, 2. Аксиальные компоненты кристаллического поля комплексов совпадают между собой, и они направлены по оси третьего порядка кристалла. Такое распределение осей в кристаллах со структурой кальцита подтверждается данными ЭПР [14, 30, 31].

Спиновый гамильтониан в системе координат  $xuz$ , расположенной на  $j$ -м ионе, может быть записан на основе [14, 30, 32, 33] в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^2 \left\{ g\mu_B \mathbf{H}_j^{\text{eff}} \cdot \mathbf{s}_j + \frac{1}{3} D_{\text{cf}} O_{2j}^0 + \frac{F_{\text{cf}}}{180} O_{4j}^0 - \frac{\alpha_{\text{cf}}}{180} [O_{4j}^0 - 20\sqrt{2}(\cos(3\alpha_{\text{cf}j}) O_{4j}^3 - \sin(3\alpha_{\text{cf}j}) \bar{O}_{4j}^3)] \right\}, \quad (3)$$

где  $D_{cf}$  и  $F_{cf}$  — аксиальные константы второго и четвёртого порядка соответственно;  $a_{cf}$  — константа кубического кристаллического поля;  $g$  — фактор спектроскопического расщепления, который считается изотропным;  $\mu_B$  — магнетон Бора;  $\mathbf{H}_j^{\text{eff}}$  — обменное поле на  $j$ -м ионе или представляет собой внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$  (в зависимости от того, какой кристалл рассматривается: магнитоцентрированный или диамагнитный с примесью парамагнитного иона);  $\mathbf{s}$  — спин иона;  $O_n^m$  — эквивалентные спиновые операторы, вид которых приведён, например, в [20]. Второй и третий члены в правой части описывают взаимодействия аксиальной симметрии, а следующие за ними члены — взаимодействия кубической симметрии.

Температурная зависимость гексагональной одноионной анизотропии, рассчитанная в [14, 32], имеет вид

$$H_{qcf}(\text{Fe}^{3+}) \sin^6 \theta \cos(6\varphi) = -\frac{a_{cf}^2 \cos^2(3\alpha_{cf}) r^2(Y)}{18(H_A(0) + H_D^2(0)/H_E(0)) B_3^3(x) s^2} \sin^6 \theta \cos(6\varphi). \quad (4)$$

Здесь константа  $a_{cf}$  выражена в эрстедах, угол  $\alpha_{cf}$  выражен в градусах,  $r(Y)$  — функция температуры, введённая Вольфом [1] (см. также, например, [14, 32, 33]);  $H_A(0) = a(0)/M(0)$ ,  $H_D(0) = d(0)/M(0)$ ,  $H_E(0) = B(0)/M(0)$ ;  $s$  — спиновое число, равное 5/2;  $B_3(x)$  — функция Бриллюэна; для  $H_A(T)$  учитывался вклад только дипольного взаимодействия, так как одноионный и "одноионный" обменный вклады примерно компенсируют друг друга (см. табл. 2 в разделе 2.6).

**2.3.3. Примесная одноионная анизотропия в кристаллах FeVO<sub>3</sub>. Феноменологическое рассмотрение.** Существование точки компенсации гексагональной анизотропии в FeVO<sub>3</sub>, её различная величина для разных образцов при низких температурах, а также значительное возрастание ширины линии АФМР при  $T \leq 20$  К свидетельствуют о наличии примесей [14, 32–34]. Кроме того, наличие примеси проявляется в наблюдении [14] методом АФМР одноосной анизотропии в базисной плоскости кристаллов FeVO<sub>3</sub>. Одноосная анизотропия значительной величины в базисной плоскости появлялась в интервале температур, меньших 30 К. Такими примесями могут являться ионы Fe<sup>2+</sup>, возникающие в результате появления вакансий групп VO<sub>3</sub><sup>3-</sup> [38]. Ионы бора ковалентно сильно связаны с ионами кислорода, и они могут существовать как единое целое в растворе-расплаве при температурах роста кристалла [38]. Вследствие большой пространственной протяжённости групп VO<sub>3</sub><sup>3-</sup> их встраивание в кристалл затруднено, что обуславливает наличие вакансий этих групп. Уменьшение отрицательного заряда в кристалле приводит к появлению ионов Fe<sup>2+</sup>.

В [33, 34] предложена модель: вакансия группы VO<sub>3</sub><sup>3-</sup> — ион Fe<sup>2+</sup>. В такой модели после поворота вектора внешнего поля в базисной плоскости электрон перескакивает от иона Fe<sup>2+</sup> к Fe<sup>3+</sup> вокруг вакансии (координационное число 6). Для объяснения поведения этой системы был введён тензор анизотропии триклинной сингонии и решены кинетические уравнения для ионов Fe<sup>2+</sup> (точечная локальная симметрия позиций ионов железа c<sub>1</sub>).

Решение кинетических уравнений показало, что после поворота вектора антиферромагнетизма в базисной плоскости с момента времени  $t = t_0$  начинается релаксация примесной подсистемы. При  $t = \infty$  система приходит в равновесие, а вклад Fe<sup>2+</sup> в гексагональную анизотропию равен  $-D' \sin^3 \theta' \cos \theta' \cos(3\varphi' - \psi)$  [33, 34]. Здесь  $D'$  и  $\psi$  — соответственно константа и фазовый угол, зависящие от параметров тензора анизотропии для ионов Fe<sup>2+</sup>;  $\theta'$  и  $\varphi'$  — полярный и азимутальный углы вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{l}' = (\mathbf{M}'_1 - \mathbf{M}'_2)/M'$  ионов Fe<sup>2+</sup>,  $\mathbf{M}'_1$  и  $\mathbf{M}'_2$  — подрешёточные намагниченности,  $M' = 2|\mathbf{M}'_1| = 2|\mathbf{M}'_2|$ . Свободная энергия для Fe<sup>2+</sup> в кристалле FeVO<sub>3</sub> (примесная магнитная подсистема находится в термодинамическом равновесии с системой Fe<sup>3+</sup>) может быть выражена как [33]

$$\Phi' = A'(\sin \theta \sin \theta' \cos \varphi \cos \varphi' + \sin \theta \sin \theta' \sin \varphi \sin \varphi' + \cos \theta \cos \theta') + \frac{1}{2} a' \cos^2 \theta' - D' \sin^3 \theta' \cos \theta' \cos(3\varphi' - \psi), \quad (5)$$

где  $A'$  — константа изотропного обменного взаимодействия ионов Fe<sup>2+</sup>–Fe<sup>3+</sup>. Два последних члена в правой части (5) описывают одноосную и гексагональную анизотропии соответственно. Минимизация  $\Phi + \Phi'$  даёт выражение для общей эффективной энергии гексагональной анизотропии [33]:

$$\omega_q \sin^6 \theta \cos(6\varphi) = \omega_q(\text{Fe}^{3+}) \sin^6 \theta \cos(6\varphi) + \omega_q(\text{Fe}^{2+}) \sin^6 \theta \cos(6\varphi' - 2\psi) = \omega_q(\text{Fe}^{3+}) \sin^6 \theta \cos(6\varphi) - \frac{D'^2}{4a'} \sin^6 \theta \cos(6\varphi - 2\psi).$$

Отметим, что константа  $D'$  обратно пропорциональна температуре.

Так как гексагональная анизотропия меняет свой знак в точке компенсации, отсюда следует, что  $\psi = 90^\circ$  (во всём интервале температур). Для констант одноосной анизотропии

$$\omega_A = (a + a') \cos^2 \theta.$$

**2.3.4. Примесная анизотропия. "Микроскопическое" рассмотрение.** Согласно [17] ион Fe<sup>2+</sup> может находиться в синглетном или дублетном орбитальном основном состоянии, в зависимости от того, минимален или максимален потенциал аксиального электрического поля вдоль тригональной оси. Этот потенциал приведён в [39]. Вычисления [40] показали, что потенциал аксиального электрического поля вдоль тригональной оси будет минимальным, и тогда, согласно [17, 41], нижние уровни энергии могут быть описаны эффективным спином  $s = 1$ . Гамильтониан для примесного иона Fe<sup>2+</sup> в одноионном приближении в случае самой низкой симметрии имеет вид [20]

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^2 (g\mu_B \mathbf{H}_j^{\text{eff}} \mathbf{s}_j + A_2^0 O_{2j}^0 + A_2^1 O_{2j}^1 + A_2^2 O_{2j}^2 + \tilde{A}_2^1 \tilde{O}_{2j}^1 + \tilde{A}_2^2 \tilde{O}_{2j}^2).$$

Вид операторов  $O_n^m$  приведён, например, в [20]. Решение задачи для собственных значений этого гамильтониана даст выражение для энергетических уровней,

полученных в первом порядке теории возмущений [33]. Константа одноосной анизотропии для иона  $\text{Fe}^{2+}$ , найденная из разложения свободной энергии, может быть выражена как

$$a'(\text{Fe}^{2+}) \cos^2 \theta = 3Nc_0A_2^0 \frac{z_1'}{z_0'} \cos^2 \theta,$$

где  $N$  — число Авогадро,  $c_0$  — концентрация примеси  $\text{Fe}^{2+}$ , вид функций  $z_0', z_1'$  приведён в [33].

Энергия гексагональной эффективной анизотропии имеет вид

$$\omega_q'(\text{Fe}^{2+}) \sin^6 \theta \cos(6\varphi) = \frac{Nc_0B_{\text{imp}}}{(k_B T)^2} \frac{z_1'}{z_0'} \sin^6 \theta \cos(6\varphi).$$

Здесь  $B_{\text{imp}}$  — постоянная, которая включает в себя константы энергетических уровней [33],  $k_B$  — постоянная Больцмана.

**2.3.5. Анизотропный обмен в кристаллах гематита.** Интерпретация температурной зависимости эффективных полей анизотропии в гематите, в отличие от таковой в  $\text{FeVO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ , стоит особняком ввиду различия кристаллических структур и, следовательно, обменных полей. В элементарной ячейке гематита две пары наиболее близко расположенных друг к другу ионов железа, ось которых совпадает с  $c_3$ , обуславливают с хорошей точностью эффективное обменное поле этого кристалла. Об этом свидетельствуют измерения на парах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  методом ЭПР в изоструктурном кристалле корунда [42, 43].

Гамильтониан для пары ионов железа в гематите, описывающий одноосную анизотропию, может быть представлен, согласно [2, 44], в виде

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^2 g\mu_B \mathbf{H}_j^{\text{eff}} \cdot \mathbf{s}_j + A_{\text{ex}} O_{11}^0 O_{12}^0 + B_{\text{ex}} O_{21}^0 O_{22}^0 + C_{\text{ex}} O_{31}^0 O_{32}^0. \quad (6)$$

Здесь первый член в правой части представляет изотропную обменную энергию в приближении молекулярного поля, остальные члены описывают энергию анизотропного обмена, выраженную в терминах неприводимых тензорных спиновых операторов [20], которые по виду совпадают с эквивалентными спиновыми операторами;  $A_{\text{ex}}$ ,  $B_{\text{ex}}$  и  $C_{\text{ex}}$  — соответствующие обменные константы. Для упрощения записи в (6) опущены выражения "одноионной" обменной и одноионной анизотропии. Решение такой упрощённой задачи приведено в разделах 2.4.2, 2.4.3. Поля одноосной анизотропии первой и второй констант при произвольной температуре имеют вид [45]

$$\begin{aligned} H_A \cos^2 \theta &= \left[ (A'_{\text{dip}} + A'_{\text{ex}}) \frac{z_4}{5z_0} + B'_{\text{ex}} \frac{z_1^2}{5z_0 z_4} + C'_{\text{ex}} \frac{z_3}{5z_0} + \right. \\ &\quad \left. + D'_c \left( -\frac{z_1}{z_4} \right) + E'_c \left( -\frac{5z_2}{z_4} \right) \right] \cos^2 \theta, \\ H_c \cos^4 \theta &= - \left[ \frac{3}{2} B'_{\text{ex}} \frac{z_1^2}{5z_0 z_4} + \frac{25}{13} C'_{\text{ex}} \frac{z_3}{5z_0} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{7}{6} E'_c \left( -\frac{5z_2}{z_4} \right) \right] \cos^4 \theta. \end{aligned} \quad (7)$$

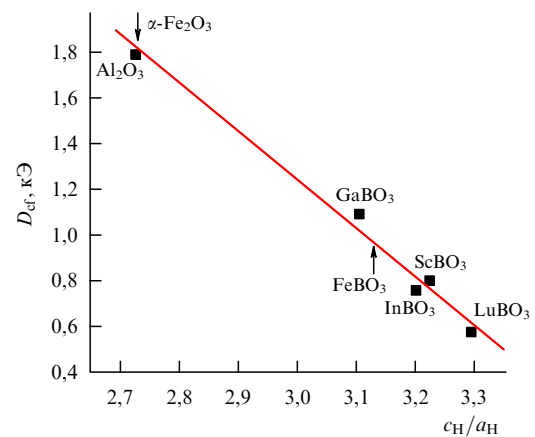
Здесь  $A'_{\text{dip}} = 10,04$  кЭ [28] — дипольное поле магнитоконцентрированного кристалла при  $T = 0$ , вычисленное непосредственно;  $A'_{\text{ex}}$ ,  $B'_{\text{ex}}$ ,  $C'_{\text{ex}}$  — поля анизотропного обмена, соответствующие константам  $A_{\text{ex}}$ ,  $B_{\text{ex}}$ ,  $C_{\text{ex}}$  гамильтониана (6);  $D'_c$  — одноионное плюс "одноионное" обменное поле анизотропии (в сумме — "одноионное" поле), определяемое инвариантами второго порядка гамильтониана (3), а также гамильтониана (8), приведённого в разделе 2.4.2;  $E'_c$  — "одноионное" поле, соответствующее инвариантам четвёртого порядка гамильтонианов (3) и (8). Выражения для  $z_0 - z_4$  приведены в [45]. В (7) также учтены опущенные выше выражения одноионной и "одноионной" обменной [2, 14, 33] анизотропии (отметим, что они имеют одинаковую операторную структуру).

## 2.4. Экспериментальное исследование анизотропных взаимодействий в ромбоэдрических диамагнитных кристаллах с примесными S-ионами

**2.4.1. Электронный парамагнитный резонанс одиночных ионов в ряде изоструктурных кристаллов  $\text{MVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).** Наиболее подробными исследованиями анизотропных взаимодействий в диамагнитных кристаллах с примесными S-ионами являются исследования с помощью метода ЭПР одиночных ионов. Однако целенаправленных исследований анизотропии магнитоконцентрированных веществ на основе данных ЭПР одиночных ионов проведено довольно мало. Так, ЭПР-исследования одиночных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ряде изоструктурных диамагнитных гранатов [12, 46] являются единственными целенаправленными работами такого рода.

Электронный парамагнитный резонанс одиночных ионов в ряде изоструктурных кристаллов  $\text{MVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) хорошо изучен, и мы приведём лишь основные результаты [14, 31]. На рисунках 2 и 3 представлены зависимости констант спинового гамильтониана (3) от параметров решётки, полученные методом ЭПР в кристаллах  $\text{MVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).

В литературе длительное время отсутствовала расшифровка парных спектров ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В связи со слабой изученностью парных взаимодействий методом ЭПР не проводилась также интерпретация констант, извлекаемых из эксперимента. По той же причине не была установлена связь между константами спиновых га-



**Рис. 2.** Зависимость константы  $D_{\text{sf}}$  спинового гамильтониана иона  $\text{Fe}^{3+}$  от отношения параметров гексагональной решётки  $c_H/a_H$  в кристаллах  $\text{MVO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

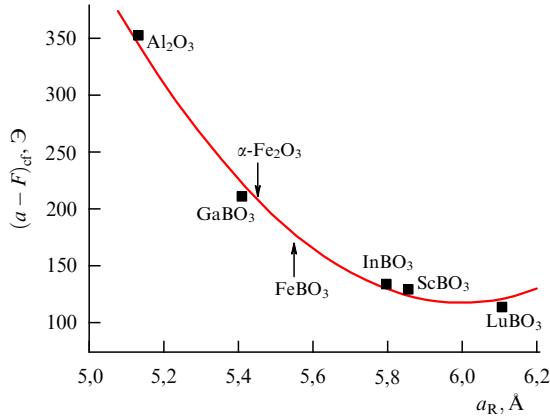


Рис. 3. Зависимость константы спинного гамильтониана  $(a - F)_{cf}$  от параметра ромбоэдрической ячейки  $a_R$  в кристаллах  $MBO_3 + Fe^{3+}$  и  $Al_2O_3 + Fe^{3+}$ .

мильтонианов одиночных ионов и пар. Отсутствовали также экспериментально-методические приложения данных, полученных на парах, для магнитоконцентрированных кристаллов.

**2.4.2. Электронный парамагнитный резонанс пар ионов  $Fe^{3+}$  в кристаллах  $MBO_3$  ( $M = Ga, In, Lu, Sc$ ).** Элементы кристаллической и магнитной структуры  $MBO_3 + Fe^{3+}$ , играющие важную роль при интерпретации парных спектров ЭПР, следующие. Первая пара ближайших связанных обменом ионов  $Fe^{3+}$  является антиферромагнитной. Два других иона железа, более удалённых от центрального иона  $Fe^{3+}$ , образуют с ним две ферромагнитно связанные пары.

Большой изотропный обмен в антиферромагнитно связанной паре приводит к наличию шести мультиплетов для суммарного спина  $S = 5$ . Энергии этих состояний имеют вид [22]

$$E_S = \frac{J}{2} [S(S + 1) - s_i(s_i + 1) - s_j(s_j + 1)].$$

Здесь  $J$  — константа обменного взаимодействия пары,  $S$  для каждого мультиплета пары принимает одно из значений:  $S = s_i + s_j, s_i + s_j - 1, \dots, s_i - s_j$ , где  $s_i$  и  $s_j$  — спиновые числа ионов пары, равные  $5/2$ .

Гамильтониан для каждого мультиплета антиферромагнитно связанной пары в диамагнитном кристалле с энергией  $E_S$  в случае, когда вектор внешнего поля направлен вдоль оси третьего порядка  $c_3$ , может быть представлен на основе работ [22, 33, 47–50] в виде

$$\mathcal{H} = g\mu_B H S_z + \frac{D_S}{3} O_2^0(S_z) - \frac{(a - F)_{cS}}{180} \gamma_S O_4^0(S_z), \quad (8)$$

где  $H$  — внешнее магнитное поле ( $\mathbf{H}||z$ );  $S_z$  — проекция на ось  $z$  общего спинового оператора  $\mathbf{S}$  (пар ионов  $Fe^{3+}$  или  $Mn^{2+}$ );  $D_S = 3\alpha_S D_{dip} + \beta_S D_{cS}$ ,  $\alpha_S = (1/2)[S(S + 1) + 4s_i(s_i + 1)] / [(2S - 1)(2S + 3)]$ ,  $\beta_S = [3S(S + 1) - 3 - 4s_i(s_i + 1)] / [(2S - 1)(2S + 3)]$ ;  $\gamma_S$  являются нелинейными функциями  $S$ , которые приведены в [49, 50];  $D_{dip} = (g^2 \mu_B^2 / 2r_{ij}^3)(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$  — константа дипольного взаимодействия для пары ионов в точечном приближении;  $D_{cS}$  и  $(a - F)_{cS}$  — "одноионные" константы второго и четвёртого порядка при соответствующих неприводимых тензорных операторах  $O_2^0$  и  $O_4^0$ , включающие в себя вклады одноионного и "одноионного"

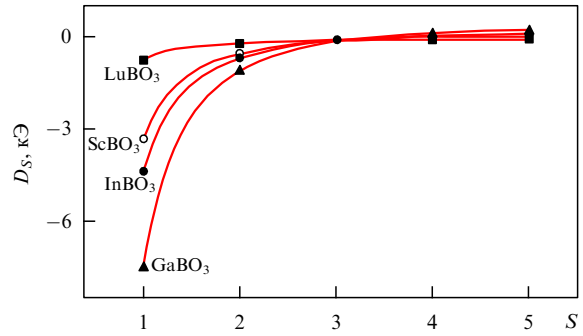


Рис. 4. Зависимость аксиальной константы второго порядка  $D_S$  спинного гамильтониана пар  $Fe^{3+}$  в кристаллах  $MBO_3$  от общего спинового числа  $S$  [48]. Различными символами показаны экспериментальные данные, сплошными кривыми — результаты расчёта.

обменного механизмов анизотропии [2, 44];  $\theta_{ij}$  — угол между осью пары и  $c_3$ . Вид операторов  $O_n^m$  приведён, например, в [20].

Каждый мультиплет с общим спином  $S$  будет находиться в обменном поле, возникающем при парном взаимодействии. Выражение для обменного поля на мультиплетах пары имеет вид [33]

$$H^{ex} = \frac{1}{g\mu_B} \frac{\partial E_S}{\partial |\mathbf{S}|} = \frac{J}{g\mu_B} \sqrt{S(S + 1)}.$$

Константа  $D_S$  может быть представлена в виде [33, 47]

$$D_S = 3\alpha_S D_{dip} + \beta_S [D_{c0} + D_{cf} + A\sqrt{S(S + 1)}], \quad (9)$$

где первое слагаемое в квадратных скобках обусловлено искажением решётки диамагнитного кристалла "чужой" парой, второе — отражает влияние кристаллического поля, третье — описывает зависимость от обменного поля пары, константа  $A$  здесь имеет смысл "одноионного" обменного параметра.

Экспериментальные результаты для константы спинного гамильтониана  $D_S$  в кристаллах  $MBO_3 + Fe^{3+}$  могут быть представлены в виде зависимости от  $S$  (рис. 4) [48]. Расшифровка ЭПР-спектров пар приведена в разделе 2.4.4.

На рисунке 5 показаны зависимости константы четвёртого порядка от общего спинового числа [48]. Сплош-

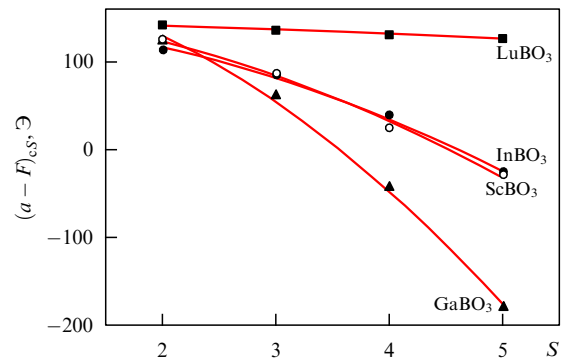


Рис. 5. Зависимость аксиальной константы четвёртого порядка  $(a - F)_{cS}$  спинного гамильтониана пар  $Fe^{3+}$  в кристаллах  $MBO_3$  от общего спинового числа  $S$  [48].

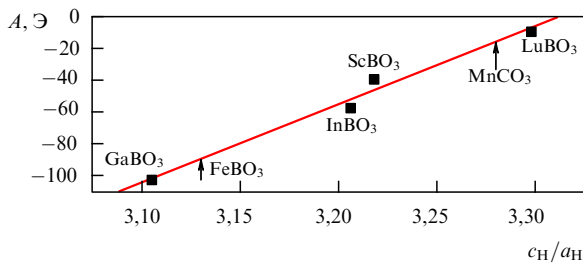


Рис. 6. Зависимость подгоночного "одноионного" обменного параметра  $A$  для парных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $M\text{BO}_3$  от отношения постоянных гексагональной решётки  $c_H/a_H$  [48]. Стрелками отмечены значения  $A$ , соответствующие кристаллам  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ .

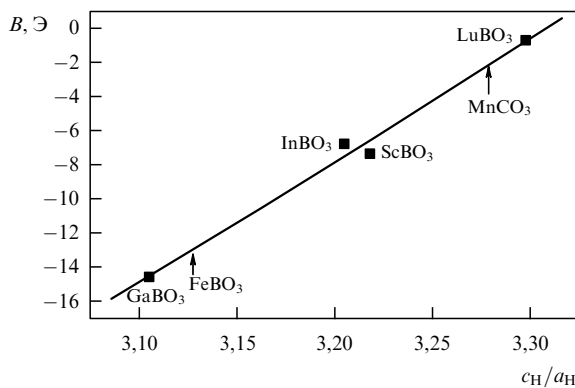


Рис. 7. Зависимость подгоночного "одноионного" обменного параметра  $B$  для парных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $M\text{BO}_3$  от отношения постоянных гексагональной решётки  $c_H/a_H$  [33]. Стрелками отмечены значения  $B$ , соответствующие кристаллам  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ .

ные кривые соответствуют результатам расчёта, полученным с использованием выражения

$$(a - F)_{cS} = (a - F)_{c0} + (a - F)_{cf} + BS(S + 1). \quad (10)$$

Здесь  $B$  — "одноионная" обменная константа, входящая в инвариант четвёртого порядка по спиновым операторам. "Одноионный" обменный инвариант четвёртого порядка по спиновым операторам не следует из упоминавшихся выше расчётов [2, 44] и, по-видимому, он может быть получен в приближениях теории возмущений более высокого порядка по отношению к принятому в [2, 44].

Анализ результатов свидетельствует о том, что величина искажений, вносимых парными ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , в нулевом обменном поле определяется в основном отклонением параметров решётки диамагнитного аналога от параметров решётки  $\text{FeBO}_3$  [48].

На рисунке 6 приведена линейная зависимость параметра  $A$  от отношения постоянных гексагональной ячейки кристаллов  $M\text{BO}_3$ . Квадратичная зависимость параметра  $B$  от постоянных решётки представлена на рис. 7.

**2.4.3. Теоретическое обоснование метода исследования анизотропии магнитоконцентрированных одноосных кристаллов с использованием ЭПР-данных пар.** Приведённые в разделе 2.4.2 и этом разделе результаты для изолированных пар могут быть использованы для учёта вкладов констант гамильтониана парных взаимодействий в магнитную анизотропию антиферромагнитных кристаллов

$\text{FeBO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [33, 48]. Для выяснения связи между параметрами обменной энергии пары ионов в "магнитоконцентрированном" кристалле, записанной в приближении теории молекулярного поля, и пары ионов парамагнитной примеси в диамагнитном веществе проведены следующие вычисления [33].

Обменная энергия взаимодействия  $i$ -го иона для магнитоконцентрированного кристалла при  $T = 0$  выражается как  $E(T = 0) = -nJs_i s_j$ , где  $n$  — число ближайших магнитоактивных соседей  $i$ -го иона. Полагая  $n = n_0 = 1$  и приравнивая энергии двух спинов в решётке к энергии изолированной пары  $E_S$ ,

$$E(T = 0, n_0) = E_{S_{mc}}, \quad (11)$$

найдем значение эффективного спинового числа  $S_{n_0}$  пары ионов парамагнитной примеси в диамагнитном веществе, которое будет соответствовать энергии нижнего уровня  $E(T = 0)$   $i$ -го иона "магнитоконцентрированного" кристалла, взаимодействующего с  $j$ -м ионом. В уравнении (11) и далее индексы  $mc$  в обозначениях величин, характеризующих парные взаимодействия и взаимодействия спина одиночных ионов с кристаллическим полем, означают совпадение параметров решётки (или их отношения) гипотетического диамагнитного аналога с соответствующими величинами магнитоконцентрированного кристалла.

Решение квадратичного уравнения (11) относительно переменной  $S$  при  $s_i = s_j = 5/2$  даёт значение эффективного спинового числа, имеющего физический смысл,  $S_{n_0} = 1,79$ . Далее, суммируя по соседям  $i$ -го иона в приближении молекулярного поля в левой части уравнения (11), находим обменную энергию взаимодействия  $i$ -го иона с ближайшим окружением для магнитоконцентрированного кристалла при  $T = 0$

$$E(T = 0) = nE_{S_{mc}}(S_{n_0}). \quad (12)$$

Правую часть равенства (12) мы представим в виде эквивалентной по величине энергии  $n$  пар парамагнитной примеси в диамагнитном кристалле, которому соответствует обменное поле

$$H^{ex} = n \frac{J}{g\mu_B} \sqrt{S_{n_0}(S_{n_0} + 1)}. \quad (13)$$

Учитывая (13) и определяя (см. рис. 6, 7) параметры  $A_{mc}$ ,  $B_{mc}$ , вычислим величины "одноионных" констант спинового гамильтониана для магнитоконцентрированного кристалла [33]:

$$\begin{aligned} D_{mc} &= D_{cfmc} + nA_{mc} \sqrt{S_{n_0}(S_{n_0} + 1)} = D_{cfmc} + 2,26nA_{mc}, \\ (a - F)_{mc} &= (a - F)_{cfmc} + nB_{mc} S_{n_0}(S_{n_0} + 1) = \\ &= (a - F)_{cfmc} + 5,00nB_{mc}. \end{aligned} \quad (14)$$

"Одноионные" константы  $D_{mc}$  и  $(a - F)_{mc}$  включают в себя, кроме известных вкладов одиночных ионов  $D_{cfmc}$  и  $(a - F)_{cfmc}$ , "одноионные" обменные вклады. Для записи эффективных полей анизотропии в ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллах с учётом обменных "одноионных" вкладов могут быть использованы их известные одноионные выражения при  $T = 0$ . Согласно



[33] "одноионный" вклад в поля одноосной анизотропии (для констант второго и четвёртого порядков соответственно) при  $T = 0$  может быть представлен в виде

$$\begin{aligned}
 H_{Amc}(0) &= 2\left(s - \frac{1}{2}\right) \left\{ D_{cfmc} + 2,26nA_{mc} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{6}(s-1)\left(s - \frac{3}{2}\right) [(a-F)_{cfmc} + 5,00nB_{mc}] \right\}, \\
 H_{cmc}(0) &= -\frac{7}{18}\left(s - \frac{1}{2}\right)(s-1)\left(s - \frac{3}{2}\right) \times \\
 &\quad \times [(a-F)_{cfmc} + 5,00nB_{mc}]. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Таким образом, при вычислении параметров анизотропии для магнитного кристалла через параметры одиночных и парных примесей в немагнитных кристаллах используется приближение для гейзенберговского обмена. Однако для квазиодномерных цепочек, для которых приближение среднего поля несправедливо, такой подход неприменим. Действительно, в пределе изотропной гейзенберговской цепочки, согласно теореме Мермина–Вагнера, магнитоупорядоченное состояние отсутствует, тогда как приближение среднего поля приводит к антиферромагнитному порядку, в частности, в  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  (см. раздел 2.6, табл. 2). Обычно магнитное состояние в одномерной цепочке может быть стабилизировано наличием либо анизотропии, либо слабого взаимодействия между цепочками. Для квазиодномерного кристалла  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$  предполагается стабилизация антиферромагнитного порядка за счёт анизотропии.

**2.4.4. Метод расшифровки ЭПР-спектров пар  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{MBO}_3$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).** Содержание этого раздела основывается на работе [48]. В литературе

отсутствуют данные по экспериментальным исследованиям тонкой структуры спектров пар  $\text{Fe}^{3+}$ , связанной с анизотропными взаимодействиями.

Для обработки спектров А.Н. Судаковым (Институт вычислительного моделирования СО РАН) была написана специальная программа. При указанной ориентации кристалла относительно **H** величины резонансных полей для каждого заданного значения общего спина  $S$  определяются  $g$ -фактором ( $g = 2$ ) и двумя аксиальными константами гамильтониана,  $D_S$  и  $(a-F)_{cS}$ . Уравнения, соответствующие значениям резонансных полей для линий со спином  $S = 3, 4, 5$ , решаются методом наименьших квадратов. С помощью компьютерной программы перебирались и рассчитывались все возможные варианты систем уравнений. Результаты решения различных вариантов располагались в определённой последовательности в соответствии с величиной среднеквадратичной ошибки констант спинового гамильтониана. В программе предусматривается такая запись, которая позволяет проводить идентификацию линий, описываемых соответствующими уравнениями данного варианта, по магнитному квантовому числу. При такой методике обработки парных спектров выбор лучшего варианта решения определялся следующими критериями: наименьшей величиной среднеквадратичной ошибки, хорошим соответствием теоретических и экспериментальных интенсивностей линий (что, однако, не являлось решающим критерием ввиду различного значения интенсивности на разных образцах примерно одинакового веса (рис. 8)), наличием монотонности зависимостей констант спинового гамильтониана от  $S$ . Кроме того, для расшифровки спектров использовалась вспомогательная оценка  $D_S$ . Для этого в системе соединений выбирались

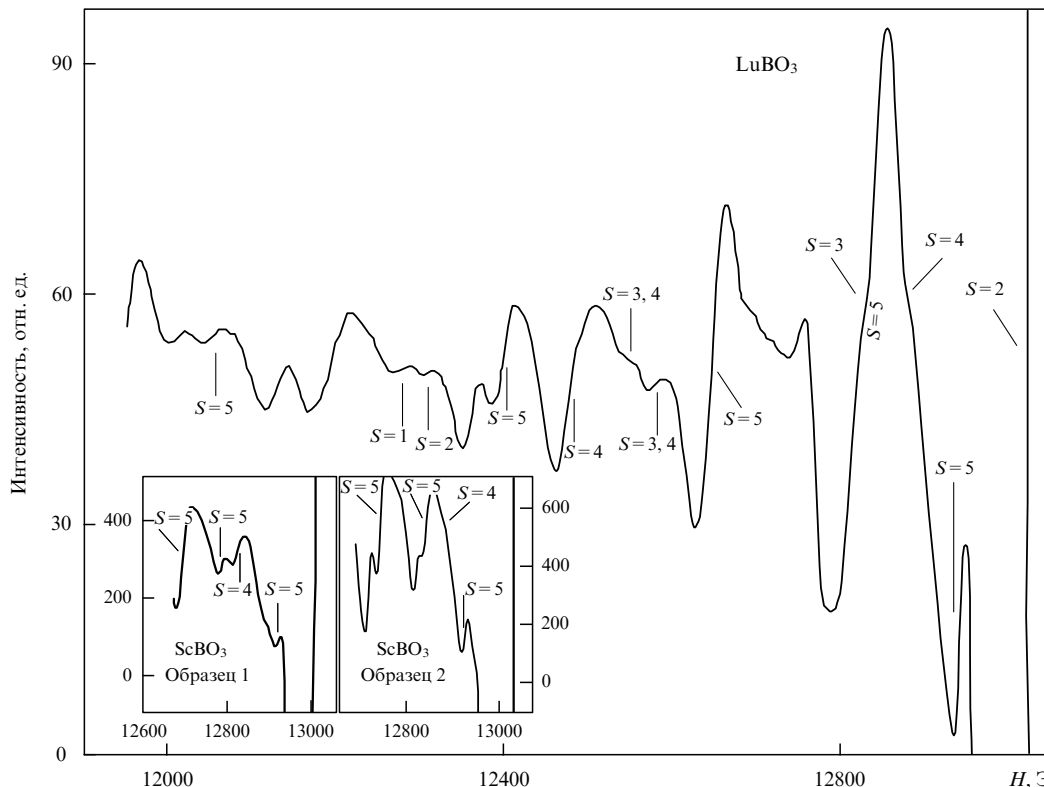


Рис. 8. Расшифрованный ЭПР-спектр антиферромагнитно связанных пар  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LuBO}_3$  [48].

два крайних по параметрам решётки состава:  $\text{LuVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  и  $\text{GaVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$ . Первое из этих соединений должно обладать слабым обменным взаимодействием ввиду симметрии решётки и величины её параметров, что следует из приведённых на рис. 6 данных (при  $(c_{\text{H}}/a_{\text{H}}) \sim 3,3$  обменное поле довольно близко к нулю). Поэтому в выражении (9) параметр  $A$  можно положить равным нулю. Параметр  $D_{\text{dip}}$  может быть вычислен. Значения одноионной константы  $D_{\text{cf}}$  известны, они приведены в [14, 31]. Константа  $D_{\text{c0}}$ , характеризующая искажение диамагнитной матрицы "чужой парой", может быть примерно оценена как [48]

$$\frac{\Delta D_{\text{cf}}}{\Delta(c_{\text{H}}/a_{\text{H}})} 0,169 = -2,6 \times 10^3 \times 0,169 \text{ Э} (\approx -440 \text{ Э}).$$

Здесь  $\Delta D_{\text{cf}}/\Delta(c_{\text{H}}/a_{\text{H}})$  — приращение одноионной константы спинового гамильтониана при соответствующем приращении параметров ячейки  $\Delta(c_{\text{H}}/a_{\text{H}})$ , выражающее эффективное искажение решётки кристаллов  $\text{MVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  [48]. Величина 0,169 равна разности параметров решётки  $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$   $\text{LuVO}_3$  и  $\text{FeVO}_3$ . Из спектра резонансных линий с  $S = 5$  в  $\text{LuVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  получено значение  $D_{\text{c0}} = -660 \text{ Э}$ .

Соединение  $\text{GaVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  по параметрам решётки близко к  $\text{FeVO}_3$ , и, следовательно, оно должно иметь примерно такие же величины парных и одноионных взаимодействий. Поэтому в (9) можно пренебречь вкладом искажения от "чужой" пары. При этом останется константа  $D_{\text{cf}}$ , равная  $1078 \text{ Э}$  [14, 31, 48]. "Одноионный" обменный вклад  $2,26nA_{\text{mc}}$  и, следовательно, параметр  $A$  могут быть оценены из экспериментальных данных для кристалла  $\text{FeVO}_3$  и использованы для  $\text{GaVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  (величина этого вклада составляет  $-86 \text{ Э}$ ). Из спектров ЭПР мы получили для параметра  $A$  в  $\text{GaVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  величину  $-100 \text{ Э}$ . С учётом перечисленных факторов, а также сделанных оценок устанавливались величины констант спинового гамильтониана из ЭПР-спектра для значений  $S = 5-3$ . Затем из зависимостей  $D_{\text{cS}}(S) = D_{\text{cf}} + D_{\text{c0}} + A\sqrt{S(S+1)}$  и  $(a-F)_{\text{cS}}(S) = (a-F)_{\text{cf}} + (a-F)_{\text{c0}} + BS(S+1)$  с использованием подгоночных параметров вычислялись значения  $D_{\text{cS}}$  и  $(a-F)_{\text{cS}}$  для  $S = 1, 2$  и проводилась оценка положений соответствующих резонансных линий в спектре. Если эти линии присутствовали (это являлось четвёртым критерием), то принимался окончательный вариант расшифровки спектра. Расшифрованный спектр пар в  $\text{LuVO}_3 + \text{Fe}^{3+}$  представлен на рис. 8.

**2.4.5. Исследование анизотропии в базисной плоскости кристаллов  $\text{FeVO}_3$  методом антиферромагнитного резонанса.** Возможность существования гексагональной анизотропии, предсказанной теорией Дзялошинского [9] в ромбоэдрических слабоферромагнитных кристаллах, длительное время подвергалась сомнению (для соединений с ионами в S-состоянии). Проведённые исследования на кристаллах  $\text{FeVO}_3$  [51], выращенных в различных технологических режимах, показали достаточно хорошее согласие результатов измерений на разных образцах в области температур 30–300 К и дали основание предполагать, что наблюдаемая анизотропия обусловлена не примесными ионами (впоследствии это предположение было подтверждено результатами расчётов [14, 32–34]). Напротив, измерения, проведённые на различ-

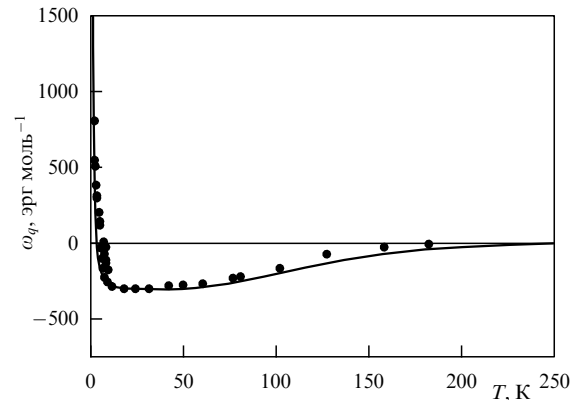


Рис. 9. Зависимость эффективной энергии гексагональной анизотропии  $\omega_q$  от температуры. Кружками показаны экспериментальные данные [14, 33, 51].

ных кристаллах при низких температурах, 1,5–10 К, показали существенный разброс значений резонансных полей.

В области температур 5–7 К обнаружена точка компенсации гексагональной анизотропии, в которой происходит спин-переориентационный фазовый переход. На рисунке 9 показана температурная зависимость эффективной энергии гексагональной анизотропии в кристалле  $\text{FeVO}_3$  [14, 51].

Приведённые результаты свидетельствуют в пользу того, что в кристаллах бората железа, синтезированных с использованием режимов [14, 51], имеются примеси, эффективно влияющие на ширину линии и базисную анизотропию при низких температурах. В точке компенсации и её окрестности наблюдаются аномальное поведение ширины линии и гистерезис резонансного поля.

## 2.5. Анизотропные взаимодействия в парамагнитных и магнитоупорядоченных диэлектриках с S-ионами

В этом разделе мы проведём сравнение результатов расчётов температурной зависимости анизотропии магнитоконцентрированных кристаллов с экспериментальными данными.

**2.5.1. Константы анизотропии спиновых гамильтонианов одиночных ионов.** Значения констант спинового гамильтониана, определённые методом ЭПР из зависимостей от параметров решётки диамагнитных аналогов, соответствующих борату железа, карбонату марганца, гематиту,  $(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (кубическая элементарная ячейка приведена в [52]) и  $\text{EuO}$  (структура типа  $\text{NaCl}$  [37]), сведены в табл. 1.

**2.5.2. Константы анизотропии спиновых гамильтонианов парных ионов.** При переходе от описания одиночных ионов к описанию парных физическая картина взаимодействий значительно усложняется. В связи с увеличением в системе числа частиц вводится гейзенберговский инвариант изотропной обменной энергии. Гамильтониан для пары в терминах общего спина получен в работе [49], а в терминах спинов одиночных ионов с учётом дополнительных членов анизотропного обмена — в работе [2]. В [15] рассмотрена качественно иная физическая картина, согласно которой "одноионная" анизотропия появляется в результате ковалентных

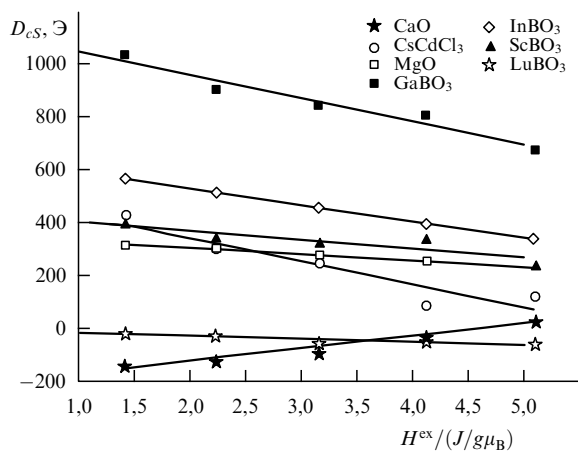
**Таблица 1.** Значения констант спинового гамильтониана одиночных ионов, определённые на ряде диамагнитных аналогов, соответствующих по параметрам решётки магнитоконцентрированным кристаллам\*

Соединение	$D_{cfmc}, \text{Э}$	$(a - F)_{cfmc}, \text{Э}$	$a_{cfmc}, \text{Э}$	$F_{cfmc}, \text{Э}$	$\alpha_{cfmc}, \text{град}$	$a_{acfm}, \text{Э}$	$a_{dcfm}, \text{Э}$	$F_{acfm}, \text{Э}$	$F_{dcfm}, \text{Э}$
FeBO <sub>3</sub>	1005 ± 12	189,3 ± 9	132 ± 20	-56,7 ± 20	24 ± 2				
MnCO <sub>3</sub>	25 [16]	-13,0 [16]							
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1797	209,7							
EuO			-2,2						
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>						272,5	65,4	135,8	0,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NMnCl <sub>3</sub>	43,9 [23]								
MnF <sub>2</sub>	-133								

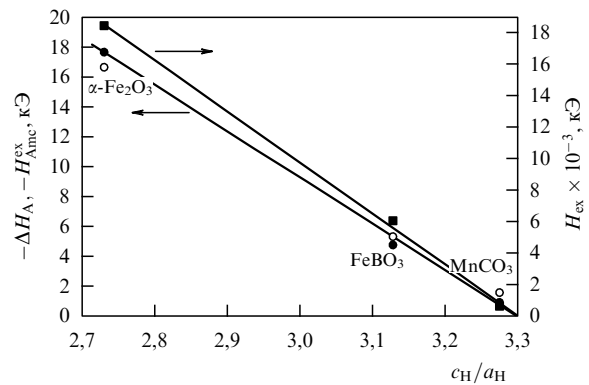
\*  $D_{cfmc}, (a - F)_{cfmc}, a_{cfmc}, F_{cfmc}$  и  $\alpha_{cfmc}$  — константы гамильтониана (3) (см. также рис. 1),  $a_{acfm}, F_{acfm}$  и  $a_{dcfm}, F_{dcfm}$  — кубические, аксиальные константы спинового гамильтониана соответственно в октаэдрических и тетраэдрических позициях решётки граната.

эффектов. Такой вариант взаимодействий рассчитан в теоретической работе [44], где сделан вывод об аналогичном по операторной структуре [2] вкладе этих процессов в "одноионную" обменную анизотропию.

В диамагнитных аналогах с примесью парных парамагнитных ионов аксиальная константа спинового гамильтониана (8)  $D_{cS}(S) = D_{cf} + D_{c0} + A\sqrt{S(S+1)}$  пропорциональна обменному полю  $H^{ex} = (J/g\mu_B)\sqrt{S(S+1)}$  на мультиплетах пары. Константа спинового гамильтониана четвёртого порядка  $(a - F)_{cS}$  в рассматриваемом [2, 44] приближении не получена. Предполагается (в том числе на основе экспериментальных данных на парах Fe<sup>3+</sup> в MBO<sub>3</sub>), что  $(a - F)_{cS} \sim (H^{ex})^2$  для разных мультиплетов данного соединения. Из рисунка 5 и выражения для  $D_{cS}(S)$  видно, что для соединений MBO<sub>3</sub> + Fe<sup>3+</sup> аксиальные "одноионные" константы спинового гамильтониана второго и четвёртого порядков  $D_{cS}$  и  $(a - F)_{cS}$  хорошо описываются зависимостями  $\sim \sqrt{S(S+1)}$  и  $S(S+1)$  соответственно. Подгоночные параметры  $A$  и  $B$ , описывающие "одноионные" вклады, в системе кристаллов MBO<sub>3</sub> + Fe<sup>3+</sup> пропорциональны  $c_H/a_H$  и  $(c_H/a_H)^2$  соответственно (см. рис. 6, 7). Из рисунка 10 [47] (см. также [53]) хорошо виден обменно-зависимый вклад в "одноионную" константу пары. При экстраполяции зависимости, приведённой на рис. 10, к нулевому обменному полю на мультиплетах пары параметр  $D_{cS}$  должен быть равен константе спинового гамильтониана



**Рис. 10.** Зависимость "одноионных" констант  $D_{cS}$  спинового гамильтониана антиферромагнитно связанных ионов Mn<sup>2+</sup> - Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> - Fe<sup>3+</sup> соответственно в кристаллах CaO, CsCdCl<sub>3</sub>, MgO и MBO<sub>3</sub> ( $M = \text{Ga, In, Sc, Lu}$ ) от обменного поля  $H^{ex}/(J/g\mu_B) = [S(S+1)]^{1/2}$  [47].  $J$  — обменный параметр,  $g$  — фактор спектроскопического расщепления.



**Рис. 11.** Зависимость обменных полей  $H_{ex}$  (квадраты) и  $\Delta H_A$  — отклонения вычисленных вкладов (одноионного и дипольного) от экспериментального значения (тёмные кружки) в карбонате марганца, борате железа и гематите от отношения параметров гексагональной решётки при  $T = 0$ . Светлыми кружками показан вклад "одноионного" обменного поля анизотропии  $H_{A_{one-ion}}^{ex}$ .

одиночного иона плюс вклад  $D_{c0}$  вследствие искажения решётки "чужой" парой.

Как видно из рисунка 11 [15], "одноионные" обменные поля аксиальных констант анизотропии, описывающих магнитоконцентрированные соединения с S-ионами, также линейно зависят от изотропного обменного поля.

**2.5.3. Одноосная и гексагональная анизотропия ромбоэдрических антиферромагнитных кристаллов. Температурная зависимость.** На рисунке 12 представлена температурная зависимость одноосного поля анизотропии  $H_A$  кристаллов MnCO<sub>3</sub> [45]. При вычислении  $H_A$  из произведений поля обмена и поля анизотропии использовались данные экспериментальных работ [36, 54–56]. Подгонка выполнена методом наименьших квадратов с использованием зависимости двух механизмов: дипольного и "одноионного". При этом использовался один подгоночный параметр,  $D'_c = -0,75$  кЭ (см. раздел 2.3.5), и один фиксированный параметр, равный расчётному полю анизотропии:  $A'_{dip} = H_{Adip}(0) = 3,82$  кЭ. Согласно данным ЭПР величина  $D'_c$  (включающая в себя вклады одиночных и парных ионов "одноионного" механизма) равна  $-0,98$  кЭ.

На рисунке 13 приведена температурная зависимость одноосных констант анизотропии кристаллов FeBO<sub>3</sub> с учётом примеси Fe<sup>2+</sup> [33] в сравнении с экспериментальными данными [57, 58]. Подгонка выполнялась совместно с подгонкой температурной зависимости гексагональной анизотропии (см. рис. 9). При этом использова-

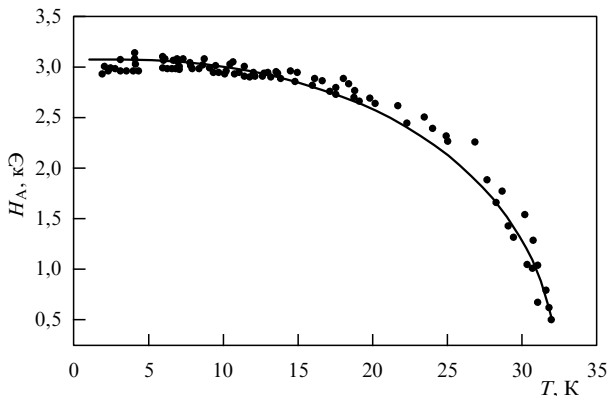


Рис. 12. Температурная зависимость поля одноосной анизотропии  $H_A$  в карбонате марганца. Кружками показаны экспериментальные данные [54], сплошной кривой — результат расчёта [45].

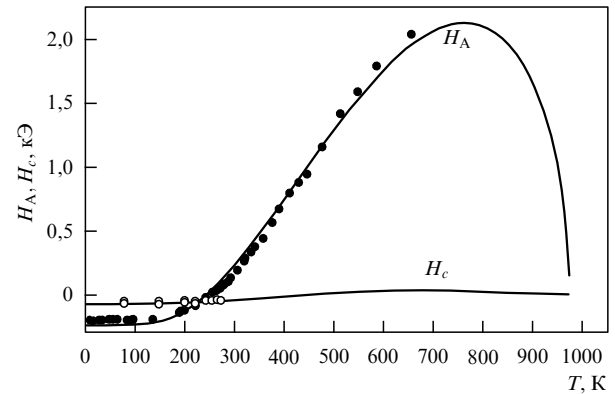


Рис. 14. Температурная зависимость полей одноосной анизотропии первой ( $H_A$ ) и второй ( $H_c$ ) констант в гематите. Кружки — экспериментальные данные [60, 61], сплошные кривые — результаты расчёта [45].

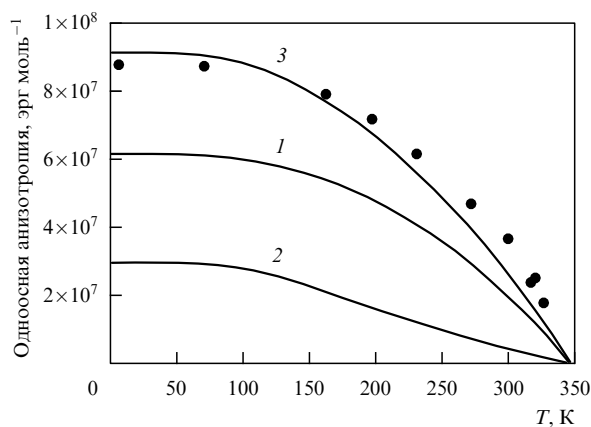


Рис. 13. Температурная зависимость констант одноосной анизотропии  $a(\text{Fe}^{3+})$ ,  $a'(\text{Fe}^{2+})$ ,  $a(\text{Fe}^{3+}) + a'(\text{Fe}^{2+})$  в борате железа. Кружками показаны экспериментальные данные [57, 58], сплошными кривыми — результаты расчёта [33]. Кривая 1 соответствует вкладу ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , кривая 2 — вкладу  $\text{Fe}^{2+}$ , кривая 3 — сумме вкладов ионов двухвалентного и трёхвалентного железа.

лось два подгоночных параметра и четыре фиксированных. Подгоночными параметрами служили константа одноосной анизотропии  $c_0 A_2^0 = 9,87 \times 10^{-18}$  эрг на ион, определяемая  $\text{Fe}^{2+}$ , и также обусловленный  $\text{Fe}^{2+}$  параметр, входящий в гексагональную анизотропию,  $c_0 B_{\text{imp}} = 1,125 \times 10^{-52}$  эрг<sup>3</sup> на ион. Фиксированными параметрами являлись: константа дипольного взаимодействия; две "одноионных" константы при членах второго ( $D'_c$ ) и четвёртого ( $E'_c$ ) порядка, полученные из данных ЭПР; константа гексагональной анизотропии, найденная посредством экстраполяции вклада  $\text{Fe}^{3+}$  от температуры  $T = 77$  К к  $T = 0$ , равная  $-0,011$  Э ( $-3,1 \times 10^3$  эрг моль<sup>-1</sup>). Величина  $A'_{\text{dip}} = H_{\text{Adip}}(0) = 3,66$  кЭ ( $10,25 \times 10^7$  эрг моль<sup>-1</sup>) [14, 27, 59]. Согласно ЭПР-данным величины  $D'_c$  и  $E'_c$ , представляющие в сумме поле (константу) анизотропии, обусловленную "одноионным" вкладом  $\text{Fe}^{3+}$ , при  $T = 0$  равны  $-0,84$  кЭ ( $-2,35 \times 10^7$  эрг моль<sup>-1</sup>) и  $-0,20$  кЭ ( $-0,56 \times 10^7$  эрг моль<sup>-1</sup>) соответственно.

Для описания температурной зависимости первой и второй констант анизотропии в гематите в сумме необходимо использовать пять подгоночных параметров и один фиксированный (величина дипольного вклада).

Вторая константа может быть измерена при температурах только до значения температуры Морина, т.е. в антиферромагнитной фазе [60, 61]. Экспериментальные температурные зависимости полей анизотропии первой и второй констант для гематита приведены соответственно в работах [60, 61].

Совместная подгонка эффективных полей первой и второй констант анизотропии методом наименьших квадратов даёт:  $A'_{\text{ex}} = 3,20$ ,  $D'_c = -12,57$ ,  $C'_{\text{ex}} = 2,64$ ,  $E'_c = -0,97$ ,  $B'_{\text{ex}} = -2,58$  кЭ (см. раздел 2.3.5). Результаты подгонки представлены на рис. 14.

Не совсем точная температура Нееля для гематита, использование функции Бриллюэна вместо намагниченности подрешёток, а также относительно большое число подгоночных параметров негативным образом сказываются на точности количественных оценок анизотропии для этих кристаллов.

## 2.6. Источники одноосной и гексагональной анизотропии в магнитоцентрированных кристаллах с ионами в S-состоянии. Обобщённый независимый метод адекватного количественного описания магнитной анизотропии

В таблице 2 представлены экспериментальные значения полей анизотропии на S-ионах в магнитоцентрированных кристаллах, а также поля, определённые из данных для диамагнитных аналогов методом ЭПР.

Из таблицы видно, что учёт "одноионной" обменной анизотропии в сумме с остальными вкладами приводит к удовлетворительному согласию с результатами эксперимента. Для соединения  $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$  данные ЭПР на диамагнитных аналогах отсутствуют, поэтому соответствующая оценка невозможна. Однако из того факта, что температурная зависимость константы одноосной анизотропии хорошо описывается функцией Бриллюэна [3, 4], следует наличие в основном дипольного вклада. Одноионный и "одноионный" обменный вклады компенсируют друг друга. Для  $H_A$  в  $\text{FeBO}_3$  в табл. 2 приведены значения, обусловленные только ионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Используя приведённые результаты, можно сформулировать обобщённый метод адекватного количественного описания и предсказания анизотропии магнитоупорядоченных кристаллов с ионами в S-состоянии. Основанием для такого обобщения, в частности, служит тот факт, что одноионный и "одноионный" обменный меха-

**Таблица 2.** Эффективные поля анизотропии\* в магнитоцентрированных кристаллах при  $T = 0$

Соединение	$H_{Acfmc}$ , кЭ	$H_{Adip}$ , кЭ	$H_{Amc}^{ex}$ , кЭ	$\Delta H_A$ , кЭ	$H_A$ , кЭ	$H_{ATmc}$ , кЭ
$Y_3Fe_5O_{12}$	-0,25	0		0,12	-0,13 [29]	
EuO	0,01	0		-0,24	-0,23 [13]	
$MnF_2$	-0,53 [62]	-8,37 [62]		0,88	-8,02 [62]	
$(CH_3)_4NMnCl_3$	0,18 [53]	6,77 [63]	-2,02		4,16; 4,89; 5,95 [63]	4,93
$FeVO_3(Fe^{3+})$	$4,21 \pm 0,05$ [31, 33]	$3,66 \pm 1\%$ [14, 27, 59]	$-5,25 \pm 0,1$ [33]	$-5,67 \pm 0,1$	2,20 [31]	$2,62 \pm 0,2$ [33]
$MnCO_3$	0,090 [16]	3,82 [27]	-1,04 [15, 16, 33, 48]	-0,90 [33]	3,01 [54]	2,87 [16]
$\alpha-Fe_2O_3$	7,94 [15, 48]	10,04 [28]	-16,28 [15, 48]	-18,20 [15, 48]	-0,22 [58, 59]	1,69 [15, 48]

$H_{Acfmc}$  — одноионное поле кристалла, вычисленное с помощью ЭПР-данных;  $H_{Adip}$  — вычисленное дипольное поле анизотропии в магнитоцентрированном кристалле;  $H_{Amc}^{ex}$  — "одноионное" обменное поле, вычисленное с помощью ЭПР-данных на парах;  $H_A$  — экспериментальное значение поля анизотропии в магнитоцентрированном кристалле;  $H_{ATmc}$  — теоретическое значение поля анизотропии (представляющее собой сумму вкладов учитываемых здесь механизмов) в магнитоцентрированном кристалле;  $\Delta H_A = H_A - H_{Acfmc} - H_{Adip} \approx H_{Amc}^{ex}$ .

низмы описываются одинаковой температурной зависимостью магнитной анизотропии [13, 29, 33].

Метод включает в себя [33, 53]: 1) исследование магнитной анизотропии беспримесной системы кристалла (расчёт вклада дипольных взаимодействий, проведение оценки одноионного вклада методом ЭПР на изоструктурных диамагнитных аналогах с примесью иона магнитоцентрированного вещества и оценки "одноионной" обменной анизотропии с использованием спектров пар ЭПР парамагнитных ионов на серии диамагнитных аналогов); 2) расчёт влияния примеси (если она имеется) на магнитную анизотропию.

Полная прямая оценка вкладов в гексагональную анизотропию  $FeVO_3$  и кубическую анизотропию EuO и  $Y_3Fe_5O_{12}$  пока не может быть проведена из-за отсутствия отдельных экспериментальных и теоретических результатов. Однако из общей картины взаимодействий и существующих экспериментальных данных (в частности, температурной зависимости) косвенно следует, что "одноионный" обменный механизм также должен давать в неё свой вклад и описывать опытные количественные данные.

Экспериментальная величина эффективной гексагональной энергии (поля) анизотропии, экстраполированная от  $T = 77$  К к  $T = 0$ , составляет  $\omega_q(Fe^{3+}) = -3,1 \times 10^2$  эрг моль<sup>-1</sup> ( $H_q = -0,011$  Э) [14, 32]. Теоретическое значение этой энергии, обусловленное взаимодействием спинов ионов с кристаллическим полем,  $\omega_{qfmc}(Fe^{3+}) = -5,3 \times 10^2$  эрг моль<sup>-1</sup> ( $H_{qfmc} = -0,019$  Э).

Одним из механизмов гексагональной анизотропии является связь спина, не меньшего 2, с кубическим электрическим полем кристалла. Эта связь проявляется в том, что магнитные моменты ионов отклоняются от ближайших кубических осей (или наклоняются к ним) (см. рис. 1) и поэтому периодически выходят из базисной плоскости кристалла при их вращении вокруг  $c_3$ . Разориентация кубических осей  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$  и  $\xi_2, \eta_2, \zeta_2$  (см. рис. 1) и антиферромагнитное упорядочение подрешёточных моментов приводят к тому, что экстремальные отклонения вектора  $I$  оказываются возможными при углах  $\varphi = \pi n/3, n = 0, 1, 2, \dots$  [32]. Эти выводы находятся в согласии с феноменологической теорией [9, 10].

Несмотря на то что источник взаимодействия Дзялошинского–Мории  $D_{12}[s_1 \times s_2]$  в ромбоэдрических кристаллах давно выяснен (антисимметричный анизотропный обмен [64]), метод определения знака вектора  $D_{12}$  разработан лишь в последнее время [65]. В работе [65] в качестве образца был взят кристалл  $FeVO_3$  (две неэквивалентные позиции приведены на рис. 1). Кристалл мог

поворачиваться в плоскости (111) (ромбоэдрическая установка) вокруг оси  $c_3$  на угол  $\psi$ . Поворот вектора действующего на кристалл постоянного магнитного поля, также лежащего в плоскости (111), определялся углом  $\eta$ . Углы  $\psi$  и  $\eta$  отсчитывались от оси второго порядка кристалла.

Стандартная техника определения магнитной структуры — дифракция нейтронов — не позволяет выяснить знак отклонения спинов, заложенный в фазе волны, взаимодействующей с кристаллом, из-за её относительно низкой интенсивности. Новая техника, представленная в [65], основана на интерференции между резонансным синхротронным и магнитным рассеяниями. Процессы резонансного рассеяния определяются электрическими явлениями. При этом оказывается, что сигнал как резонансного, так и магнитного рассеяний наблюдается при тех же самых положениях брэгговских рефлексов. Эти сигналы имеют сравнимые между собой амплитуды, которые возрастают вследствие эффектов интерференции. Знак и амплитуда сигнала магнитного рассеяния зависят от направления спинов, которое может быть изменено поворотом вектора магнитного поля в кристалле, тогда как резонансное рассеяние зависит от энергии волны и ориентации кристалла. При контроле за обоими процессами может быть определена фаза магнитного рассеяния.

На рисунке 15 показано смещение пика резонансного рассеяния при повороте на угол  $\eta = 180^\circ$ . Противоположное смещение наблюдалось, когда фаза резонансного рассеяния была изменена при повороте на угол  $\psi$ . При обработке экспериментальных данных получены знак вектора Дзялошинского–Мории, фаза и амплитуда магнитного рассеяния, а также направление смещения. Знак взаимодействия Дзялошинского–Мории в кристалле  $FeVO_3$  оказался отрицательным.

В [65] также выполнены первопринципные расчёты методом приближения локальной плотности (Local Density Approximations, LDA) при учёте электростатического кулоновского и спин-орбитального взаимодействий. Вычисленный вектор  $D_{12} = (-0,25$  мЭВ,  $0, -0,24$  мЭВ) лежит в плоскости  $XZ$  (в [65]  $X||c_2$ -оси кристалла, внешнее магнитное поле  $H||Y$ , что отличается от направления осей кристалла и поля  $H$ , показанных на рис. 1). Расчётный угол скоса подрешёток составляет  $0,7^\circ$ , а экспериментальный —  $0,9^\circ$ . При этом все шесть симметрично эквивалентных векторов имеют те же самые  $Z$ -компоненты, тогда как  $XY$ -компоненты при суммировании дают нуль.

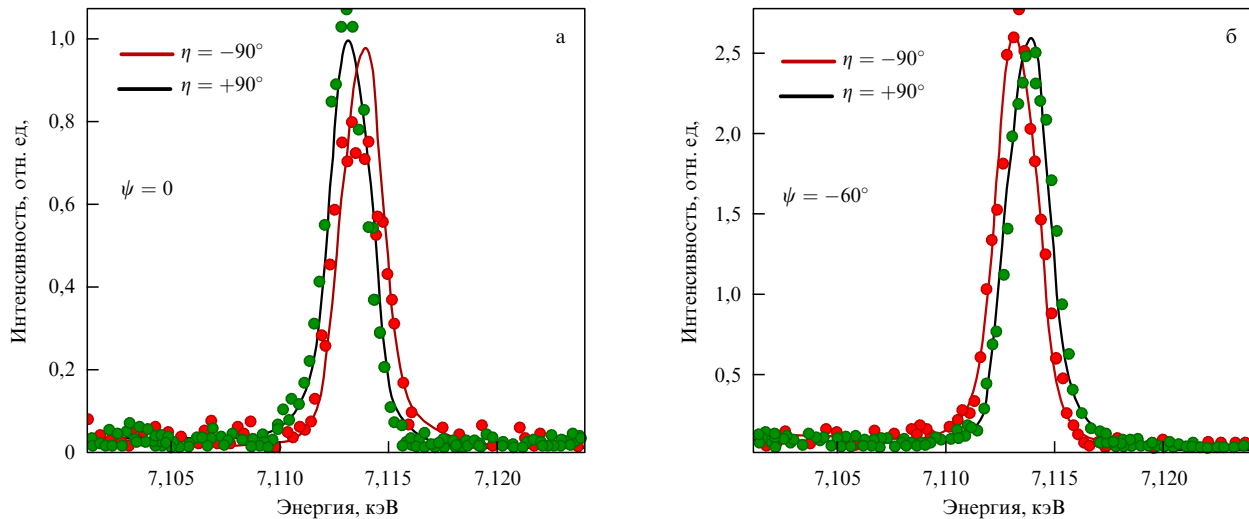


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Картина смещения резонансных пиков синхротронного излучения при вращении постоянного магнитного поля на угол  $\eta = \pm 90^\circ$  в базисной плоскости кристалла  $\text{FeBO}_3$ . (б) Реверсное смещение при  $\eta = \pm 90^\circ$  и  $\psi = -60^\circ$ .

### 3. Мультиферроик феррит висмута. Возможности исследования одноосной анизотропии (с использованием диамагнитного аналога с примесью $\text{Fe}^{3+}$ ) в области параметров существования спиновой циклоиды $\text{BiFeO}_3$

Исследованиям сегнетомагнетика  $\text{BiFeO}_3$ , сочетающего в себе магнитное и электрическое упорядочение, посвящено большое число работ (см., например, [7] и приведённые там ссылки). Интенсивный рост числа публикаций в последнее время связан с возможностью создания на основе  $\text{BiFeO}_3$  уникальных технических устройств [8]. Возможности применений  $\text{BiFeO}_3$  в значительной степени определяются одновременным существованием магнитного и электрического моментов.

Мультиферроик феррит висмута имеет температуру электрического упорядочения  $T_C = 1083$  К [6]. При температуре Кюри  $T_C$   $\text{BiFeO}_3$  переходит из кубической перовскитной фазы в ромбоэдрически искажённую (удвоенную вдоль оси  $c_3$  вследствие антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг направления [111]) и характеризуется пространственной группой симметрии  $R3c$  [8]. Магнитное упорядочение имеет место при температурах ниже температуры Нееля  $T_N = 643$  К [6].

Последние нейтронографические исследования [66] показали, что в  $\text{BiFeO}_3$  существует сложная пространственно модулированная структура с большим периодом. Магнитные моменты ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , сохраняя взаимную локальную антиферромагнитную ориентацию, поворачиваются вдоль направления распространения (одна из осей второго порядка) модулированной волны в плоскости, перпендикулярной [111] [6] (рисунок циклоиды приведён, например, в [6, 8]). При этом средний магнитный момент равен нулю, что делает невозможным эффективное управление электрическими свойствами посредством магнитных воздействий и наоборот [8]. Ненулевой магнитный момент в  $\text{BiFeO}_3$  (определяется взаимодействием Дзялошинского–Мории) появляется при подавлении циклоиды, например, во внешнем магнитном поле величиной около 180 кЭ [8].

Магнитная анизотропия играет значительную роль в формировании областей существования спиновой циклоиды и критического поля её исчезновения [8]. Критическое поле, рассчитанное в работе [6] в приближении гармонической циклоиды, имеет вид

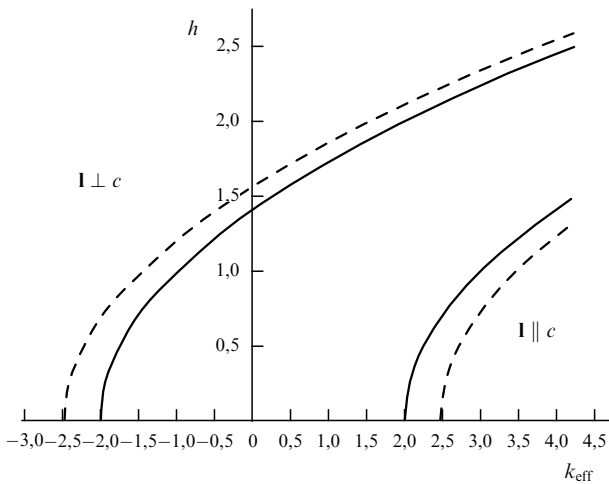
$$H_c = \sqrt{\frac{2(K + 2Aq^2)}{\chi}},$$

где  $H_c$  — внешнее критическое поле, направленное вдоль оси третьего порядка,  $K$  — константа одноосной кристаллографической магнитной анизотропии,  $A$  — константа неоднородного обмена,  $q$  — величина волнового вектора спиновой модуляции циклоиды, соответствующая минимуму свободной энергии,  $\chi$  — восприимчивость в направлении, перпендикулярном вектору антиферромагнетизма. Свободная энергия, на основе которой получено это выражение, приведена в [6].

Фазовая диаграмма, описывающая области существования пространственно модулированной спиновой структуры, представлена на рис. 16 [8]. Выражение для свободной энергии, при минимизации которой получена фазовая диаграмма, приведено в [8].

Величина электрической поляризации в  $\text{BiFeO}_3$  зависит от приложенного магнитного поля [6]. Изменяющаяся поляризация приводит к изменению внутреннего электрического поля, что вызывает штарковское расщепление уровней магнитных ионов. При этом изменяется спин-орбитальное взаимодействие и в результате происходит изменение энергии одноионной анизотропии [67, 68], а также "одноионной" обменной анизотропии. Следовательно, магнитная анизотропия в этих кристаллах будет зависеть от величины приложенного магнитного поля.

Поскольку магнитная анизотропия  $\text{BiFeO}_3$  в области существования циклоиды (в малых и средних полях) не может быть исследована методом АФМР [8], её можно оценить с помощью сегнетоэлектрического диамагнитного аналога, например  $\text{BiAlO}_3$  (отношение параметров гексагональной ячейки  $c_H/a_H = 2,49$  [69],  $T_C \approx 520^\circ\text{C}$  [70]). Для  $\text{BiFeO}_3$   $c_H/a_H = 2,42$  [71]. Рентгеновские параметры отклонений положения ионов железа и кислорода



**Рис. 16.** Фазовая диаграмма для  $\text{BiFeO}_3$  [8] в координатах приведённое внешнее магнитное поле–эффективная константа одноосной анизотропии. Здесь  $c$  — ось третьего порядка,  $h$  — приведённая энергия внешнего магнитного поля,  $h = H[\chi/(2Aq^2)]^{1/2}$ ,  $k_{\text{eff}}$  — эффективная константа одноосной анизотропии, включающая в себя приведённые энергии одноосной анизотропии и взаимодействия Дзялошинского–Мории,  $k_{\text{eff}} = [K/(Aq^2)] - [M_s^2/(2Aq^2\chi)]$ ;  $M_s$  — слабферромагнитный момент. Сплошные кривые являются границами между однородным антиферромагнитным состоянием и пространственно модулированной спиновой структурой, рассчитанной в гармоническом приближении циклоиды, штриховые кривые — те же границы, рассчитанные в ангармоническом приближении.

в элементарной ячейке этих соединений от пространственной группы  $R3c$  также близки друг к другу [69].

#### 4. Анизотропные взаимодействия и наноструктуры, скирмионы

Фундаментальность анизотропных взаимодействий проявляется не только в "традиционных" кристаллах, но и в кристаллах с наноструктурами. Примерами служат такие объекты, как, например, тонкие (в несколько атомных слоёв) магнитные плёнки, скирмионы.

В работе [72] показано, что электрическое поле, приложенное к плёнке со следующим составом: подложка  $\text{MgO}$  (001)/ $\text{MgO}$  (10 нм)/ $\text{Cr}$  (10 нм)/ $\text{Au}$  (50 нм)/ $\text{Fe}$  (2–4 атомных слоя)/ $\text{MgO}$  (10 нм)/полиамид (1500 нм), может вызывать большие изменения (около 40 % величины магнитной анизотропии) в контактах  $\text{Fe}/\text{MgO}$ , что значительно превышает изменения магнитной анизотропии, полученные ранее при других условиях эксперимента (материалах и технологии изготовления).

Суммарная анизотропия плёнки складывается из анизотропии, обусловленной энергией размагничивающего поля, магнитной кристаллографической анизотропии, поверхностной анизотропии  $\text{Fe}/\text{MgO}$  и  $\text{Fe}/\text{Au}$ , изменения поверхностной анизотропии вследствие приложения электрического поля. Электрическое поле прикладывалось к слоям полиамида (положительное) и золота (отрицательное), в результате чего изменялась энергия суммарной магнитной анизотропии, что приводило к переориентации намагниченности. Изменение анизотропии происходит, по-видимому, вследствие изменения заселённости электронами 3d-орбиталей железа, примыкающих к  $\text{MgO}$ -барьеру, в подмагничивающем поле, перпендикулярном поверхности плёнки [72].

Переключение намагниченности в туннельных контактах может быть использовано, например, при разработке маломощных логических устройств и энергонезависимых ячеек памяти.

Другим интересным явлением, обусловленным взаимодействием Дзялошинского–Мории, являются скирмионы, которые представляют собой спиновые вихри размером порядка 20–100 нм. Скирмионы образуют упорядоченную двумерную решётку, например, в таких веществах, как монокристаллические металлические соединения ( $\text{MnSi}$ ) [73], сильнокоррелированные металлы ( $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Si}$ ) [74], диэлектрики ( $\text{Cu}_2\text{SeO}_3$ ) [75].

Возможность существования скирмионов теоретически предсказана А.Н. Богдановым и Д.А. Яблонским [76]. Авторы [76] провели аналогию, в частности, со сверхпроводниками, в которых существуют неоднородные стабильные состояния в области фазового перехода первого рода, индуцированного внешним магнитным полем, в магнетиках определённой симметрии в определённой области внешних магнитных полей могут появляться стабильные вихревые образования, аналогичные состояниям в сверхпроводниках. Скирмионы возникают при условиях геликоидального магнитного порядка и приложения постоянного внешнего магнитного поля в определённом интервале температур.

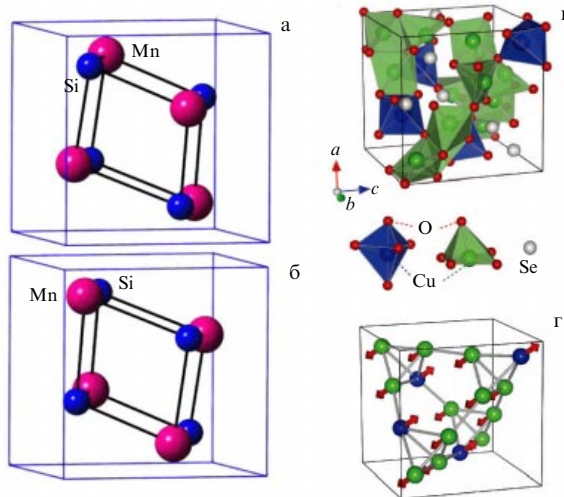
Важным параметром описания вихрей является топологический индекс [77]

$$S = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{n} \left[ \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y} \right] dx dy,$$

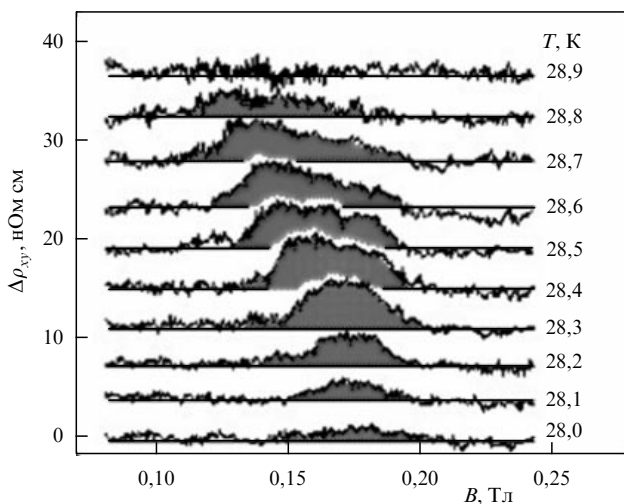
где  $\mathbf{n}$  — единичный вектор локальной намагниченности, интеграл берётся по двумерной элементарной ячейке. Для таких соединений, как ферро- или антиферромагнетики,  $S = 0$ . Если  $S = \pm 1$ , то в пространственном распределении намагниченности существует топологически стабильный узел.

В настоящем обзоре мы рассмотрим в основном работы по исследованию скирмионов для двух предельных по электропроводности соединений: металла  $\text{MnSi}$  и диэлектрика  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  (который является мультиферроиком). Соединения  $\text{MnSi}$  и  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  кристаллизуются в кубическую структуру  $B20$  со смещённым центром симметрии. Элементарная ячейка  $\text{MnSi}$  [78] приведена на рис. 17а, б, кристаллическая структура для  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  [75] — на рис. 17в, а магнитная структура  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  — на рис. 17г.

Скирмионы долго не удавалось обнаружить. И только в 2009 г. с помощью малоуглового рассеяния нейтронов в  $\text{MnSi}$  [73] была обнаружена новая магнитная фаза, которая была интерпретирована как решётка скирмионов. В частности, нейтронографические данные показали наличие магнитных брэгговских пиков гексагональной симметрии, совместимых с наложением трёх геликоидов под углом  $120^\circ$ . Эти геликоиды лежат в плоскости, перпендикулярной приложенному магнитному полю. Теоретический анализ [73] в рамках модели Гинзбурга–Ландау подтвердил существование решётки скирмионов, формирующих так называемую А-фазу. Однако, согласно экспериментальным данным [73], эта спиновая структура в действительности может представлять собой как решётку скирмионов, так и наложение геликоидов. На этот вопрос эксперимент по рассеянию нейтронов ответить не может [79].

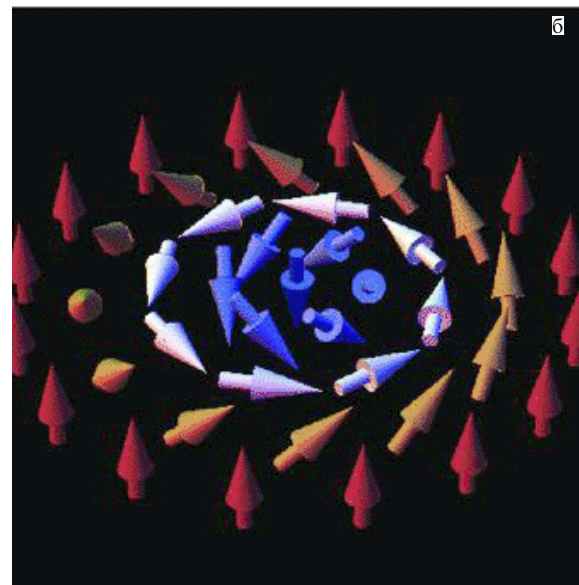
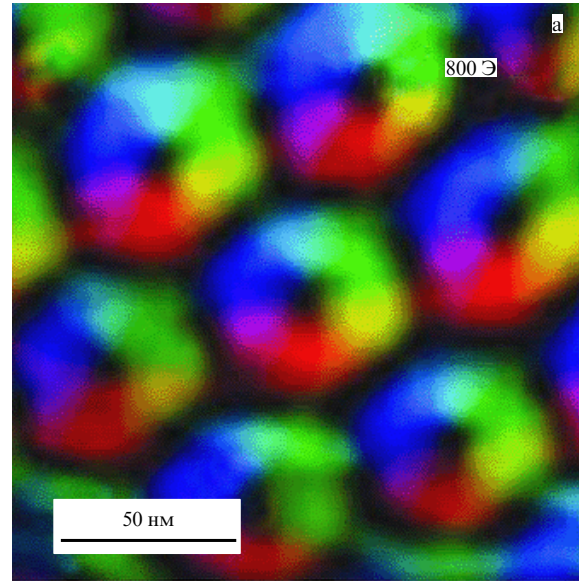


**Рис. 17.** Кристаллическая структура правой (а) и левой (б) форм MnSi [78]. (в) Кристаллическая структура  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ , характеризующаяся двумя неэквивалентными позициями ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с различным кислородным окружением. (г) Ферримагнитное спиновое расположение ионов меди [75].



**Рис. 18.** Добавочный вклад в сопротивление  $\Delta\rho_{xy}$ , обусловленный топологическим эффектом Холла, в кристалле MnSi [79]. Магнитное поле и ток параллельны направлениям [110] и [001] соответственно.

Существование скирмионов в виде отдельных спиновых структур может быть подтверждено с помощью топологического эффекта Холла [79]. Источником топологического эффекта Холла является фаза Берри, обусловленная сконцентрированными электронами проводимости на фоне сильнонеоднородного магнитного состояния скирмионной решётки [79]. Топологический эффект Холла возникает наряду с нормальным эффектом Холла, который пропорционален приложенному магнитному полю. Топологический эффект Холла связан с ферромагнитными компонентами намагниченности [79]. На рисунке 18 приведена зависимость сопротивления, обусловленного вкладом топологического эффекта Холла, от приложенной индукции  $B$  в кристалле MnSi (вектор тока параллелен [001], вектор индукции — [110]) для разных температур. Эта зависимость демонстрирует наличие скирмионов в области А-фазы.



**Рис. 19.** (а) Фотография скирмионов в тонкой магнитной плёнке  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  при  $T = 5$  К в плоскости (111), полученная лоренцевской микроскопией. (б) Модель скирмиона [75].

Описанные выше методы не являются визуальными. Впервые непосредственное наблюдение скирмионов было проведено с помощью лоренцевской электронной микроскопии на  $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Si}$  в работе [74]. Фотография скирмионов [75], полученная с помощью лоренцевского микроскопа, на тонкой плёнке  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  приведена на рис. 19а, а модель скирмионов — на рис. 19б. Ранее лоренцевская микроскопия использовалась для наблюдения доменных стенок в ферромагнитных плёнках. Доменные стенки не видны в фокусе электронного микроскопа — они становятся видимыми как чёрные или белые области только при его расфокусировке. Два электронных луча, проходя через соседние домены, отражаются в различных направлениях так, что два пучка перекрываются или разделяются и, таким образом, интенсивность возрастает или уменьшается вдоль доменной стенки [80].



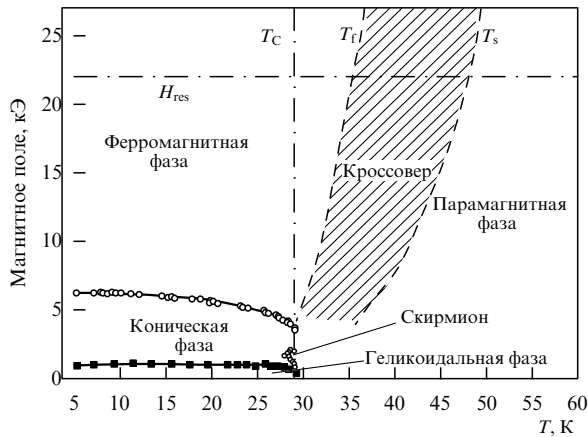


Рис. 20. Магнитная фазовая диаграмма MnSi. Отмечены области геликоидальной, конической, скирмионной, ферромагнитной и парамагнитной фаз, переходная область выделена штриховкой.  $H_{res}$  — поле магнитного резонанса в ЭПР-эксперименте,  $T_s$ ,  $T_f$  — значения температур, определяющих ширину кроссовера на уровне поля

В связи с тем, что соединение MnSi является металлом, первые исследования по описанию его свойств проводились на основе зонной теории. В работе [81] приведена фазовая диаграмма (рис. 20), построенная по литературным экспериментальным данным для MnSi. Эта диаграмма интерпретирована, и объяснены особенности свойств силицида марганца в рамках зонной теории. В магнитном поле  $H = 0$  при  $T = 29$  К, согласно этой диаграмме, спины начинают геликоидально упорядочиваться с периодом 18 нм. В области температур, меньших  $T_c$ , при увеличении  $H$  до  $\sim 1$  кЭ происходит переход из геликоидального порядка в коническое состояние и при  $H \sim 6$  кЭ — в ферромагнитное. При этом фаза скирмионов находится в узкой области температур и полей.

Однако в последнее время MnSi снова вызывает интерес исследователей в связи с проблемой геликоидальных состояний, скирмионов [81] и противоречиями с зонной моделью, используемой изначально для описания экспериментальных данных. В частности, в работе [81] отмечено: 1) скирмионы являются локализованными спиновыми "частицами" [76]; 2) согласно LDA-расчётам [81, 82] спиновая плотность, величина которой не зависит от внешнего поля до  $\sim 1000$  кЭ, сосредоточена в основном на ионе Mn, а на Si она составляет 2%–3% от магнитного момента Mn; 3) экспериментальные данные по высокочастотной динамической проводимости MnSi противоречат модели слабого зонного магнетика.

Отметим, что, согласно последним данным [83], кроссовер (широкая граница) между парамагнитной (PM) и спин-поляризованной (SP) фазами (см. рис. 20) отсутствует. При этом области PM-фазы и SP-фазы разделены вертикальной прямой  $T = T_c$ .

С микроскопической точки зрения природа магнитных моментов, формирующих в MnSi скирмионные состояния, неочевидна. С одной стороны, в теории [76] подразумевается наличие локализованных магнитных моментов (ЛММ) и практически все эксперименты интерпретируются в рамках этого представления. С другой стороны, MnSi является проводящим материалом, и именно MnSi рассматривался как пример слабого

зонного ферромагнетика с сильными спиновыми флуктуациями [84]. Зонная теория [85] даёт спиновый момент на ионе Mn величиной около  $\mu_B$ . Зависимость парамагнитной восприимчивости типа Кюри–Вейса при температурах, превышающих  $T_c$ , наблюдаемая экспериментально, согласуется со спин-флуктуационной теорией [84], и вычисленный эффективный магнитный момент близок к наблюдаемому при температурах выше  $T_c$ . Однако в области температур ниже  $T_c$  измеренный магнитный момент  $0,30 \mu_B$  на ион Mn не согласуется с результатами зонных расчётов, которые не учитывают квантовых спиновых флуктуаций. В то же время спиновая релаксация в системе ЛММ в MnSi, задающая ширину линии ЭПР, описывается в рамках спин-флуктуационной теории Мории [81]. Таким образом, на примере MnSi мы видим проявление классического дуализма магнетизма 3d-электронных систем: часть свойств можно описать в модели ЛММ, но описание их другой части требует учёта коллективизированных электронов.

В работе [81] проведено исследование ЭПР на кристаллах MnSi (частота 60 ГГц) в диапазоне температур 4,2–300 К и внешних магнитных полей величиной до 70 кЭ. Результаты измерений ЭПР объяснены на основе спин-поляризованной модели, которая ранее оказалась эффективной при описании магнитных свойств в FeSi [81, 86]. Согласно этой модели предполагается, что вокруг ферромагнитно-локализованных магнитных моментов образуются антиферромагнитно-упорядоченные зонные носители. Из измерений методом ЭПР следует постоянная величина резонансного поля  $H_{res}$  во всём интервале температур (см. рис. 20), при этом  $g$ -фактор равен примерно 2, из чего сделан вывод о том, что волновая функция локализованных спиновых моментов положительно поляризованных носителей заряда имеет S-подобный вид.

Источники геликоидальных и конических состояний в MnSi (которые являются причиной возникновения скирмионов) рассмотрены в работе [87] на основе гейзенберговского гамильтониана

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} (-J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{D}_{ij} [\mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j]) - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{s}_i, \quad (16)$$

где первый член в круглых скобках представляет изотропное обменное взаимодействие, второй — взаимодействие Дзялошинского–Мории, последний член в правой части описывает взаимодействие спинов с внешним магнитным полем. Сумма по индексу  $i$  берётся по всем ионам кристалла, по индексу  $j$  — по ближайшим соседям ионов  $i$ .

Энергия при условии  $g\mu_B H \sim D^2/J$  имеет вид

$$E = NJ \left[ -12 - 2 \frac{(D_x + D_z)^2}{J^2} - \frac{1}{3} \frac{(D_x - 2D_y - D_z)^2}{J^2} - 12 \frac{(g\mu_B H)^2}{(D_x - 2D_y - D_z)^2} \right]. \quad (17)$$

Здесь  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле; первый член в квадратных скобках представляет изотропную обменную энергию; второй — энергию, отклоняющую от ферромагнитного порядка, третий — "закрутку" вектора ферромагнетизма (в пределах взаимодействия ионов элементарной ячейки с ближайшими

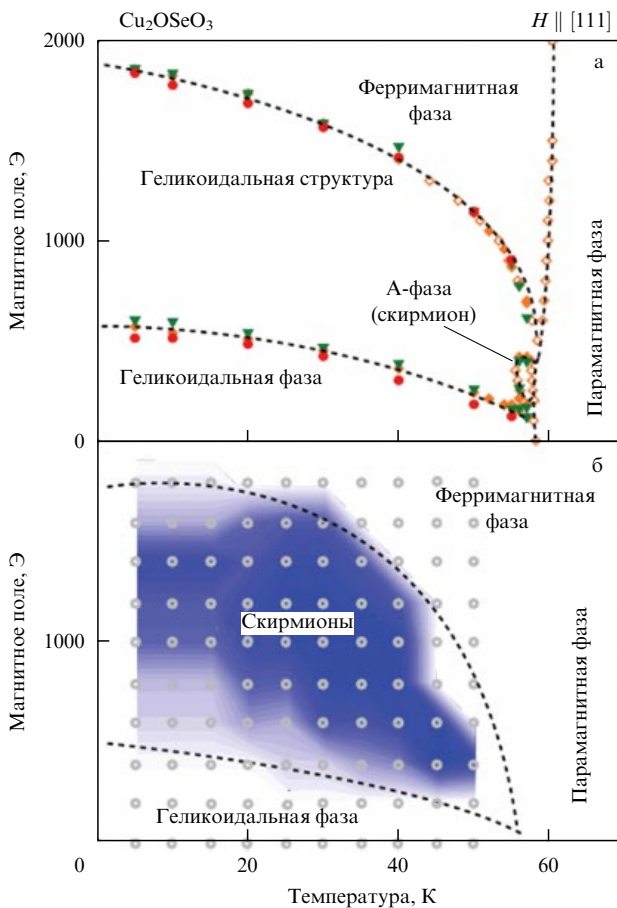


Рис. 21. Фазовая диаграмма в координатах: приложенное магнитное поле – температура для (а) массивного образца и (б) плёнки  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  [75].

соседями, если положить  $N = 1$ ), характерную для геликоидальной структуры; последний — влияние внешнего магнитного поля. При величине внешнего магнитного поля  $H_{\text{ext}}$ , превышающей критическое значение  $H_c = (D_x - 2D_y - D_z)/(6Jg\mu_B)$ , геликоид переходит в

коническую фазу. В (17) и в последнем выражении внешнее магнитное поле является направленным вдоль оси  $c_3$  и совпадает с ориентацией волнового вектора.

В массивных образцах скирмионы существуют в небольшой области полей и температур. В работе [88] показано, что легкоплоскостная одноосная анизотропия существенно расширяет область существования скирмионов. В частности, влияние указанной анизотропии наблюдается в плёнках. На рисунке 21 приведена фазовая диаграмма в координатах приложенное магнитное поле – температура для массивного и плёночного ферримагнитного магнитоэлектрика  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  [75]. Магнитная структура  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  приведена в [75],  $T_c = 60$  К. Магнитный период модуляции геликоида составляет 63 нм [88], что много больше постоянной решётки (0,89 нм). Скирмионы в  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  недавно были обнаружены методами лоренцевской микроскопии [75] и малоуглового рассеяния нейтронов [90, 91]. В диэлектриках управление скирмионами может оказаться возможным не с помощью токов, как в металлах и полупроводниках, а посредством электрических полей, что не будет сопровождаться омическими потерями. Такая возможность, в частности, продемонстрирована в работах [91, 92]. На рисунке 22а показано [90], как изменяется угол поворота решётки скирмиона под действием приложенных к кристаллу статических электрического и магнитного полей с разной полярностью. Отметим, что каждый скирмион обладает электрическим дипольным моментом [89].

В последнее время исследовались также динамические свойства кристалла  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ , как теоретически [93–95], так и экспериментально [95, 96]. Магнито-электрический резонанс в мультиферроике  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  включает в себя осцилляции не только вектора магнитного, но и вектора электрического момента, которые будут взаимодействовать с соответствующими полями. Для отслеживания влияния переменных полей на отклик скирмионов в  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  вначале решалась задача на основе гейзенберговского гамильтониана, аналогичного (16) [93]. Строилась решётка скирмионов, учитывающая локальное распределение спинов. Затем для учёта воздействий динамических переменных численно реша-

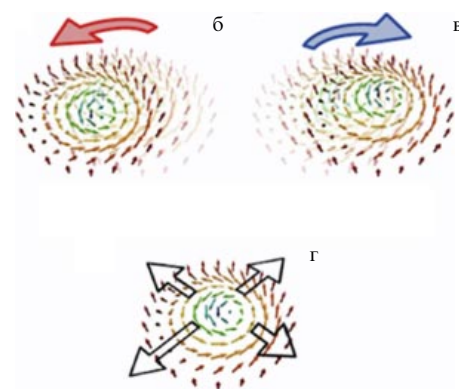
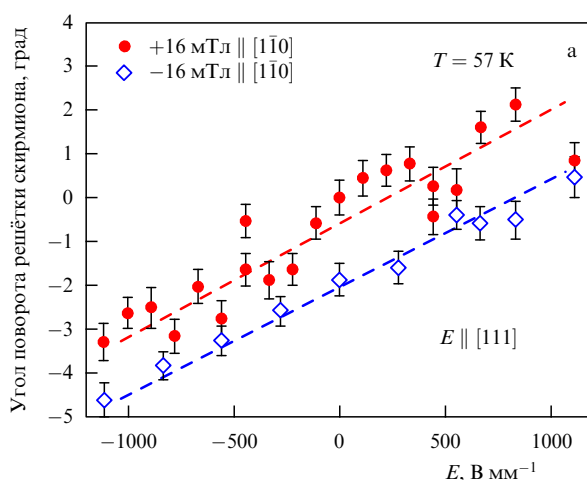


Рис. 22. (а) Вращение решётки скирмионов ( $T = 57$  К) статическим электрическим полем ( $E \parallel [111]$ ) в кристаллах  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  [91] для двух значений постоянного магнитного поля, направленного вдоль [110]. Схематическое изображение скирмионов в кристалле  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  в состоянии резонанса в результате воздействия переменного магнитного поля [94]: вращение (б) против часовой стрелки, (в) по часовой стрелке; (г) "дышащая" мода.

лось уравнение Ландау – Лифшица – Гилберта [92, 93]

$$\frac{d\mathbf{m}_i}{dt} = -\mathbf{m}_i \times \mathbf{H}_i^{\text{eff}} + \frac{\alpha_G}{m} \mathbf{m}_i \times \frac{d\mathbf{m}_i}{dt},$$

где  $\mathbf{m}_i$  — классический спиновый момент, приходящийся на тетраэдр элементарной ячейки кристалла,  $m = |\mathbf{m}_i|$ ,  $i$  пробегает по всем тетраэдрам; эффективное поле вычисляется из гамильтониана  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$ ,  $\mathbf{H}_i^{\text{eff}} = -\partial\hat{H}/\partial\mathbf{m}_i$ ,  $\hat{H}'(t)$  — задаваемое возмущение;  $\alpha_G$  — константа затухания. При приложении переменного поля  $\hat{H}'(t)$  вычислялись магнитный и электрический моменты при учёте  $N \times N = 288 \times 288$  позиций ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Возможные типы скирмионов в  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  при резонансном сверхвысокочастотном (СВЧ) воздействии схематически изображены на рис. 22 (б–г) [95]. Моды с вращением против часовой стрелки (рис. 22б) и по часовой стрелке (рис. 22в) наблюдаются на частоте  $\approx 1$  ГГц при полях 250–400 Э [95], а "дышащая" мода (рис. 22г), в которой скирмионы то сокращаются, то увеличиваются по размеру, наблюдается на частоте 1,5 ГГц. Как видно из (17) (см. также раздел 2.6), направление "закрутки" в скирмионах определяется знаком взаимодействия Дзялошинского – Мории.

В [94, 95] обнаружено, что резонансное взаимодействие между электрической и магнитной системами в  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  приводит к большому диодному эффекту — поглощению электромагнитной волны в зависимости от направления вектора  $\mathbf{k}^\omega$ , её характеризующего. Этот эффект ( $\approx 20\%$ ), который возникает в результате возбуждения "движения" скирмионов, может быть использован в приложениях как диод СВЧ-излучения. Условия, при которых могут наблюдаться такие резонансные явления в  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ , даны в [95]:  $\mathbf{k}^\omega \parallel \mathbf{P} \times \mathbf{M}$ , в частности  $\mathbf{P} \parallel [001]$ ,  $\mathbf{M} \parallel [110]$ ,  $\mathbf{k}^\omega \parallel [1\bar{1}0]$ . Здесь  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{M}$  — постоянные части электрического и магнитного векторов соответственно.

Как видно из обзора фазовых диаграмм (см., например, [75, 81]) и результатов расчётов (в частности, [87, 93, 94]), условием возникновения скирмионов в магнитных кристаллических структурах типа  $\text{MnSi}$ ,  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  является существование геликоидальной структуры при наличии определённых магнитных полей и температур. Источником геликоидальной структуры служит конкуренция между взаимодействием Дзялошинского – Мории и изотропным обменом. Наличие легкоплоскостной одноосной анизотропии в тонких плёнках существенно расширяет область существования скирмионов [75, 88].

## 5. Заключение

Таким образом, в случае "традиционных" объектов представленные в настоящем обзоре результаты свидетельствуют о решении проблемы независимого адекватного количественного описания и предсказания магнитной анизотропии магнитоцентрированных кристаллов с ионами в S-состоянии. Решение этой проблемы открывает новые возможности осознанного моделирования перспективных материалов на основе известных материалов при наличии изоструктурных кристаллов, близких по параметрам решётки к исходным магнитоцентрированным веществам. Основанием для выбора пути исследований с использованием диамагнитных аналогов явилось стремление избежать необходимо-

сти применения в экспериментах на магнитоцентрированных кристаллах не всегда доступных экстремально больших внешних магнитных полей (150–250 кЭ) [8, 57].

Измерения магнитной анизотропии в области существования спиновой циклоиды (в малых и средних полях [8]) в  $\text{BiFeO}_3$  оказываются невозможными. Однако оценка анизотропии может быть проведена с помощью составов  $\text{BiAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  с небольшим содержанием железа (для наблюдения спектров ЭПР одиночных ионов и пар).

Очевидно, что скирмионы исследованы значительно слабее, чем "традиционные" структуры. Тем не менее имеется вполне достаточно материала, на основе которого можно отметить фундаментальность анизотропных взаимодействий, определяющих в рассмотренных случаях магнитные наноструктуры и структуры "традиционных" соединений.

Возлагаются определённые надежды на применение скирмионов в практике. В частности, возможности использования скирмионов как носителей информации и средств её обработки в магнитных запоминающих устройствах рассмотрены в обзоре [97]. Однако для широкого применения скирмионов требуются дополнительные теоретические и экспериментальные исследования, в частности разработка путей эффективного управления ими и поиск новых материалов с высокими температурами Кюри.

Авторы благодарны Л.М. Руденко, Т.В. Спириной и Н.В. Веретенниковой за помощь в оформлении обзора. Работа выполнена при финансовой поддержке грантами НШ-1044.2012.2 и РФФИ (13-02-00358), а также Президентской программой поддержки ведущих научных школ (грант НШ-2886.2014.2).

## Список литературы

1. Wolf W P *Phys. Rev.* **108** 1152 (1957)
2. Nikiforov A E, Mitrofanov V Ya, Men A N *Phys. Stus Solidi B* **45** 65 (1971)
3. Кузьменко А М и др. *ЖЭТФ* **140** 131 (2011); Kuz'menko A M et al. *JETP* **113** 113 (2011)
4. Панкрац А И и др. *ФТТ* **50** 77 (2008); Pankrats A I et al. *Phys. Solid State* **50** 79 (2008)
5. Звездин А К, Пятаков А П *УФН* **179** 897 (2009); Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Usp.* **52** 845 (2009)
6. Звездин А К, Пятаков А П *УФН* **174** 465 (2004); Zvezdin A K, Pyatakov A P *Phys. Usp.* **47** 416 (2004)
7. Пятаков А П, Звездин А К *УФН* **182** 593 (2012); Pyatakov A P, Zvezdin A K *Phys. Usp.* **55** 557 (2012)
8. Пятаков А П, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: МГУ, 2013)
9. Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **32** 1547 (1957); Dzialoshinskii I E *Sov. Phys. JETP* **5** 1259 (1957)
10. Туров Е А *Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов* (М.: Изд-во АН СССР, 1963); Turov E A *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals* (New York: Academic Press, 1965)
11. Kanamori J, in *Magnetism* Vol. 1 (Eds G T Rado, H Suhl) (New York: Academic Press, 1963) p. 127
12. Rimai L, Kushida T *Phys. Rev.* **143** 160 (1966)
13. Miyata N, Argyle B E *Phys. Rev.* **157** 448 (1967)
14. Руденко В В, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Красноярск: Ин-т физики СО РАН, 1983)
15. Баюков О А, Руденко В В *ФТТ* **34** 2665 (1992); Bayukov O A, Rudenko V V *Sov. Phys. Solid State* **34** 1428 (1992)
16. Руденко В В *Изв. вузов. Физика* **52** (9) 92 (2009); Rudenko V V *Russ. Phys. J.* **52** 990 (2009)
17. Krupička S *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide* (Braunschweig: Vieweg + Sohn, 1973); Крупи́чка С *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (М.: Мир, 1976)
18. Callen N B, Shtrikman S *Solid State Comm.* **3** 5 (1965)
19. Рубинштейн Б Е *ФТТ* **11** 1980 (1969); Rubinshtein B E *Sov. Phys. Solid State* **11** 1592 (1970)
20. Альтшулер С А, Козырев Б М *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп* (М.:

- Наука, 1972); Al'tshuler S A, Kozyrev B M *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements* (New York: Wiley, 1974)
21. Biedenharn L C Louck J D *Angular Momentum in Quantum Physics: Theory and Application* (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1981); Биденхарн Л, Лаук Дж. *Угловой момент в квантовой физике* (М.: Мир, 1984)
  22. Harris E A *J. Phys. C Solid State Phys.* **5** 338 (1972)
  23. Heming M et al. *Solid State Comm.* **44** 543 (1982)
  24. Петраковская Э А и др., в сб. *Резонансные и магнитные свойства магнитодиэлектриков* (Под ред. Г А Петраковского) (Красноярск: Ин-т физики СО РАН, 1978) с. 155
  25. Martynov S N, Petrov S B *Physica Status Solidi B* **149** K41 (1988)
  26. Wette F W, Schacher G E *Phys. Rev.* **137** A78 (1965)
  27. Руденко В В, Хлыстов А С *Изв. вузов. Физика* **42** (5) 82 (1999); Rudenko V V, Khlystov A S *Russ. Phys. J.* **42** 508 (1999)
  28. Artman J O, Murphy, J C Foner S *Phys. Rev.* **138** A912 (1965)
  29. Rodrigue G P, Meyer H, Jones R V *J. Appl. Phys.* **31** 376S (1960)
  30. Barberis G E et al. *Phys. Rev. B* **12** 853 (1975)
  31. Лукин С Н и др. *ФТТ* **22** 51 (1980); Lukin S N et al. *Sov. Phys. Solid State* **22** 29 (1980)
  32. Руденко В В *ФТТ* **22** 775 (1980); Rudenko V V *Sov. Phys. Solid State* **22** 453 (1980)
  33. Bondarenko G V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **335** 90 (2013)
  34. Руденко В В *ФТТ* **36** 2531 (1994); Rudenko V V *Phys. Solid State* **36** 1377 (1994)
  35. Morosin B *Acta Cryst. B* **28** 230 (1972)
  36. Боровик-Романов А С "Антиферромагнетизм", в сб. *Итоги науки. Физико-математические науки* Вып. 4 (Под ред. Я Г Дорфмана) (М.: Изд-во АН СССР, 1962) с. 7
  37. Penkala E *Zarys Krystalochemii* (Warszawa: Państwowe Wydawn. Naukowe, 1972); Пенкаля Т *Очерки кристаллохимии* (Л.: Химия, 1974)
  38. Wanklyn B M *J. Cryst. Growth* **65** 533 (1983)
  39. Sharma R R, Das T P, Orbach R *Phys. Rev.* **149** 257 (1966)
  40. Chlystov A et al., in *Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proc. of the XX Congress AMPERE, Tallinn, August 21–26, 1978* (Eds E Kundla, E Lippmaa, T Saluvere) (Berlin: Springer, 1979) p. 295
  41. Abragam A, Pryce M H L *Proc. R. Soc. Lond. A* **205** 135 (1951)
  42. Гарифуллина Р Л, Зарипов М М, Степанов В Г *ФТТ* **12** 55 (1970); Garifullina R L, Zarirov M M, Stepanov V G *Sov. Phys. Solid State* **12** 43 (1970)
  43. Statz H et al. *J. Appl. Phys. Suppl.* **32** 218S (1961)
  44. Москвин А С, Бострем И Г, Сидоров М А *ЖЭТФ* **103** 2499 (1993); Moskvina A S, Bostrem I G, Sidorov M A *JETP* **77** 127 (1993)
  45. Овчинников С Г, Руденко В В, Тугаринов В И *ФТТ* **52** 106 (2009); Ovchinnikov S G, Rudenko V V, Tugarinov V I *Phys. Solid State* **52** 112 (2010)
  46. Geschwind S *Phys. Rev.* **121** 363 (1961)
  47. Воротынов А М, Петраковский Г А, Руденко В В *ФТТ* **52** 1330 (2010); VorotyNov A, Petrakovskii G, Rudenko V *Phys. Solid State* **52** 1424 (2010)
  48. Men'shikov V V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 289 (2003)
  49. Owen J J. *Appl. Phys.* **32** 213S (1961)
  50. Гарифуллина Р Л, Зарипов М М *ФТТ* **15** 1909 (1973); Garifullina R L, Zarirov M M *Sov. Phys. Solid State* **15** 1275 (1973)
  51. Дорошев В Д и др. *Письма в ЖЭТФ* **29** 286 (1979); Doroshev V D et al. *JETP Lett.* **29** 257 (1979)
  52. Пахомов А С, Смольков Н А, в сб. *Итоги науки. Физико-математические науки* Вып. 4 (Под ред. Я Г Дорфмана) (М.: Изд-во АН СССР, 1962) с. 119
  53. Воротынов А М и др. *ФТТ* **42** 1275 (2000); VorotyNov A M et al. *Phys. Solid State* **42** 1313 (2000)
  54. Прозорова Л А, Боровик-Романов А С *ЖЭТФ* **55** 1727 (1968); Prozorova L A, Borovik-Romanov A S *Sov. Phys. JETP* **28** 910 (1969)
  55. Боровик-Романов А С *ЖЭТФ* **36** 766 (1959); Borovik-Romanov A S *Sov. Phys. JETP* **9** 539 (1959)
  56. Боровик-Романов А С, в сб. *Проблемы магнетизма* (Отв. ред. В А Игнатченко, Ю В Захаров) (М.: Наука, 1972) с. 47
  57. Великов Л В и др. *ЖЭТФ* **66** 1847 (1974); Velikov L V et al. *Sov. Phys. JETP* **39** 909 (1974)
  58. Барьяхтар В Г и др., в сб. *Тезисы 19 Всесоюз. совещания по физике низких температур* (Минск, 1976) с. 561
  59. Руденко В В, Селезнев В Н, Хлыстов А С, в сб. *Тезисы Всесоюз. конф. по физике магнитных явлений* (Донецк, 1981) с. 80
  60. Александров К С и др. *ЖЭТФ* **92** 1042 (1987); Aleksandrov K S et al. *Sov. Phys. JETP* **65** 591 (1987)
  61. Morrison B R, Morrish A H, Troup G J *Phys. Stus Solidi B* **56** 183 (1973)
  62. Barak J, Jaccarino V, Rezende S M *J. Magn. Magn. Mater.* **9** 323 (1978)
  63. Gouvea M E, Pires A S T *Phys. Rev. B* **34** 306 (1986)
  64. Moriya T *Phys. Rev.* **120** 191 (1960)
  65. Dmitrienko V E et al. *Nature Phys.* **10** 202 (2014)
  66. Sosnowska I, Neumaier T P, Ehele S *J. Phys. C Solid State Phys.* **15** 4835 (1982)
  67. Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* **137** 415 (1982); Smolenskii G A, Chupis I E *Sov. Phys. Usp.* **25** 475 (1982)
  68. Мицек А И, Смоленский Г А *ФТТ* **4** 3581 (1962); Mitsek A I, Smolenskii G A *Sov. Phys. Solid State* **4** 2620 (1963)
  69. Belik A A et al. *Chem. Mater.* **18** 133 (2006)
  70. Zylberberg J et al. *Chem. Mater.* **19** 6385 (2007)
  71. Palewicz A et al. *Acta Phys. Polon. A* **117** 296 (2010)
  72. Maruyama T et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 158 (2009)
  73. Muhlbauer S et al. *Science* **323** 915 (2009)
  74. Yu X et al. *Nature Lett.* **465** 901 (2010)
  75. Seki S Y et al. *Science* **336** 198 (2012)
  76. Богданов А Н, Яблонский Д А *ЖЭТФ* **95** 178 (1989); Bogdanov A N, Yablonskii D *Sov. Phys. JETP* **68** 101 (1989)
  77. Heinze S et al. *Nature Phys.* **7** 713 (2011)
  78. Стишов С М, Петрова А Е *УФН* **181** 1157 (2011); Stishov S M, Petrova A E *Phys. Usp.* **54** 1117 (2011)
  79. Neubauer A et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 186602 (2009)
  80. Narada K et al. *Nature* **360** 51 (1992)
  81. Демисhev С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **93** 231 (2011); Demishev S V et al. *JETP Lett.* **93** 213 (2011)
  82. Corti M et al. *Phys. Rev. B* **75** 115111 (2007)
  83. Demishev et al. *Phys. Rev. B* **85** 045131 (2012)
  84. Moriya T *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
  85. Jeong T, Pickett W *Phys. Rev. B* **70** 075114 (2004)
  86. Глушков В В и др. *ЖЭТФ* **126** 444 (2004); Glushkov V V et al. *JETP* **99** 394 (2004)
  87. Chizhikov V, Dmitrienko V *Phys. Rev. B* **85** 014427 (2012)
  88. Karhu E et al. *Phys. Rev. B* **85** 094429 (2012)
  89. Seki S, Ishiwata S, Tokura Y *Phys. Rev. B* **86** 060403 (2012)
  90. Adams T et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 237204 (2012)
  91. Seki S et al. *Phys. Rev. B* **85** 220406(R) (2012)
  92. White J S et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 432201 (2012)
  93. Mochizuki M *Phys. Rev. Lett.* **108** 017601 (2012)
  94. Mochizuki M, Seki S *Phys. Rev. B* **87** 134403 (2013)
  95. Okamura Y et al. *Nature Commun.* **4** 2391 (2013)
  96. Onose Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 037603 (2012)
  97. Nagaosa N, Tokura Y *Nature Nanotechnol.* **8** 899 (2013)

### Anisotropic interactions in magnetic crystals with S-state ions. Nanostructures

S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko. L.V. Kirenskii Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 50, str. 38, 660036 Krasnoyarsk, Russian Federation. E-mail: sgo@iph.krasn.ru, rvv@iph.krasn.ru

Anisotropy mechanisms in S-ion compounds are discussed, in particular the "single-ion" exchange mechanism which was developed theoretically by Nikiforov and coworkers based on the two-ion model and which has only recently received detailed experimental study. Results demonstrating the significant role of the "single-ion" source are presented. An independent generalized method for quantitatively describing and predicting the anisotropy of magnetically ordered crystals is discussed, and its potential for the investigation of the BiFeO<sub>3</sub> multiferroic in the region of the existence of a spin cycloid is examined. The anisotropic interactions responsible for the formation of nanostructures in the form of spin vortices (skyrmions) in MnSi and Cu<sub>2</sub>OSeO<sub>3</sub> are analyzed.

PACS numbers: 75.25–j, 75.30.Gw, 76.30.Fc

Bibliography — 97 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (12) 1299–1318 (2014)

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201412b.1299

Received 21 December 2013, revised 21 June 2014

Physics – Uspekhi **57** (12) (2014)