

PACS numbers: 75.10.Dg, 75.30.Et, 75.30.Gw, 75.30.Kz, 75.30.Mb, 75.60.Ch, 75.80.+q

## Локально-ковалентная модель магнетизма 4f-металлов

А. И. Мицек

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Академика Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Электронная структура редкоземельных 4f-металлов (РЗМ) рассчитывается в представлении многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС). Локализированные 4f-электроны (МЭОС  $F_r^n$ ,  $n = 1-7$ ) имеют спин  $S_r$  (спиновый фактор МЭОС  $c_{rS\sigma}$ ) и орбитальный момент  $L_r$  (фактор МЭОС  $v_{rL}$ ). Возбуждаемые на ковалентные связи 5d-электроны (МЭОС  $D_r = \{d_{r\sigma l} c_{rS\sigma} v_{rL}\}$ ) с амплитудой  $\xi_D$  волновой функции создают также обмен 4f–5d–4f между ионами. Условия локализации ( $d_r \bar{d}_r = 1 = F_r \bar{F}_r$ ) строго определяют МЭОС и их вторичное квантование методом боголюбовских функций Грина. Спонтанная намагниченность  $M_s$  и ферромагнитная анизотропия (ФМА) выражаются через угловой момент  $J_r$  (или  $J_T = \langle J_r^z \rangle$ ). Малая величина  $T_c$  ( $T_N$ )  $\cong 10^2$  К тяжелых РЗМ (кроме Gd) определяется размораживанием  $s_r$ ,  $l_r$  и  $\xi_D^2 \ll 1$  ковалентных 5d-электронов. Их флуктуации химических связей (ФХС)  $E_k^D = \Gamma k^2$  уменьшают энергию магнона  $E_k^m = 2A\mathcal{J}k^2 + \mu(B_A + B)$  на  $\Delta E^m = -\Delta A k$  ( $\Delta A \propto T^2$ ). Поле ФМА ( $B_A > 0$ ) стабилизирует ФМ-фазу при  $T < T_{0c} \cong \cong 10^2$  К. При  $T > T_{0c}$  немонотонная функция  $E^m(k)$  изменяет знак при  $k = k_0 = Q_c \propto (T - T_{0c})$ . Дестабилизированная ФМ-фаза переходит в геликоид с вектором  $Q_c(T) \cong 0,1$  для Tb, Dy, Ho. Приложение магнитного поля  $B = B_c \propto (T - T_{0c}) \cong 1$  Тл вызывает метамагнитный переход первого рода в ФМ-фазу. Обменный интеграл  $A(S, L)$  складывается из спиновой и орбитальной частей за счет размораживания  $s_r$  или  $l_r$ . Механизм кристаллического поля (КП — CF) для ФМА рассчитывается как отталкивание «эффективных зарядов» ( $\propto F_r \bar{D}_r$ ). ГПУ-деформация ( $\propto u_{zz} \cong -10^{-2}$ ) кубической решетки выделяет анизотропные части КП ( $\propto s_r^z S_r^z$  и  $l_r^z L_r^z$ ). Их вклады в константы ФМА ( $K_1^{CF}, \dots$ ) зависят от обмена Хунда ( $A_D$ ) и спин-орбиты  $\lambda$ . Их выражение через фактор Ланде  $g$  (при переходе к форме  $(J_r^z J_r^z)$ ) выделяет критическое значение  $g = 5/4$ . При  $g < 5/4$  константа  $K_1^{CF}$  ( $> 0$  для Tb, Dy, Ho) меняет знак ( $K_1^{CF} < 0$  для Er, Tm). Соответственно изменяется знак экспериментальной константы ФМА ( $K_1^{exp} = -(K_1^{CF} + 2K_2^{CF})$ ). Аналогичный расчет ферромагнитной магнитоупругости (ФМУ) в механизме КП дает также большие параметры ФМУ ( $\Lambda \cong 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>) и их константы  $\lambda \cong 10^{-3}$ . Анизотропия «гигантской ФМУ» кубического TbFe<sub>2</sub> (и других аналогичных интерметаллидов) объясняется сильной связью Fe–Tb–Fe вдоль [111], что

даєт  $\lambda_{111} \gg |\lambda_{100}|$ . Особый случай — Gd ( $n = 7, L = 0$ , устойчивая наполовину заполненная  $4f$ -оболочка). При слабом размораживании  $s_r$  и  $l_r$  вклад КП в ФМА мал. Конкурирующий вклад ковалентного члена ФМА (такой же величины, но обратного знака), сильно зависящий от  $T$ , благодаря эффектам экранирования, создает немонотонность  $K_1^{\text{exp}}(T)$  и сложную МФД. Большое растворение водорода в РЗМ объясняется сильными ковалентными Ме–Н-связями. Система  $\text{MeH}_x$  ( $x > 1$ ), за счет ФХС, имеет сильную зависимость  $x_0(T)$  в равновесии ( $x = x_0$ ). Рост электросопротивления  $R(x)$  с ростом  $x$  объясняется изменением поверхности Ферми вблизи пересечения зонного спектра с ФХС. Появляется линейная часть закона его дисперсии  $\tilde{\varepsilon}(k) \propto k$ . Падает  $\text{DOS}(\varepsilon_F)$  и изменяются МФД, тепловые и другие свойства. Предлагается модель кубитов на основе нанодоменов геликоида.

Електронна структура рідкісноземельних  $4f$ -металів (РЗМ) розраховується в зображенні багатоелектронних операторних спінорів (БЕОС). Льокалізовані  $4f$ -електрони (БЕОС  $F_r^n$ ,  $n = 1-7$ ) мають спин  $S_r$  (спіновий фактор БЕОС  $c_{r\text{sg}}$ ) і орбітальний момент  $L_r$  (фактор БЕОС  $v_{rL}$ ). Збуджувані на ковалентні зв'язки  $5d$ -електрони (БЕОС  $D_r = \{d_{r\text{oi}}, c_{r\text{sg}}, v_{rL}\}$ ) з амплітудою  $\xi_D$  хвильової функції створюють також обмін  $4f-5d-4f$  між йонами. Умови льокалізації ( $d_r \bar{d}_r = 1 = F_r \bar{F}_r$ ) визначають БЕОС та їхнє вторинне квантування методом Боголюбових Грінових функцій. Спонтанна намагнетованість  $M_s$  і феромагнетна анізотропія (ФМА) виражаються через кутовий момент  $\mathbf{J}_r$  (або  $J_T = \langle \mathbf{J}_r^z \rangle$ ). Мала величина  $T_c(T_N) \cong 10^2$  К важких РЗМ (крім Gd) визначається розморожуванням  $s_r, l_r$  і  $\xi_D^2 \ll 1$  ковалентних  $5d$ -електронів. Їхні флюктуації хемічних зв'язків (ФХЗ)  $E_k^D = \Gamma k^2$  зменшують енергію магнона  $E_k^m = 2AJk^2 + \mu(B_A + B)$  на  $\Delta E^m = -\Delta Ak$  ( $\Delta A \propto T^2$ ). Поле ФМА ( $B_A > 0$ ) стабілізує ФМ-фазу при  $T < T_{0c} \cong 10^2$  К. При  $T > T_{0c}$  немонотонна  $E^m(k)$  змінює знак при  $k = k_0 = Q_c \propto (T - T_{0c})$ . Дестабілізована ФМ-фаза переходить у гелікоїд з вектором  $Q_c(T) \cong 0,1$  для Tb, Dy, Ho. Прикладання магнетного поля  $B = B_c \propto (T - T_{0c}) \cong 1$  Тл викликає метамагнетний перехід першого роду в ФМ-фазу. Обмінний інтеграл  $A(S, L)$  складається зі спінової та орбітальної частин за рахунок розморожування  $s_r$  або  $l_r$ . Механізм кристалічного поля (КП — CF) для ФМА розраховується як відштовхування «ефективних зарядів» ( $\propto F_r \bar{D}_r$ ). ГЦУ-деформація ( $\propto u_{zz} \cong -10^{-2}$ ) кубічної ґратниці виокремлює анізотропні частини КП ( $\propto s_r^z S_r^z$  і  $l_r^z L_r^z$ ). Їхні внески до констант ФМА ( $K_1^{\text{CF}}, \dots$ ) залежать від Хундового обміну ( $A_D$ ) і спін-орбіти  $\lambda$ . Їхнє вираження через фактор Лянде  $g$  (при переході до форми  $(J_r^z J_r^z)$ ) виділяє критичне значення  $g = 5/4$ . При  $g < 5/4$  константа  $K_1^{\text{CF}}$  ( $> 0$  для Tb, Dy, Ho) змінює знак ( $K_1^{\text{CF}} < 0$  для Er, Tm). Відповідно змінюється знак експериментальної константи ФМА ( $K_1^{\text{exp}} = -(K_1^{\text{CF}} + 2K_2^{\text{CF}})$ ). Аналогічний розрахунок феромагнетної магнетострикції (ФМС) у механізмі КП дає також великі параметри ФМС ( $\hat{\Lambda} \cong \cong 10^{10}$  ерг/см<sup>3</sup>) та їхні константи  $\hat{\lambda} \cong 10^{-3}$ . Анізотропія «гігантської ФМС» кубічного TbFe<sub>2</sub> (та інших аналогічних інтерметалідів) пояснюється сильним зв'язком Fe–Tb–Fe вздовж [111], що дає  $\lambda_{111} \gg |\lambda_{100}|$ . Особливий випадок — Gd ( $n = 7, L = 0$ , стійка напівзаповнена  $4f$ -оболонка). При слабкому розморожуванні  $s_r$  і  $l_r$  внесок КП до ФМА малий. Конкуруючий внесок ковалентного члену ФМА (такої ж величини, але протилежного знаку), сильно залежного від  $T$ , завдяки ефектам екранування, створює немонотонність  $K_1^{\text{exp}}(T)$  і складну МФД. Велике розчинення водню в РЗМ пояснюється сильними ковалентними Ме–Н-зв'язками. Система  $\text{MeH}_x$  ( $x > 1$ ), за рахунок

ФХЗ, має сильну залежність  $x_0(T)$  у рівновазі ( $x = x_0$ ). Зростання електроопору  $R(x)$  із зростанням  $x$  пояснюється зміною поверхні Фермі поблизу перетину зонного спектру з ФХЗ. З'являється лінійна частина закону його дисперсії  $\tilde{\varepsilon}(k) \propto k$ . Падає DOS( $\varepsilon_F$ ) і змінюються МФД, теплові та інші властивості. Запропоновано модель кубітів на основі нанодоменів гелікоїда.

The electronic structure of rare-earth 4f-metals (REM) is calculated within the many-electron operator spinors (MEOS) representation. Localized 4f-electrons (MEOS is  $F_r^n$ ,  $n = 1-7$ ) have spin  $S_r$  (MEOS spin factor is  $c_{rS\sigma}$ ) and orbital moment  $L_r$  (MEOS factor is  $v_{rL}$ ). The 5d-electrons exited on covalent bonds (MEOS is  $D_r = \{d_{r\sigma} c_{rS\sigma} v_{rL}\}$ ) with amplitude  $\xi_D$  of wave function create the 4f-5d-4f exchange between ions. Localization conditions ( $d_r \bar{d}_r = 1 = F_r \bar{F}_r$ ) define MEOS and their secondary quantization by the Bogolyubov Green functions' method. Spontaneous magnetization,  $M_s$ , and ferromagnetic anisotropy (FMA) are expressed through the angular momentum  $J_r$  (or  $J_T = \langle J_r^z \rangle$ ). The small value of  $T_c$  ( $T_N \cong 10^2$  K for heavy REM (except Gd) is defined by unfreezing of  $s_r$ ,  $l_r$  and  $\xi_D^2 \ll 1$  of covalent 5d-electrons. Their chemical bond fluctuations (CBF)  $E_k^D = \Gamma k^2$  decrease magnon energy  $E_k^m = 2AJk^2 + \mu(B_A + B)$  by  $\Delta E^m = -\Delta Ak$  ( $\Delta A \propto T^2$ ). FMA field ( $B_A > 0$ ) stabilizes FM phase at  $T < T_{0c} \cong 10^2$  K. When  $T > T_{0c}$ , the nonmonotonic  $E^m(k)$  changes its sign at  $k = k_0 = Q_c \propto (T - T_{0c})$ . Destabilized FM phase transforms in helicoid with vector  $Q_c(T) \cong 0,1$  for Tb, Dy, Ho. Application of magnetic field,  $B = B_c \propto (T - T_{0c}) \cong 1$  T, causes the first-kind metamagnetic transition into FM phase. Exchange integral,  $A(S, L)$ , is composed from spin and orbital parts owing to  $s_r$  or  $l_r$  unfreezing. Crystal field (CF) mechanism for FMA is calculated as repulsion of 'effective charges' ( $\propto F_r \bar{D}_r$ ). H.C.P. deformation ( $\propto u_{zz} \cong -10^{-2}$ ) of cubic lattice separates CF anisotropic parts ( $\propto s_r^z S_r^z$  and  $l_r^z L_r^z$ ). Their contributions into FMA constants ( $K_1^{CF}, \dots$ ) depend on the Hund exchange ( $A_D$ ) and on the spin-orbit coupling,  $\lambda$ . Their expression through the Lande's  $g$ -factor (at transition to ( $J_r^z J_R^z$ ) form) separates critical value  $g = 5/4$ . When  $g < 5/4$ , constant  $K_1^{CF}$  ( $> 0$  for Tb, Dy, Ho) changes its sign ( $K_1^{CF} < 0$  for Er, Tm). The sign of experimental FMA constant ( $K_1^{exp} = -(K_1^{CF} + 2K_2^{CF})$ ) changes accordingly. Analogous calculation of ferromagnetic magnetostriction (FMS) within the CF mechanism gives also large FMS parameters ( $\Lambda \cong 10^{10}$  erg/cm<sup>3</sup>) and their constants,  $\lambda \cong 10^{-3}$ . Anisotropy of 'giant FMS' of cubic TbFe<sub>2</sub> (and other analogous intermetallics) is explained by strong Fe-Tb-Fe bonds along [111] that gives  $\lambda_{111} \gg |\lambda_{100}|$ . Particular case is Gd ( $n = 7, L = 0$ , stable half-filled 4f-shell). The CF contribution into FMA is small at weak  $s_r$  and  $l_r$  unfreezing. Competing contribution of covalent FMA term (of the same value, but opposite sign) with strong dependence on  $T$  creates  $K_1^{exp}(T)$  nonmonotony and complex MPD owing to screening effects. Large absorption of hydrogen in REM is explained by strong covalent Me-H bonds. MeH<sub>x</sub> system ( $x > 1$ ) has strong dependence  $x_0(T)$  in equilibrium ( $x = x_0$ ) owing to CBF. Growth of electrical resistance,  $R(x)$ , with  $x$  growth is explained by change of the Fermi surface near crossing of band spectrum with CBF. The linear part of its dispersion law,  $\tilde{\varepsilon}(k) \propto k$ , appears. DOS( $\varepsilon_F$ ) decreases; the MPD, thermal and other properties change. The model of q-bit is proposed and based on helicoid nanodomains.

**Ключевые слова:** ковалентные связи и их флуктуации (ФХС), многоэлектронные операторные спиноры (МЭОС), магнитная фазовая диаграмма

(МФД), растворение водорода, кубит.

(Получено 15 июня 2009 г.)

## 1. ЛОКАЛЬНОСТЬ МАГНИТНЫХ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ

Сильный магнетизм 4f-ионов основан на локальности (радиус  $\sim 1 \text{ \AA}$ ) их магнитной 4f-оболочки. Поэтому к спиновому  $S_r$  добавляется номинальный (не замороженный, в отличие от ковалентных 3d-электронов группы Fe) орбитальный момент  $L_r$ . Суммарный угловой момент узла  $r$  [1–3]

$$J_r = S_r \pm L_r, \quad M_s = M_{4f} = N\mu_B J \gg M_{3d} \quad (1.1)$$

тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) создает (знак + в (1.1)) большую спонтанную намагниченность  $M_s$  (при одинаковом числе  $N$  магнитных ионов в объеме), по сравнению с  $M_{3d}$  группы Fe. Обратной стороной этой локальности оказывается слабый косвенный 4f–5d–4f-обмен. Его малая величина дает  $T_c(4f) \ll T_c(3d) \cong 10^3 \text{ K}$ . Как следствие, для получения рекордных магнитных и т.п. свойств необходимо соединение 4f- и 3d-ионов. Этот аспект будет частично освещен в данном обзоре.

Основное внимание уделим чистым 4f-РЗМ. Стабильность магнитного (в частности ферромагнитной (ФМ) фазы) состояния, кроме  $T_c$ , связана с магнитной жесткостью (магнитной анизотропией (ФМА) и ФМ магнитострикцией (ФМС), а также дисперсией взаимодействий). Изменение состояния 4f-иона в металле описываем волновой функцией

$$\Psi_r^+ = \xi_F F_r + \xi_D D_r, \quad F_r = \{\varphi_{r\sigma L}, c_{r\sigma S}, v_{rL}\}, \quad \sum \xi_j^2 = 1, \quad F^+ = \bar{F} \quad (1.2)$$

в представлении многоэлектронных операторных спиноров (МЭОС) [4]. Их факторы

$$\varphi = \prod_{\mu=1}^n a_{r\sigma L\mu}^+, \quad c_{r\sigma S}^2 = (1 + \sigma S_r) / 2, \quad v_{rL}^2 = (1 + L L_r) / 7, \quad L = 3, n \leq 7 \quad (1.3)$$

выражаются через фермионы  $a_r$  локальных электронов и операторы (1.1) с помощью спиновых ( $\sigma$ ) и орбитальных ( $L$ ) матриц. Условия локальности

$$\varphi_r \bar{\varphi}_r = 1 = \text{Sp} c_{r\sigma S}^2 = \text{Sp} v_{rL}^2, \quad [\varphi_r, \bar{\varphi}_R]_{\pm} = \delta_{rR} \quad (1.4)$$

определяют МЭОС в симметричном (четные  $n$ ) или антисимметричном (нечетные  $n$ ) пространстве Фока для 4f- и 5d-электрона ( $D_r$ ), а также для зонных фермионов ( $f_r$ ).

Возбуждение 5d-электрона (из 4f-оболочки) уменьшает момент  $J_r$

иона при  $n \neq 7$ . Наоборот, локализация ионного  $5d$ -электрона Gd при  $4f$ - $5d$ -обмене может увеличить момент (1.1).

## 2. ОБМЕН И ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ $T_c$ (НЕЕЛЯ $T_N$ )

ФМ-фаза тяжелых РЗМ реализуется при низких температурах  $T < T_c$ . При  $T_c < T < T_N$  существует длиннопериодная структура (в простейшем случае геликоид). Она нестабильна и переходит в ФМ-фазу при сравнительно небольших магнитных полях  $B > B_c \sim 1$  Тл. Однако в Gd ( $T_N = T_c \cong 300$  К) при  $L = 0$  ( $n = 7$ ) стабильна только ФМ-фаза. Поэтому для начала будем рассчитывать  $T_c$  (или  $T_N(B > B_c) = T_c$ ). Прямой обмен  $4f$ -оболочек разных ионов отпадает (их волновые функции не пересекаются [1]). Сразу вводим косвенный (ковалентный) обмен ( $\Gamma^F$ )

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma^F (r - R) F_r D_r \bar{D}_R \bar{F}_R (\xi_F \xi_D)^2 - \xi_D^2 \sum \Gamma^D D_r \bar{D}_R \quad (2.1)$$

наряду с прямым обменом ковалентными  $5d$ -электронами ( $\Gamma^D$ ). Прямая ковалентная связь ( $\Gamma^D$ ) участвует в появлении жаропрочности РЗМ (наряду с металлической связью  $6s$ -электронов).

Подставляем в (2.1) выражения МЭОС (1.2) через спиновый  $S_r$  и орбитальный  $L_r$  моменты (1.3). После их разложений в ряды

$$c_{r\sigma S} = (1 + \sigma S_r / 2 + \dots) / \sqrt{2}, \dots \quad (2.2)$$

в формуле (2.1) и шпурирования по  $\sigma$  и  $L$  получаем обменный гамильтониан в стандартной для модели Гайзенберга форме, но с разными членами (спиновым и орбитальным)

$$H^{\text{ex}} = -\sum A_S (r - R, T) S_r S_R - \sum A_L L_r L_R. \quad (2.3)$$

Обменные параметры

$$A_S = Z_S \Gamma^F (r - R) Q_D (r - R) \xi_D^2, \quad A_L = Z_L \Gamma^F Q_D (r - R) \xi_D^2, \\ Q_D = \langle D_r \bar{D}_R \rangle, \quad |\xi_F|^2 \rightarrow 1. \quad (2.4)$$

Константы  $Z_{S,L}$  легко вычисляются (шпурированием) и не приводятся.

Температурная зависимость входит через корреляторы МЭОС. Разлагая МЭОС в ряды Фурье

$$\varphi_r = \varphi_0 + \sum \varphi_k e^{ikr}, \quad \langle \varphi_r \bar{\varphi}_R \rangle = \langle \varphi_0 \bar{\varphi}_0 \rangle + \dots \cong 1, \quad d_k = \sum d_r e^{-ikr} / N \xi_d^2 \quad (2.5)$$

и пренебрегая внутриионными ФХС (т.е.  $\varphi_k$ ), получаем приближение (2.4).

Для связи с экспериментом [1–3] выражаем  $H^{\text{ex}}$  через суммарный  $\mathbf{J}_r$  (1.1)

$$H^{\text{ex}} = -\sum A(r-R, T) \mathbf{J}_r \mathbf{J}_R, \quad A = A_S (g-1)^2 + A_L (2-g)^2. \quad (2.6)$$

Малость обменного параметра  $A \sim 10^{-2}$  эВ определяется малостью амплитуды  $\xi_D^2 \sim 0,1$ . Поэтому при  $\Gamma^F \sim 0,1$ ,  $\Gamma^D \sim 0,1$  эВ получаем  $\tilde{A} \ll A(3d)$  гораздо меньше прямого ковалентного обмена  $3d$ -ионов.

Используем приближение среднего поля для оценки  $T_c$  ( $B > B_c$  — критического поля перехода геликоид–ФМ-фаза):

$$k_B T_c = A J (J+1)/3, \quad A = \tilde{Z} \Gamma^F \xi_D^2, \quad \tilde{Z} = Z_S (g-1)^2 + Z_L (2-g)^2, \quad (2.7)$$

при  $Z_S = 1/8$  и  $Z_L = 1/28$ .

Для элементов от Gd до Er получаем  $\tilde{Z}/Z_S \cong 2$  (и для Tm имеем  $\tilde{Z}/Z_S \cong 1$ ). Поэтому существенное падение  $T_c$  этих РЗМ от Gd до Er (и более резкое для Tm) требует объяснения в предположении об уменьшении  $\xi_D^2$  при увеличении атомного номера, т.е. большей локализации  $4f$ -электронов и уменьшении их роли в ковалентной связи.

### 3. МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА (МФД). ГЕЛИКОИДАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Косвенный (ковалентный) обмен (2.1) включает плотность ФХС  $N_k^c$  через дисперсионную часть корреляторов МЭОС  $Q_D$  [4, 5]:

$$Q_D = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle + \sum_k N_k^c e^{ik \cdot (r-R)}, \quad N_k^c = \langle D_k \bar{D}_k \rangle \cong (e^{\beta \Gamma_k} + 1)^{-1}, \quad (3.1)$$

где функция Ферми для плотности ФХС получается фурье-разложением МЭОС (2.5):

$$D_k = \sum_r D_r e^{-ik \cdot r} / N \xi_D^2, \quad [D_k, \bar{D}_q]_+ = \delta_{kq} / N \xi_D^2, \quad \beta = 1/k_B T, \quad \Gamma^F \rightarrow \Gamma. \quad (3.2)$$

Энергия ФХС

$$\Gamma_k = \Gamma(0) - \Gamma(k) \cong \Gamma k^2, \quad \Gamma(k) = \sum \Gamma(\mathbf{r}) e^{ik \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.3)$$

находится методом боголюбовских функций Грина (см. [4, 5]) в пренебрежении малым первым членом гамильтониана (2.1).

Локализация ковалентных МЭОС (1.4) определяет плотность ФХС в виде функции Ферми в антисимметричном пространстве Фока для одного ковалентного  $5d$ -электрона на узел  $\mathbf{r}$ .

Подставляем (3.3) в обменный гамильтониан (2.6). Получаем [6]:

$$H^{\text{ex}} = H_0^{\text{ex}} + \Delta H_F^{\text{ex}}, \quad H_0^{\text{ex}} = -N \left\{ A(0) \mathbf{J}_0 \mathbf{J}_0 + \sum_k A(k) \mathbf{J}_k \mathbf{J}_{-k} \right\},$$

$$\mathbf{J}_k = \sum_r \mathbf{J}_r e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} / N, \quad (3.4)$$

где к стандартному (гайзенберговскому) члену  $H_0$  добавляется вклад ФХС

$$\Delta H_F^{\text{ex}} = - \sum_{kq} A(k+q) N_q^c \mathbf{J}_k \mathbf{J}_{-k}, \quad \Delta A(k) \cong \mathbf{k} \sum_q \hat{\Gamma}'_2(q) \mathbf{q} N_q^c, \quad (3.5)$$

где тензор

$$\hat{\Gamma}'_2(q) = \delta^2 A(q) / \delta \mathbf{q} \delta \mathbf{q} \cong A \quad (3.6)$$

аппроксимируем из простейшей (квадратичной) формы фурье-образа ковалентного интеграла  $\Gamma^F(\mathbf{r})$  (2.1).

Важнейшую роль играет щель в спектре магнонов [6]  $\mu(B_A + B)$ . Суммируя ее и (3.4)–(3.6), получаем для энергии магнона

$$E^m(k) = \left\{ A(0) - [A(k) + \Delta A(k)] \right\} 2J_T + \mu(B_A + B), \quad J_T = \langle J_r^z \rangle. \quad (3.7)$$

Здесь  $B$  — внешнее магнитное поле,  $B_A$  — эффективное поле магнитной анизотропии [6, 7]. Интеграл (3.5)–(3.6) получаем (для данного направления  $\mathbf{k}$  и  $q > 0$ ) в виде

$$\Delta A(k) = (\Gamma_1 T^2) k, \quad \Gamma_1 = \text{const} (\Gamma' / \Gamma^2) \sim A(k_B / \Gamma)^2. \quad (3.8)$$

Вклад линейного (отрицательного) по  $k$  члена в (3.7) приводит к не-монотонности  $E^m(k)$ . Минимум этой функции (рис. 1, а) вблизи

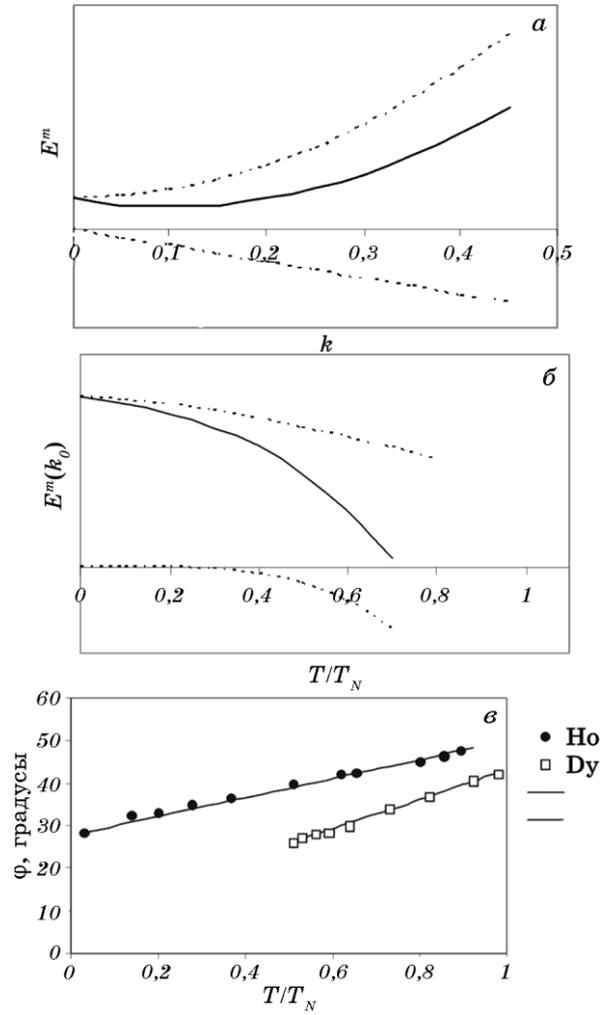
$$k = k_0 = \Gamma_1 T^2 / 2A, \quad E^m(k_0) = -(\Gamma_1^2 / 4A) T^4 + \mu(B_A + B), \quad \text{ФМ} (T < T_{0c}). \quad (3.9)$$

Она уменьшается при повышении  $T$  и пересекает ось абсцисс (рис. 1, б) при

$$T > T_{0c} = [4A\mu(B_A + B) / \Gamma_1^2]^{1/4}, \quad Q_c = k_0(T) - k_0(T_{0c}) \sim (T - T_{0c}). \quad (3.10)$$

Выше  $T_{0c}$  низкотемпературная ФМ-фаза дестабилизируется. Теоретические (3.10) вектора структуры  $Q_c(T)$  (сплошные кривые) сравниваются с экспериментальными точками для Ho, Dy (рис. 1, в).

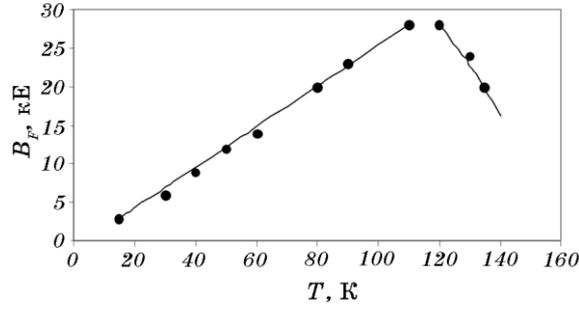
При  $T_{0c} < T < T_N$  стабильна длиннопериодная структура (геликоид). Критическая температура перехода первого рода  $T = T_{0c}$  уменьшается с ростом атомного номера [1, 7]. Формула (3.10) объясняет этот факт явной зависимостью  $T_{0c}(T_N)$  через общий обменный фактор  $A$  в (2.7) и (3.10). Важную роль играет и магнитный фактор. Роль  $B$  на МФД проявляется переходом первого рода геликоид–ФМ-фаза при



**Рис. 1.** *a)* Зависимость энергии магнона ( $E^m$ ) от импульса  $k$  (сплошная линия) и вклады в нее (пунктирные) от обмена и ФМА (верхняя линия) и от ФХС (нижняя линия), *б)* зависимость минимума энергии магнона ( $E^m$ ) от температуры  $T$  (сплошная линия) и вклады в нее (пунктир) от ФМА (верхняя линия) и от ФХС (нижняя линия), *в)* рассчитанная зависимость угла  $\varphi$  между моментами  $\mathbf{J}$  ионов в соседних моноатомных плоскостях (0001) от относительной температуры  $T/T_N$ . Теоретические прямые аппроксимируют экспериментальные точки [2] для Ho (верхняя линия) и Dy (нижняя линия).

$$B > B_c = \left[ \Gamma_1^2 (T^4 - T_{0c}^4) / 4A\mu \right] \sim (T - T_{0c}). \quad (3.11)$$

Близкие к линейным зависимости  $Q_c(T)$  и  $B_c(T)$  (рис. 2) связаны здесь как с близостью  $T_{0c}$  и  $T_N$ , так и с падением  $B_A(T)$  [1, 7].



**Рис. 2.** Теоретическая зависимость поля метамгнитного перехода геликоид-ФМ-фаза (сплошная линия) от температуры  $T$  и экспериментальные точки для Ho [2].

Оценим (для сравнения с опытом) функции (3.10), (3.11). На рис. 1, б показаны (штриховыми линиями) обменный ( $-J_T T^4$ ) и полевой ( $B_A$ ) вклады в энергию ферромагнетона (3.7). Они сравниваются в точке  $T = T_{0c}$ . Уменьшение  $E^m(k_0 = 0)$  до  $E^m(k_0)$  с ростом  $T$  (рис. 1, б) приводит к изменению ее знака. В рамках общей теории элементарных возбуждений это означает дестабилизацию выше  $T_{0c}$  исходной ФМ-фазы. Спектр магнетонов неоднородной (геликоидальной) фазы не рассматриваем из-за его очевидной, согласно (3.5), уязвимости от дефектов (например, примесей других РЗМ).

Оценки критических температур требуют расчета амплитуд волновых функций (1.2). Добавляем к (2.1) внутрионные члены (Хаббарда ( $U_D$ ), Хунда ( $A_D$ ), спин-орбита ( $\lambda$ ), ...). Локальная плотность ковалентных электронов

$$N_r = \xi_D^2 D_r \bar{D}_r = \xi_D^2 (1 + \sigma s_r)(1 + L l_r) / 10 \quad (L = 2, \quad d_r \bar{d}_r = 1) \quad (3.12)$$

выражается через амплитуду волновой функции  $\xi_D$ , спин  $s_r$  и орбиту  $l_r$  ковалентного электрона (одного для тяжелых РЗМ). Подставляем (3.7) в гамильтониан Хаббарда (квадратичный по  $N_r$ ) и добавляем связи ( $s_r, l_r$ ) с локальными 4f-электронами ( $S_r, L_r$ )

$$H^i = (U_D/2)\{\xi_D^4 + g_s s_r^2 + g_l l_r^2\} - A_D s_r S_r - \lambda_s s_r L_r - \lambda_l l_r S_r - \Gamma_i \xi_D^2 - \lambda_a s_r l_r. \quad (3.13)$$

Пренебрегая (для начала)  $s_r$  и  $l_r$ , варьируем сумму (3.13) и (2.1). Имеем

$$\xi_D^2 = y = \tilde{\Gamma}_D / U_D, \quad \tilde{\Gamma}_D = \Gamma_D + \Gamma_i, \quad y \sim 0,1 \quad (3.14)$$

при  $U_D \sim 1-10$  эВ,  $\tilde{\Gamma}_D \sim 0,1-1$  эВ. Малость амплитуды (3.14) определяет малые (по сравнению с 3d-металлами) критические температуры  $T_c$  ( $T_N$ ) (2.7),  $T_{0c}$  (3.10) и другие.

Аналогично варьируем (3.13) по  $s_r$  и  $l_r$ . Получаем:

$$s_r = (A_D S_r + \lambda_s L_r) / g_s U_D \sim 0,1 J_r \quad (3.15)$$

при  $A_D \sim \lambda_s \sim 0,1$  эВ и  $g_s < 1$ . Аналогично имеем:

$$l_r = (\lambda_l S_r + \tilde{\Gamma}_F L_r) / g_l U_D \sim 0,1 J_r \text{ при } g_l < 1, \tilde{\Gamma}_F \sim \Gamma_F \xi_D^2 \langle F_r \bar{D}_R \rangle^2. \quad (3.16)$$

Малость моментов  $s_r$  и  $l_r$  связующих (ковалентных)  $5d$ -электронов, как и малость их плотности (3.14), ослабляет магнитодипольные связи ионов (в частности, магнитную жесткость). Поэтому кристаллическое поле тяжелых РЗМ (кроме Gd) оказывается определяющим магнитную анизотропию (ФМА), а также большую магнитострикцию (ФМС). Несмотря на большую (по порядку величины) номинальную намагниченность  $M_s$  (1.1), еще более сильная (чем в  $3d$ -металлах) ФМА увеличивает поля магнитного насыщения на порядки величины [1–3] (в кристаллах как с осью (ОЛН), так и с плоскостью легкого намагничивания (ПЛН)).

#### 4. ФЕРРОМАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ (ФМА) ТЯЖЕЛЫХ РЗМ. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ (КП)

Сильная ФМА тяжелых РЗМ (кроме  $Gd(4f^7 5d^1 6s^2)$ ), имеющего малые поля анизотропии  $B_A < 1$  Тл не позволяет достаточно полного своего измерения из-за больших  $B_A > 10$  Тл. Ее локальный механизм, вытекающий из локальности  $4f$ -электронов, теория [1–3] выводит из природы кристаллического поля (КП–CF). Кулоновская (диагональная, не обменно-ковалентная) энергия КП возникает (один из возможных механизмов) при отталкивании зарядов катионов. Для  $4f$ -решетки вводим эффективные локальные заряды

$$\tilde{N}_r = \xi_D D_r \bar{F}_r = \xi_D d_r \phi_r' c_{r\sigma s} v_{r'l} c_{r\sigma s} v_{rL} = P_{df} (1 + \tilde{g}_l \mathbf{1}_r \mathbf{L}_r + \tilde{g}_s s_r S_r + \dots). \quad (4.1)$$

Из них составляем гамильтониан КП:

$$H^{CF} = \sum Q \tilde{N}_r \tilde{N}_R, \quad Q(r-R) = \tilde{Q} \xi_D^2, \quad \tilde{Q}(u) = \tilde{Q}(0) + Q'u, \quad u_{zz} = u, \quad (4.2)$$

который явно зависит от ГПУ-деформации  $u_{zz} \sim 10^{-2}$ ,  $P_{df} = \xi_D d_r \bar{\phi}_r$ .

Гамильтониан (4.1) содержит вклады моментов  $l_r$ ,  $s_r$ , а также

$$S_r = (g-1)J_r, \quad L_r = (2-g)J_r, \quad (4.3)$$

что позволяет выделить его анизотропную часть

$$\Delta H^{CF} \cong Q_A \sum_r (g_s s_r^z S_r^z + g_l l_r^z L_r^z + \dots),$$

$$Q_A = \sum_R Q(r-R) \xi_D^2 u \langle d_r \bar{d}_R \rangle \langle \varphi_r \bar{\varphi}_R \rangle. \quad (4.4)$$

Можно дописать в (4.4) члены, ответственные за ФМА высших порядков. Подставляем в (4.4) результаты (3.11) и (3.12) для  $s_r$  и  $l_r$ . Выражаем гамильтониан ФМА через угловые моменты  $J_r$  узлов  $r$ :

$$\Delta H^{\text{CF}} = H^{\text{MA}} = K^{\text{CF}} \sum (J_r^z)^2, \quad (4.5)$$

где параметр ФМА

$$K^{\text{CF}} = \left( \frac{Q_A}{U_D} \right) \left\{ \tilde{A}_D (g-1)^2 + (\tilde{\lambda}_s + \tilde{\lambda}_l)(g-1)(2-g) + \Gamma_F (2-g)^2 \right\}. \quad (4.6)$$

Видна явная (через  $Q_A$ ) зависимость одноосной ФМА от (одноосной же) деформации кубической решетки ( $u_{zz}$ ), а также от амплитуды  $\xi_D$  волновой функции (1.2). Поля  $B_A$  в РЗМ оказываются меньше таковых для актинидов (соединений  $U$  и др. [1]), что, возможно, связано с малостью  $\xi_D$  (3.9).

Знак  $K^{\text{CF}}$  определяется знаками спин-орбитальных параметров  $\lambda_{s,l}$  при  $A_D > 0$ . Предполагая  $\lambda = \sum \tilde{\lambda}_j < 0$ , получим  $K^{\text{CF}} > 0$  при (см. ниже (8.2))

$$(g-1)/(2-g) > \lambda / |\tilde{A}_D|, \quad K_1^{\text{exp}} \cong -K^{\text{CF}} J^2 N, \quad \lambda = \tilde{\lambda}_s + \tilde{\lambda}_l, \quad (4.7)$$

или  $K^{\text{CF}} < 0$  при обратном неравенстве. Имеем [1–3]:

|                              | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $g$                          | 3/2    | 4/3    | 5/4    | 6/5    | 7/6    |
| $K^{\text{CF}} \text{ sign}$ | +(ПЛН) | +(ПЛН) | +(ПЛН) | -(ОЛН) | -(ОЛН) |

(4.8)

Экспериментальная константа ФМА меняет знак при увеличении  $n$  [1–3]. Из (4.8) видно, что  $K_1^{\text{exp}} < 0$  (т.е.  $K^{\text{CF}} > 0$ ) при  $n \leq 4$ , или при  $g \geq 5/4$ . Из (4.7) получаем:

$$|\lambda| / \tilde{A}_D \leq 1/3, \quad (4.9)$$

поэтому при оценках констант ФМА можно использовать значение хундовского обмена  $A_D \sim 1$  эВ [1]. Отметим здесь, что величина  $K_1^{\text{exp}}(J)$  увеличена также за счет фактора  $J^2 \sim 10-10^2$ .

Оценим  $K^{\text{CF}}$ . Фактор  $A_D (g-1)^2 < A_D/4$ . Полагая  $U_D \sim 1-10$  эВ [4] и оценки входящих в  $Q_A$  малых факторов ( $\xi_D^2 \sim u \sim 10^{-2}$ ) при  $Q' \sim 10$  эВ, получаем  $K^{\text{CF}} \sim 10^{-3}$  эВ. Это дает для наблюдаемой константы  $K_1^{\text{exp}}/N \sim 10^{-2}$  эВ  $\sim k_B T_c$ . Экспериментально это проявляется в существенной разнице температур Кюри–Вейсса  $\Theta_j$  ( $j = \parallel$  или  $\perp$ ) для компонент магнитной восприимчивости  $\chi_{\parallel}$  (внешнее поле  $B \parallel C_6$  при  $T >$

$> T_c$ ) или  $\chi_{\perp}$  [1–3, 7].

Температурная зависимость констант ФМА тяжелых РЗМ (кроме Gd) удовлетворительно описывается теорией магнонов. Для  $K_1^{\text{exp}}(T)$  получаем вклад КП

$$K^{\text{CF}}(T) \sim \langle (J_r^z)^2 \rangle \sim [M(T)/M(0)]^3, \quad T < 3T_c/4. \quad (4.10)$$

Он подчиняется закону Акулова–Зинера [6, 8].

## 5. МАГНИТОСТРИКЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ РЗМ (КРОМЕ Gd)

Большие поля  $B_A \sim 10$  Тл (ФМА и иногда метамагнетизма) не позволяют достаточно точно измерять константы  $\hat{\lambda}$  ФМС (или магнитоупругие параметры  $\hat{\Lambda}$ ) тяжелых РЗМ для  $n < 7$ . Поэтому точность в измерении компонент тензоров  $\hat{\lambda}$  (или  $\hat{\Lambda}$ ) и их зависимостей от  $T$  (и вообще говоря, от  $B$ ) невелика. Тем не менее, большие величины  $|\lambda| > 10^{-3}$  (или  $|\Lambda| \sim 10^{10}$  эрг/см<sup>3</sup>) позволяют предположить механизм КП–CF для ФМС, аналогичный ФМА, кроме Gd. Гамильтониан КП (4.2) имеет параметры  $Q(r-R)$ , сильно зависящие от деформации  $\hat{u}$ .

В отличие от ФМА (4.4) вводим отклик  $u(T, \mathbf{B}, \mathbf{P})$  на внешние воздействия (поле  $\mathbf{B}$ , давление  $\mathbf{P}$  и т.п.). Здесь рассматриваем (пока) вращательную часть ФМС. Вращение момента  $\mathbf{J}$  задаем тензором  $\hat{\alpha}$  связи координат решетки  $(x, y, z)$  и квантования  $(\xi, \eta, \zeta)$  с осью  $0z$

$$J_r^i = \alpha_{ij} J_r^j, \quad i = x, y, z, \quad j = \xi, \eta, \zeta. \quad (5.1)$$

Тогда нужные компоненты угловых факторов МЭОС ( $\hat{c}$  и  $\hat{v}$ ) будут:

$$c_{rS,\sigma}^2 = (1 + \alpha_{i\zeta} S_r^{\zeta} \sigma_{\zeta})/2, \quad v_{rL_i}^2 = (1 + \alpha_{i\zeta} L_r^{\zeta} L_{\zeta})/7. \quad (5.2)$$

Отсюда для гамильтониана ФМС, аналогично (4.4), получаем:

$$\Delta H^{\text{CF}}(\hat{u}) = \sum_r \hat{\Lambda} \otimes \hat{u} \otimes \mathbf{J}_r \otimes \mathbf{J}_r, \quad (5.3)$$

учитывая (4.3). Расчет основан на преобразовании

$$c_{rS,\sigma} c_{rS,\sigma} = \left\{ 1 + \alpha_{i\zeta} \alpha_{j\zeta} (s_r^{\zeta} \sigma_{\zeta}) (S_r^{\zeta} \sigma_{\zeta}) / 4 + \dots \right\} / 2, \quad (5.4)$$

равно как и для факторов орбитального момента  $\mathbf{L}_r (v_{rL_i})$ .

Собираем все факторы ( $\hat{\alpha}$ , корреляторы МЭОС в (4.4) и т.д.). Получаем магнитоупругие параметры:

$$\Lambda_{ijpq} \cong Q_{ijpq}^{ms} \left\{ \tilde{A}_D (g-1)^2 + \lambda (g-1)(2-g) \right\}, \quad (5.5)$$

где

$$Q_{ijpq}^{ms} = \alpha_{p\zeta} \alpha_{q\zeta} \sum_R (\delta Q / \delta u_{ij}) \xi_D^2 K_{DD} K_{\varphi\varphi}, \quad (5.6)$$

где

$$K_{DD} = \langle d_r \bar{d}_R \rangle, \quad K_{\varphi\varphi}(r-R) = \langle \varphi_r \bar{\varphi}_R \rangle = 1 - \sum_k N_k^\varphi (1 - e^{ik(r-R)}), \quad (5.7)$$

куда входят корреляторы МЭОС для ФХС:

$$N_k^d = \langle d_k \bar{d}_k \rangle, \quad N_k^\varphi = \langle \varphi_k \bar{\varphi}_k \rangle. \quad (5.8)$$

Эти корреляторы вносят в  $T$ -зависимости параметров ФМС (5.5)  $\hat{\Lambda}(T)$  добавочные факторы, функционально зависящие от энергий ФХС [4,5], которые велики по сравнению с энергиями магнонов (3.7).

Теория магнонов [6, 8] после усреднения (5.3) дает закон Акулова-Зинера (4.10) для ФМС тяжелых РЗМ (см. [16, 17]):

$$\hat{\Lambda}(T) \sim [M(T)/M(0)]^3, \quad (5.9)$$

который и наблюдается [8, 9], например, в Tb в полях  $1,8 < B < 14,4$  Тл. Из этих данных также следует, что возможная зависимость  $\hat{\Lambda}(B)$  относительно мала. (Обсуждение «силовой» ФМС (парапроцесса) см. в [11].) Наблюдаемую сильную анизотропию констант  $\lambda(\mathbf{B})$  при  $T = 4,2$  К [9]

$$\lambda_s(\mathbf{B} \parallel [0001]) = 2,2 \cdot 10^{-2} \gg \lambda_s(\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}) = 0,54 \cdot 10^{-2} \text{ для Tb} \quad (5.10)$$

или

$$\lambda_s(\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}) = 2,1 \cdot 10^{-2} \gg \lambda_s(\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}) = 0,85 \cdot 10^{-2} \text{ для Dy} \quad (5.11)$$

можно рассматривать как более сильную деформацию РЗМ при вращении  $\mathbf{M}$  из основного состояния в плоскости базиса (0001) к оси трудного направления  $C_6[0001]$  (ОТН). Она выражается через диагональную компоненту тензора ФМС  $\Lambda_{3333}$  (5.5).

## 6. ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ 4f-3d. ГИГАНТСКАЯ ФМС КУБИЧЕСКОГО TbFe<sub>2</sub>

Применяемые соединения 3d- и 4f-ионов обладают рекордными магнитными, магнитоупругими и другими свойствами. Их использование в технике [10] до сих пор вызывает большой поток исследований. Из теоретических идей отметим неизменный стержень расчетов в виде локальности  $J_r$  ионов РЗМ [3]. Однако для расчета коллективных эффектов ( $T_c$ , ФМА, ФМС, ...) приходится учитывать образование межионных связей. Учет только 5d-электронов, обра-

зующих ковалентные связи в чистых РЗМ, оказывается недостаточным при переходе к соединениям  $4f$ -элементов с ионами других групп (как металлов, так и неметаллов или органических объектов) [8, 11].

Эти аспекты теории подробно обсуждены на примерах системы РЗМ–Со, Fe [12, 13], а также поляронов в соединениях РЗМ [14]. Здесь ограничимся применением теории КП–СФ для расчета гигантской ФМС в соединениях класса TbFe<sub>2</sub>. Используем локально-ковалентную модель разд. 4, 5. Большая величина параметров  $\hat{\Lambda}$  (и  $\hat{\lambda} \sim 10^{-2}$ ) указывает на главную роль подсистемы  $J_r$ -моментов, т.е.  $4f$ -ионов. Однако обмен между  $4f$ -ионами (разделенными  $3d$ -ионами) должен осуществляться в геометрии  $4f-3d-4f$ .

Кристаллическое поле на узле  $4f$ -иона должно, наоборот, создаваться  $3d$ -окружением ближайших соседей. В первом приближении аппроксимируем это окружение парой Fe<sup>3+</sup> ионов. Рассматриваемое соединение Tb( $4f^9 5d^0 6s^2$ ) и Fe( $3d^6 4s^2$ ), имеет три  $t_{2g}$ -электрона и один  $e_g$ -электрон) представляем МЭОС  $F_r^5$  и  $D_R^3$ . Связь  $3d-4f-3d$  образует КП–СФ в четырехоператорной форме (опускаем индексы  $n$  сверху МЭОС):

$$H^{\text{CF}} = \sum Q F_r D_R \bar{D}_t \bar{F}_r. \quad (6.1)$$

Поскольку эта связь осуществляется вдоль пространственных диагоналей элементарной ячейки [15], см. рис. 3, при шпурировании по спиновым и орбитальным матрицам учтем отклонение  $J_r$  от оси квантования (типа [001]) системы ( $i, j = x, y, z$ ) к системе координат с осью квантования  $0\zeta$ . Имеем [16]:

$$J_r^i = \alpha_{i\zeta} J_r^\zeta + \dots \quad (6.2)$$

Отсюда из (5.1) и (5.2) имеем:

$$c_{rS,\sigma} = \left(1 + \alpha_{i\zeta} J_r^\zeta \sigma_\zeta / 2 + \dots\right) / \sqrt{2}, \quad (6.3)$$

и аналогичное разложение для  $v_{rL}$ .

Учитываем зависимость типа (4.2) от переменной деформации  $\hat{u}$ . Подставляем (6.3) в спиновые факторы МЭОС и учитываем условие их локальности (1.4). Получаем для спиновой части ФМС (механизм КП) кубического TbFe<sub>2</sub>:

$$\Delta H_{ms} [S_r] = \sum Q_S^{ij} S_r^i S_r^j u_{ij}, \quad (6.4)$$

где

$$Q_S^{ij} = \sum (\delta Q / \delta u_{ij}) \langle d_R \bar{d}_t \rangle g_{S2} \alpha_{i\zeta} \alpha_{j\zeta}, \quad (6.5)$$

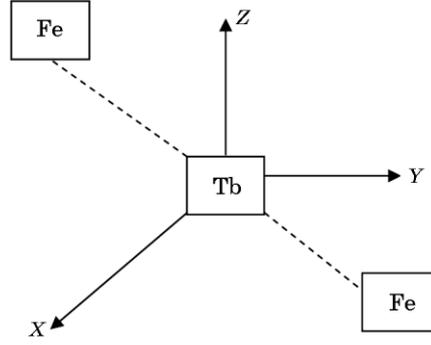


Рис. 3. Ковалентная связь Fe–Tb–Fe в решетке TbFe<sub>2</sub>.

причем

$$\langle d_R \bar{d}_t \rangle = 1 - \sum N_k^d e^{ik \cdot (R-t)}, \quad N_k^d = \langle d_k \bar{d}_k \rangle, \quad g_S < 1/8, \quad (6.6)$$

и коррелятор МЭОС (6.6) выражается через плотность ФХС  $N_k^d$ .

Аналогичный расчет орбитальной части  $\Delta H_{ms}[\mathbf{L}_r]$  дает выражение (6.4) с заменой ( $\mathbf{S}_r \rightarrow \mathbf{L}_r$ ), а также тензора  $\mathbf{Q}_L^{ij}$  (замена  $g_S \rightarrow g_L < 1/14$ ). Для сравнения с экспериментом получаем суммарный гамильтониан ФМС:

$$H_{ms}[\mathbf{J}_r] = u_{ij} \Lambda_{ij} \sum \mathbf{J}_r^i \mathbf{J}_r^j, \quad \Lambda_{ii} = \Lambda_1, \quad \Lambda_{ij} (i \neq j) = \Lambda_2, \quad (6.7)$$

где

$$\hat{\Lambda}(T) = \hat{Q}_S (g - 1)^2 + \hat{Q}_L (2 - g)^2. \quad (6.8)$$

Добавочная зависимость  $\hat{\Lambda}(T)$ , связанная с плотностью ФХС  $N_k^d$  (6.6), должна проявляться при  $T > 300$  К.

Анизотропия  $\hat{\Lambda}$  для TbFe<sub>2</sub> [9] ( $\lambda_2 = 4,4 \cdot 10^{-3} \gg \lambda_1$ ) в данной модели обусловлена сильной зависимостью параметра связи  $Q(r-R, r-t)$  от деформации  $u_{ij}$  ( $i \neq j$ ) вдоль диагонали элементарной ячейки. Она изменяет расстояния между 4f- и 3d-ионами. Наоборот, деформация  $u_{ii}$ , изменяющая расстояния между парой 4f-ионов, слабо отражается на 3d–4f-связи. Это приводит к малой величине  $\Lambda_1 \sim \delta Q / \delta u_{ii}$  (и  $|\lambda_{100}| \ll \lambda_{111}$ ) для TbFe<sub>2</sub>. Аналогичные данные получены для ErFe<sub>2</sub> ( $\lambda_{111} \cong -2 \cdot 10^{-3}$ ) и TmFe<sub>2</sub> ( $\lambda_{111} \cong -3,6 \cdot 10^{-3}$ ) при  $T = 4,2$  К, а также для RMe<sub>2</sub> (R = Tb, Er; Me = Al, Mn, Co) [9]. Обратное соотношение ( $|\lambda_{111}| \ll |\lambda_{100}|$ ), наблюдаемое для R = Ho, Dy, требует более детального рассмотрения анизотропии связей, создающих КП. Наблюдение гигантской ФМС в кубических 4f–3d-интерметаллидах обусловлено гораздо меньшими полями анизотропии ( $B_A \leq 1$  Тл) по сравнению с таковыми в РЗМ ( $B_A \sim 10^2$  Тл).

## 7. КОНТРИМЕР. СЛУЧАЙ Gd

РЗМ  $Gd(4f^7 5d^1 6s^2)$  отличается от всего ряда РЗМ (Ce–Yt), проявляющего разнообразие магнитных порядков. Это ФМ-металл с малой как ФМА, так и ФМС. Его  $T_c \cong 300$  К максимальна в этом ряду. Угловой момент  $J(Gd) = S < (1/2)J(Tb-Tm)$  из-за  $L=0$ . Волновые функции  $4f$ - и  $5d$ -электронов здесь не гибридизируют (в нулевом приближении)

$$\psi_{rf}^+ = F_r^7, \quad \psi_{rd}^+ = D_r^1, \quad \xi_d^2 = 1, \quad v_{rL} = 1. \quad (7.1)$$

Поэтому в формуле (2.7) для  $T_c(J)$  гораздо меньшая величина фактора  $J(J+1)$  компенсируется увеличением  $\xi_d$  (7.1). (При равных по порядку величины ковалентных параметрах  $\Gamma$  и почти равных факторах  $Z$ .) Этот факт

$$T_c(J, \xi_d^2, Tb-Tm) < T_c(7/2, \xi_d = 1, Gd), \quad \xi_d^2 \ll 1 (Tb-Tm) \quad (7.2)$$

подтверждает гипотезу разд. 1–6 о малости ковалентной части волновой функции ( $\xi_d$ ) РЗМ, кроме Gd.

В свое время [1] дискутировался вопрос о наличии в Gd геликоидальной фазы. Общая теория разд. 3 дает и здесь добавку (3.8) в магнетонный спектр Gd. Величина этой добавки функционально зависит от спектра ФХС, т.е. от параметра  $\Gamma$ . Наряду с большей величиной обменной жесткости ( $\sim A \sim T_c$ ), можно ожидать увеличения  $\Gamma(Gd)$  по сравнению с  $\Gamma(Tb-Yb)$ . Это уменьшает параметр  $\Gamma_1$  (3.8). Тогда, даже при небольших значениях размагничивающего поля  $B = B_0 \sim 1$  Тл, критическая температура геликоидальной фазы (3.10)  $T_{c0} > T_c (T_N)$  выходит из области магнитного упорядочения.

Спектр ФХС рассчитывается методом боголюбовских функций Грина. Здесь, используя фурье-разложение МЭОС  $d_r$  (2.5) и

$$[d_k, \bar{d}_q]_+ = \delta_{kq} / N \xi_D^2, \quad G_k = \langle \langle \bar{d}_k | d_k \rangle \rangle, \quad (7.3)$$

вводим ковалентный гамильтониан

$$H^D = -\sum \Gamma d_r \bar{d}_R = H_0 + \sum \Gamma_k d_k \bar{d}_k, \quad \Gamma_k = \Gamma(0) - \Gamma(k) \cong \Gamma k^2. \quad (7.4)$$

Получаем

$$N_k^d = (e^{\beta \Gamma_k} + 1)^{-1}, \quad \beta = 1/k_B T, \quad \Gamma(k) = \sum \Gamma(r) e^{ikr}, \\ \Gamma \rightarrow \Gamma \xi_D^2 (Tb-Yb). \quad (7.5)$$

Появление фактора  $\xi_D^2$  в выражении для энергии ФХС (7.4) увеличивает линейный член в законе дисперсии магнетонов (3.7). Последний

дестабилизирует ФМ-фазу при повышении  $T$  тяжелых РЗМ, кроме Gd. Появление геликоидальной фазы при малых добавках других РЗМ или уменьшении  $B_0$  становится возможным для сплавов Gd.

## 8. ФМА И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДЛЯ Gd

Выше (разд. 4) рассчитана нижняя  $K_1$  константа одноосной ФМА. Однако даже для этой симметрии важен учет констант ФМА высшего порядка ( $K_2$ , плоскости базиса  $K_6^6$  и др.). Исторически сложилось, что экспериментальные константы  $K_j^{\text{exp}}$  разложения ФМА в ряды «по направляющим косинусам» [16]  $\alpha$  отличаются от констант  $K_n^m$  гармонического разложения

$$\Phi(\alpha) = \sum K_n^m Y_n^m(\alpha), \quad K_2^0 = K_1, \quad K_4^0 = K_2, \quad \alpha = \mathbf{M}(T)/M \leq \mathbf{m}. \quad (8.1)$$

Нами доказано, что простые законы Акулова–Зинера [1, 7, 8] в рамках магنونной теории применимы только к параметрам  $K_n^m$  [17, 18]. Поэтому экспериментальная величина первой константы одноосной ФМА

$$K_1^{\text{exp}} = -(K_1 + 2K_2), \quad K_2^{\text{exp}} \cong K_2. \quad (8.2)$$

При разных зависимостях (уже в магنونном приближении) [1, 7, 8]

$$K_1(T) = K_1(0)m^3(T), \quad K_2(T) = K_2(0)m^{10}(T) \quad (8.3)$$

теоретическая интерпретация экспериментальной ФМА (8.2) сильно отличается от (4.10) или (8.3). Особенно велико это отличие в областях  $T$  (в частности, такой сложной МФД, как в Gd [1, 7]), где  $|K_2| \sim |K_1|$ . (Отметим ныне модные плагиаты работ [17, 18], разумеется, без ссылок на оригиналы.)

Локальность 4f-оболочки обеспечивает номинальный спин Gd ( $S_r = 7/2$ ) и  $L_r(4f) = 0$ . Поэтому в разложении (8.1) для анизотропной части КП–CF имеем

$$H_{\text{МА}}^{\text{CF}} = \sum_{nm} B_n^m Y_n^m(\mathbf{L}_r), \quad L_r = L_r(5d), \quad B_2^0 = B_1 \sim -u_{zz} = 1,633 - c/a, \quad (8.4)$$

где отношение параметров решетки ( $c$  и  $a$  разных РЗМ) несколько меняется [9]. Внутри узла  $r$  имеем:

$$H_r = (U/2)(1 + g_s s_r^2 + g_L L_r^2) - A_h S_r s_r - \lambda s_r L_r, \quad g_{s,L} < 1, \quad (8.5)$$

откуда (варьируя по  $s_r$  и  $L_r$ ) при  $|\lambda| \ll U$  имеем:

$$s_r = (A_h/g_s U) S_r, \quad L_r = (A_h \lambda / g_s g_L U^2) S_r, \quad (8.5a)$$

что и подставляем в (8.4).

Получаем аналогичный (4.5) вклад в ФМА:

$$H^{\text{CF}} = K_1^{\text{CF}} \sum (S_r)^2, \quad K_1^{\text{CF}} = B_1 (A_h \lambda / g_s g_L U^2)^2, \quad B_1 \sim u. \quad (8.6)$$

Ковалентный гамильтониан

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma(r-R) D_r \bar{D}_R = H_0 - \sum A S_r S_R - \sum K_{\text{ex}} S_r^z S_R^z \quad (8.7)$$

содержит обменную часть с параметром (согласно (8.5a) и (8.6))

$$A = \Gamma (A_h / U)^2 \langle d_r \bar{d}_R \rangle, \quad \Gamma(r) = \Gamma e^{-kr} / r, \quad K_{\text{ex}} = A (\Gamma' / \Gamma), \quad (8.8)$$

явно учитывающим экранирование ковалентных (обменных) связей (в частности, зонными электронами проводимости).

Вклад в ФМА определяет параметр

$$K_{\text{ex}}(r-R) = \Gamma' g_s \langle d_r \bar{d}_R \rangle u, \quad \Gamma' = \partial \Gamma / \partial u = -(k+1/r) \Gamma e^{-kr} / r. \quad (8.9)$$

При  $\Gamma > 0$  и  $u < 0$  [1–3] имеем  $K_{\text{ex}} > 0$ . Отметим, что знак  $B_1 < 0$  (и  $K_1^{\text{CF}} < 0$ ) противоположен знаку  $K_{\text{ex}} > 0$  (8.9).

Малые величины вкладов КП (8.6) и ковалентного (8.8) в ФМА определяют меньшую (на два порядка) энергию ФМА Gd по сравнению с РЗМ, где  $L \neq 0$ . Сложная фазовая диаграмма Gd [1–3] (переходы ОЛН–конус ОЛН–базисная плоскость (для М)) определяется зависимостью  $K_1^{\text{exp}}(T)$  в виде (8.2), рис. 4. Для упрощения (8.4) используем разложение одноосной части КП–СФ

$$H^{\text{CF}} = \sum_r \left\{ K_1^{\text{CF}} (S_r^z)^2 + K_2^{\text{CF}} (S_r^z)^4 + \dots \right\}, \quad K_2^{\text{exp}}(T) \sim K_2^{\text{CF}} (S_T / S)^{10}, \quad (8.10)$$

что позволяет аппроксимировать (монотонную) зависимость  $K_2^{\text{exp}}(T)$  [3], оставляя для  $K_1^{\text{CF}}(T)$  закон Акулова–Зинера (8.3).

В магнетонном приближении усреднение члена ФМА (последнего) в (8.7) усложняется учетом экранирования (8.9) ковалентных связей.

Фурье-разложение операторов спина [8]

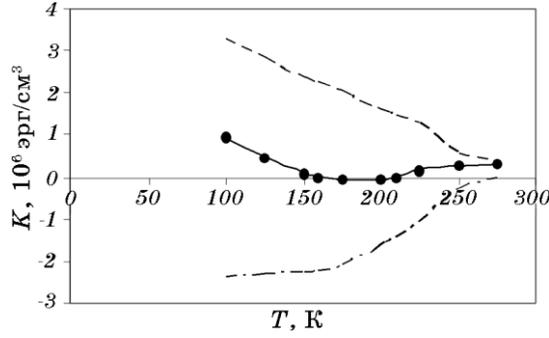
$$S_r = S_0 + \sum_k S_k e^{ikr}, \quad S_k = \sum_r S_r e^{-ikr} / N, \quad A(k) = \sum_r A(r) e^{ikr}, \quad (8.11)$$

преобразует (8.7)

$$H_{\text{ex}} / N = -A(0) S^2 + \sum_k E_k^m \hat{N}_k^m, \quad \langle S_k^- S_k^+ \rangle / S = N_k^m \cong \exp(-\beta E_k^m) / N. \quad (8.12)$$

Энергия магнона

$$E_k^m = 2S[A(0) - A(k)] \cong A_m(T) k^2 \quad \text{при } T \rightarrow 0 \text{ К}, \quad \beta = 1/k_B T \quad (8.12a)$$



**Рис. 4.** Интерпретация экспериментальной зависимости (гармонической [17]) константы ФМА для Gd (сплошная кривая)  $K^{\text{har}} = K_1^{\text{exp}} + 2K_2^{\text{exp}}$  от температуры  $T$  теоретической формулой  $K^{\text{har}} = K^{\text{CF}} + K^{\text{cov}}$ , где  $K^{\text{CF}} = -2,9 \cdot 10^6 M^3(T)$  эрг/см<sup>3</sup> (штрихпунктирная),  $K^{\text{cov}} = (7,36 - 7\sqrt{T/T_c}) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при  $100 \text{ K} < T < 225 \text{ K}$  или  $K^{\text{cov}} = (-1,52 + 5,15/T) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> при  $T > 225 \text{ K}$  (штриховая).

в квадратичном по  $k$  приближении выражается через обменную жесткость  $A_m$ , зависящую от  $T$  согласно (8.8). Далее используем фурье-образы параметров (8.8)

$$\Gamma(k) = \Gamma_1 / (k^2 + \kappa^2), \quad \Gamma'(k) = -\Gamma_2 [\kappa + \varphi(k)] / (k^2 + \kappa^2), \quad \Gamma_2 = cu\Gamma_1 \ll \Gamma_1, \quad (8.13)$$

которые дают для энергии магнона более общее выражение, чем (8.12a):

$$E_k^m = A_1 k^2 / (k^2 + \kappa^2) \kappa^2, \quad A_1 \sim \Gamma_1, \quad A_m \cong A_1 / \kappa^4 \gg A_1 / \kappa^2 \sim k_B T_c. \quad (8.14)$$

Неравенство (8.14) частично объясняет наблюдаемые большие значения обменной жесткости  $A_m$  [4].

Спонтанная намагниченность

$$M = (7 + gs) \mu_B N (S_T / S), \quad g \cong 2, \quad (8.15)$$

где в магнонном приближении [1, 8]

$$S_T \cong S - \sum_k N_k^m \approx S - \alpha_{3/2} \tau^{3/2}, \quad T/T_m = \tau, \quad T_m = A_m / k_B \neq T_c, \quad (8.16)$$

получает стандартный закон «3/2» Блоха, учитывая  $A_m(\kappa)$ .

Усреднение обменного вклада в ФМА (8.7) дает:

$$\Phi_{\text{ex}}^{\text{MA}} = K_{\text{ex}}(T) \alpha_z^2, \quad K_{\text{ex}}(T) / K_{\text{ex}}(0) = 1 - \sum_k \Delta K_{\text{ex}}(k) N_k^m = 1 - p_{\text{ex}}, \quad (8.17)$$

где, согласно (8.9),

$$\Delta K_{\text{ex}} \cong \kappa^2 / (k^2 + \kappa^2), \quad (8.18)$$

что при  $\kappa^2 \ll 1$  допускает выход (при повышении  $T$ ) в область средних  $k^2 > \kappa^2$ . Видоизменяется стандартный магنونный интеграл (8.16). Получаем второй (магنونный) член  $K_{\text{ex}}(T)$  (8.17) в виде

$$p_{\text{ex}} = \text{const} \int k^2 dk \left\{ \exp \left[ -\beta A_1 k^2 / \kappa^2 (k^2 + \kappa^2) \right] \right\} / (k^2 + \kappa^2). \quad (8.19)$$

Заменяя

$$\beta A_1 k^2 = y^2, \quad (8.20)$$

представляем (8.19) в виде (8.3) закона Акулова–Зинера только при низких  $T$  (при  $A_1 \beta \gg \kappa^{-2}$ ). Но при более высоких  $T$  (при  $\beta A_1 < \kappa^{-2}$ ) интеграл (8.19) переходит в более резкую функцию  $T$ :

$$p_{\text{ex}} = (k_B T / A_1)^{1/2} X(T), \quad (\beta A_1)^{-1} > \kappa^2, \quad X(T) \cong \text{const}. \quad (8.21)$$

При дальнейшем повышении  $T$  (при «магنونном насыщении») получаем

$$K_{\text{ex}}(T) \cong F_0 + p_1 / (T). \quad (8.22)$$

Ускоренное падение  $K_{\text{ex}}(T)$  с ростом  $T$  (8.21) объясняет (в рамках данной модели) изменение знака экспериментальной константы МА  $K_1^{\text{exp}}(T)$  и сложную магнитную фазовую диаграмму Gd [1–3]. На рис. 4 представлена теоретическая интерпретация  $K_1^{\text{exp}}(T)$  (с учетом (8.2) сплошная линия для суммы  $(K_1^{\text{exp}} + 2K_2^{\text{exp}})$  [2.19]). Штрихпунктирной линией показан ход (8.3) для  $K_1^{\text{CF}}(T) < 0$ . Разность сплошной и штрихпунктирной кривых отведена вкладу  $K_{\text{ex}}(T)$  в виде (8.17) для области ориентационных фазовых переходов (ОФП) [8]. Ее вид (8.21) при данном неравенстве объясняет отклонение от закона Акулова–Зинера уже при достаточно низких  $T$

$$T_1 > 0,1 A_1 / k_B \quad (< 0,1 T_c = 30 \text{ К}). \quad (8.23)$$

Переход к функции (8.22) объясняет вторичное изменение знака экспериментальной константы МА при  $T \cong 250 \text{ К}$ .

Расхождение экспериментальных данных для МА различных авторов проведенный здесь анализ может объяснить малыми (менее 1%) примесями других РЗМ, точечными (вакансии и т.п.), линейными и другими дефектами, искажающими  $\Gamma(\mathbf{r})$  (8.9). Наш анализ может быть однозначно дополнен, с учетом известных моделей дефектов спиновых решеток, введением для них ковалентных взаимодействий.

## 9. ФМА ВБЛИЗИ $T_c$ . СПИН-ОПЕРАТОРНЫЕ КОРРЕЛЯТОРЫ

Вклад КП-СФ в ФМА находится усреднением спинового гамильтониана (4.5)

$$H_A^{\text{CF}} = K^{\text{CF}} \sum (S_r^z)^2 = K^{\text{CF}} \sum \left\{ (S_r^\zeta)^2 - S_r^- S_r^+ / 2 \right\} \alpha_z^2, \quad S_r^i = \alpha_{iq} S_r^q, \quad (9.1)$$

где  $i = x, y, z$ ,  $q = \xi, \eta, \zeta$ ,  $\alpha_{z\zeta} = \alpha_z$ . Круговые переменные [8]

$$S_r^\pm = S_r^\xi \pm i S_r^\eta, \quad (S_r^\zeta)^2 = S(S+1) - \left[ (S_r^\xi)^2 + (S_r^\eta)^2 \right] = S^2 - S_r^- S_r^+ / 2 \quad (9.2)$$

после разложения в ряд Фурье [8]

$$S_r^\zeta = S_0^\zeta + \sum S_k^\zeta e^{ikr}, \quad (S_r^\zeta)^2 = (S_0^\zeta)^2 + \sum S_k^\zeta S_{-k}^\zeta, \quad \langle (S_0^\zeta)^2 \rangle = S_T^2, \quad (9.3)$$

представляют фигурную скобку (9.1) в виде ( $N$  — плотность узлов решетки)

$$S_T^2 + \sum_k \left( \langle S_k^\zeta S_{-k}^\zeta \rangle - \langle S_k^- S_k^+ \rangle / 2 \right), \quad N_k^m = \langle S_k^- S_k^+ \rangle / 2S. \quad (9.4)$$

Плотность магнонов  $N_k^m$  определяет средний спин после разложения (9.2):

$$S_T \cong S - \sum N_k^m. \quad (9.5)$$

Поэтому через средний спин  $S_T$  (или намагниченность  $M(T)$ ) удобно выражать зависимости от  $T$ .

Закон Акулова-Зинера получается из (9.4) с учетом (9.5) в пренебрежении продольным коррелятором (первый в скобке (9.4) в одномагнонном приближении для «поперечных» магнонов [6]):

$$K_1^{\text{CF}}(T) \cong K_1(0) \left[ \left( S_T^2 - \sum_k N_k^m \right) / S^2 \cong (S_T/S)^3, \quad T < 3T_c/4 \right]. \quad (9.6)$$

Однако при  $T \rightarrow T_c$  уже нельзя пренебречь «продольными» магнонами [8]. Из общих соображений (и некоторых расчетов во втором приближении [20]) можно полагать

$$\langle S_k^\zeta S_{-k}^\zeta \rangle \cong \langle S_k^- S_k^+ \rangle / 2 = \left\langle (S_k^\xi)^2 + (S_k^\eta)^2 \right\rangle - S/N \quad (9.7)$$

компенсирующим последний член (в скобке) (9.4). Это дает

$$K_1^{\text{CF}}(T) \sim S_T^2 \sim M^2(T), \quad (9.8)$$

т.е. квадратичную зависимость первых констант ФМА (и магнетострикции) от спонтанной намагниченности  $M(T)$ . Получается

«классическое» приближение для зависимости от  $T$  для четных эффектов Акулова [16]. (В отличие от «квантового» (9.8) линейного магнетонного «поперечного» приближения.)

Квадратичный закон (9.8) часто используется для интерпретации эксперимента, как вблизи  $T_c$ , так и вдали от  $T_c$  для сложных соединений. Многокомпонентные магнетики имеют разные (с разной зависимостью от  $T$ ) вклады в ФМА [1, 5, 16, 19]. Простейшее классическое приближение (9.8) иногда позволяет хоть какую-то интерпретацию опыта.

### 10. «СИНУСОИДАЛЬНАЯ» КОЛЛИНЕАРНАЯ СТРУКТУРА, $K_1^{\text{exp}} > 0$ (Er, Tm) [20]

Кроме простого геликоида (Dy, Tb, Ho при  $T > 20$  К), имеющего ПЛН (4.8) и константу ФМА  $K_1^{\text{exp}} < 0$ , наблюдаются менее понятные структуры. Их часто [1, 2, 7] рассматривают как промежуточные (несимметричные) между двумя предельными случаями. Один из них (геликоид, ПЛН) рассмотрен выше, разд. 3. Второй предельный случай — «синусоидальные» изменения величины локального спина плоскости (0001), направленного вдоль ОЛН ( $K_1^{\text{exp}} > 0$ ) (4.8), т.е. оси  $c$  типа [0001]; см. ниже рис. 5, б в разд. 11 на примере кубита. Они наблюдаются в Er( $4f^{12}6s^2$ , парамагнитная температура  $T_p = 40$  К) и Tm( $4f^{13}6s^2$ ,  $T_p = 10$  К). Большие значения  $K_1^{\text{exp}}/N > k_B T_N$  удерживают моменты  $\mathbf{J}_n$  плоскостей  $n$  типа (0001) вдоль оси  $c$ , но величина  $J_n$  периодически («синусоидально») изменяется. Эти два обстоятельства позволяют использовать модель Ван Флека [1, 6].

Выражаем модельный ТДП магнитной подсистемы через вероятности  $(n, m)$  состояний ( $1 < n < N_z$ , число узлов  $N = N_z N_\perp$ ), где  $m$  — магнитное квантовое число,

$$\Phi = -(N_\perp/\beta) \ln Z, \beta = 1/k_B T, Z = \sum_{n,m} \exp(-\beta E_{nm}), |m| \leq J. \quad (10.1)$$

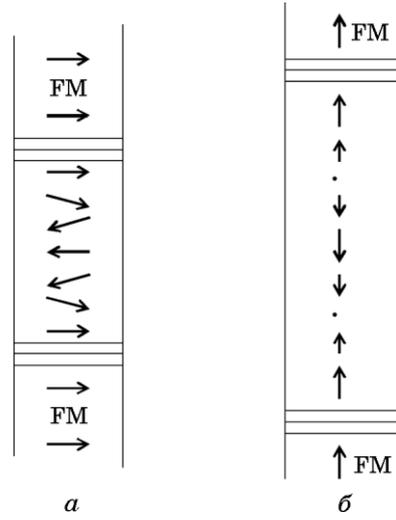
Статистическая сумма  $Z$  явно выражается через обменные энергии внутри плоскости  $A_{11}(T)$ , между плоскостями  $A_{12}(T)$ , дальнедействующую составляющую [20]  $D_{1n} > 0$ , магнитное поле  $B$  (входит  $h = g_J \mu_B B$ ). Зависимость обменных интегралов от  $T$  возникает из их ковалентной природы (разд. 1–3).

Предлагаемая модель дает энергетический (магнитный) спектр

$$E_{nm} = \left[ -A_{11}(T) J_n(\varphi) - A_{12}(T) J_{n+1}(\varphi) + \sum_p D_{np} J_{n+p}(\varphi) - h_n \right] m. \quad (10.2)$$

Для «синусоидальной» структуры полагаем

$$\mathbf{J}_{n+p} = J_n \cos(p\varphi) \parallel Oz. \quad (10.3)$$



**Рис. 5.** Модели кубитов в нанопроволоке РЗМ (стрелками показаны моменты  $\mathbf{J}$  в плоскостях типа (0001), FM — ФМ-фаза): *a* — случай геликоида, *б* — «синусоидальная» фаза. Кубит длиной  $L_q$  ограничен (в пределе дискретными) стенками переходной доменной структуры [6, 8] (показаны горизонтальными линиями).

и используем вариационный принцип

$$\partial\Phi/\partial\varphi = 0, \quad \partial\Phi/\partial h_n = \mathbf{J}_n \quad \text{при} \quad \mathbf{J}_n(T) = \mathbf{J}_T \cos(n\varphi). \quad (10.4)$$

Второе уравнение (10.4) (при  $A_{11} \gg |A_{12}|, D_{1n}$ ) дает для  $\mathbf{J}_T(T)$  решение в виде функции Бриллюэна [1].

Решение для вектора структуры (угла  $\varphi$ ) получаем из первого уравнения (10.4). Угол  $\varphi$  является представлением «длины» синусоидального момента  $\mathbf{J}_n$ . Модуль «синусоиды»  $\mathbf{J}_n(T)$  считаем определенным (10.4), причем учет  $K_1$  заметно искажает функцию Бриллюэна [14]. Получаем для угла  $\varphi$  («длины» момента  $\mathbf{J}_n(T)$  в плоскости типа (0001))

$$\cos \varphi = (\langle A_{12} \rangle - \langle D_{12} \rangle) / 4 \langle D_{13} \rangle, \quad \langle G \rangle = G J_T R(T), \quad (10.5)$$

где температурные коэффициенты параметров, после усреднения, связаны со статистической суммой (10.1)

$$R(T) = \sum_m (m^2/\pi) \int_0^\pi \exp\{\beta m [A_{11}(T) J_n(T) + h]\} d\varphi, \quad (10.6)$$

Константа ФМА, ввиду ее большой величины, считается учтенной в

нулевой (основной) части ТДП (10.1)  $\Phi_0$  и не влияет на энергии (10.2) переходов между магнитными (ван-флековскими) уровнями.

Наблюдаемая [7] слабая зависимость  $\varphi(T)$  согласуется с (10.5). Одинаковые зависимости от  $T$  входящих в отношение (10.5) величин сокращаются. Некоторое ( $\sim 10\%$ ) увеличение  $\varphi(T)$  при понижении  $T$  в Er может быть связано с большим ( $\sim 40$  К) интервалом существования магнитной фазы, чем в Tm (10 К). Расчет метамагнитного перехода, в отличие от разд. 3, проводится сравнением ТДП (10.1) при синусоидальном среднем моменте плоскости (0001) (10.4) и ТДП при  $J_n(T) \equiv J_T$ . Магнитное поле  $B = B_z$ . Вращение момента в поле  $B = B_\perp$  связано, в основном, с эффектами ФМА.

Расчет более сложных (неколлинеарных или некопланарных) магнитных структур, наблюдаемых в Ho (ниже 20 К), Nd (ниже 19 К) или Er (при  $20 \text{ К} < T < 53 \text{ К}$ ) [7] требует детального учета ФМА и явного включения дальнедействующего обмена  $D_{nm}$ . Отсутствие удовлетворительных экспериментальных данных делает эти расчеты преждевременными.

## 11. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ РЗМ. КУБИТ-ГЕЛИКОИД

Наноразмерные антиферромагнетики (АФМ) должны привлечь больше внимания в связи с новыми областями физики магнетизма: спиновыми кубитами, спинтроникой, «гигантским» (или «колоссальным») магнетосопротивлением [20, 21] и т.п. АФМ доменная структура может быть весьма мелкой, особенно при небольшой энергии доменных стенок (ДС) [8]. Малая разность энергий фаз вблизи метамагнитного перехода (разд. 3) допускает возможность дискретных ДС, а также доменную наноструктуру (с размерами доменов  $\sim 1$  нм). Последнее приближает к проблеме спиновых кубитов.

Рассматриваем нанотонкую проволоку РЗМ (Dy, Ho, Tb или их сплавы). Локальная неоднородность (концентрации примеси, например) может вызвать локальное уменьшение  $T_{c0}$  или увеличение критического поля метамагнетизма  $B_c$  (см. разд. 3) в малой области  $L_q \sim 1$  нм. На рис. 5, а это часть нанопроволоки между двумя ФМ-фазами (отделена от них ДС, показанными горизонтальными отрезками).

Приложение магнитного поля  $B \sim B_c \ll 1$  Тл (это возможно при  $T \rightarrow T_{c0}$ ) переключает геликоидальный домен в ФМ-фазу. Смещению дискретных ДС (на рис. 5, а, б) можно препятствовать нанесением плоских поперечных дефектов [8]. Обратное переключение области  $L_q$  в геликоидальное состояние возможно либо отключением внешнего поля  $B$  (что проще), либо приложением  $B$  обратного знака.

Образование системы кубитов возможно периодическим изменением состава по длине нанопроволоки. Другая возможность пере-

ключения кубита локальным повышением (например, тонким лучом лазера)  $T > T_{c0}$ , а также (периодическим) понижением  $T < T_{c0}$ .

Альтернативную систему кубитов (тоже в нанопроволоке РЗМ) можно создать из «синусоидальных» доменов (см. разд. 10, рис. 5, б). Обобщение этой идеи на неколлинеарные (некомпланарные) структуры РЗМ позволяет создать «цветную» память варьированием магнитного порядка отдельного кубита.

## 12. СИСТЕМА Me(4f)–Н<sub>x</sub>. СПЕКТРЫ

Хорошее растворение водорода в РЗМ ставит несколько теоретических проблем. Одной из основных является разделение роли зонного спектра и прямых ковалентных Me–Н межионных связей. Включение Н-ионов в ковалентные связи гибридизирует их волновые функции

$$\Psi_H^+(r) = \xi_b f_r^+ + \xi_L P_r, \quad \sum \xi_j^2 = 1, \quad N_{r\sigma} = P_{r\sigma} \bar{P}_{r\sigma}, \quad (12.1)$$

МЭОС ( $n = 1$ )  $P_r$  локализуют водородный 1s-электрон на ковалентных орбитах. Условие локализации для МЭОС

$$P_{r\sigma} \bar{P}_{r\sigma} = 1 = \text{Sp} c_{r\sigma}^2, \quad P_r = \{P_{r\sigma} c_{r\sigma}\}, \quad P_r = P_0 + \sum P_k e^{ik \cdot r}, \quad (12.2)$$

аналогичное (1.3), определяет эти МЭОС в антисимметричных пространствах Фока, как и зонные фермионы  $f_r$ . Волновая функция Me-иона имеет вид (1.2).

Уход части ( $\xi_b$ ) 1s-электронов в зону проводимости изменяет плотность  $n_k$  зонных электронов, поверхности Ферми (энергию Ферми  $\varepsilon_F$ ).  $N$  — плотность узлов  $r$ . Другая их часть ( $\xi_L$ ) изменяет энергии ковалентной связи и ФХС.

Вводим фурье-образы МЭОС ( $D_k$ ) 5d-электронов:

$$D_r = D_0 + \sum D_k e^{ik \cdot r}, \quad D_k = \sum D_r e^{-ik \cdot r} / N \xi_D^2, \quad P_k = \sum P_r e^{-ik \cdot r} / N x \xi_L^2, \quad (12.3)$$

Коммутаторы МЭОС, строго определенные,

$$[D_k, \bar{D}_q]_+ = \delta_{kq} / N \xi_D^2, \quad [P_k, \bar{P}_q]_+ = \delta_{kq} / N x \xi_L^2, \quad (12.4)$$

позволяют рассчитать как спектры ФХС (основную (Me) ветвь  $E_k^M$  и примесную  $E_k^H$ ), так и перенормированный ( $\tilde{\varepsilon}_k$ ) зонный спектр.

Спектральная часть гамильтониана взаимодействия зонных и ковалентных электронов включает (2.1) (опускаем пока второй его член)

$$H_k^{(2)} = \Gamma_k^{DD} D_k \bar{D}_k + x (\Gamma^{PD} D_k \bar{P}_k + \text{H.c.}) + x \Gamma_k^{PP} P_k \bar{P}_k +$$

$$+ x(\gamma_p P_k f_k + \text{H.c.}) + \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k. \quad (12.5)$$

Квантуем спектр методом боголюбовских функций Грина

$$G_k^{f,P,D} = \left\langle \left\langle f_k(\bar{P}_k, \bar{D}_k) \middle| f_k^+ \right\rangle \right\rangle. \quad (12.6)$$

Уравнения движения

$$\begin{pmatrix} (E - \tilde{\varepsilon}_k) & x\gamma_p & 0 \\ \gamma_p & (E - \Gamma_k^{PP}) & \Gamma^{PD} \\ 0 & x\Gamma^{DP} & (E - \Gamma_k^{DD}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_k^f \\ G_k^P \\ G_k^D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12.7)$$

решаем, считая уже учтенной роль  $\Gamma^{PD}$  в перенормировке  $E_k^M$  и пренебрегая малыми энергиями  $E_k^H$  (см. ниже разд. 13). Для качественного (графического) анализа ограничиваемся квадратичным приближением матричных элементов (12.7)

$$\Gamma_k = \Gamma k^2, \gamma_p = \gamma k^2, \tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k - \varepsilon_F, \varepsilon_k \cong k^2/2m^*. \quad (12.8)$$

В этих приближениях получаем решения (12.7) в виде двух ветвей

$$E_k^{+,-} = \left\{ \tilde{\varepsilon}_k + \Gamma_k^{PP} \pm \left[ (\tilde{\varepsilon}_k - \Gamma_k^{PP})^2 + 4|\gamma_p|^2 x \right]^{1/2} \right\} / 2 \quad (12.9)$$

(здесь также введено приближение  $\Gamma_k^{DD} \cong E_k^M$ ). Решения (12.9) проиллюстрированы рис. 6 численным расчетом функций

$$E^{+,-}(k) = \left\{ 1, 1k^2 - 1 \pm \left[ (0, 9k^2 - 1)^2 + 0, 1k^4 \right]^{1/2} \right\} / 2. \quad (12.10)$$

Выше оси абсцисс рис. 6 зонному спектру соответствует решение (12.9)  $E_k^+$ , ниже — ветвь  $E_k^-$ .

Слабо зависящая от  $k$  ветвь (выше оси абсцисс  $E^P > 0$ ) в данном приближении соответствует примесной (водородной) ФХС. Зонные ветви (выше и ниже оси абсцисс) в окрестности поверхности Ферми ( $\varepsilon_k \rightarrow \varepsilon_F$ ) соединяем интерполяционной прямой

$$E_b = Ak - 2,4, A = 2,5. \quad (12.10a)$$

Линейная часть зонного спектра играет важнейшую роль в интерпретации электронных свойств (электропроводности, эффекта Холла, оптики и др.). Плотность зонных электронных состояний в этой области

$$\text{DOS}(E) \sim (\partial E / \partial k)^{-1} \sim 1/A \sim 1/x \quad (12.11)$$

при достаточно больших коэффициентах  $A$  (при  $x \sim 1$ ) оказывается ма-

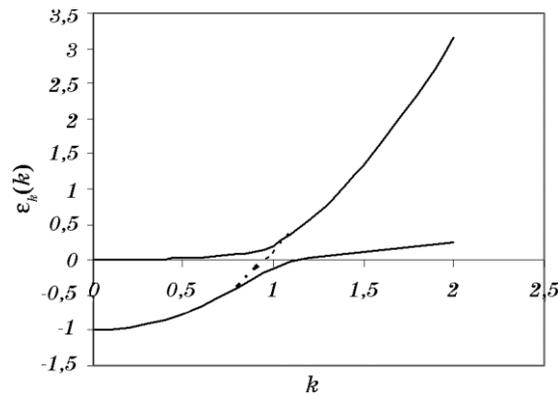


Рис. 6. Искажение зонного спектра  $\varepsilon_k(k)$  вблизи  $\varepsilon_F$  из-за пересечения с ФХС.

лой. Это интерпретирует уменьшение электропроводности в гидридах.

Кроме того, искаженная (12.10a) часть поверхности Ферми должна существенно влиять на тепловые свойства. Вклад (12.10) в ТДП оцениваем интегралом зонных энергий в линейной части спектра (12.10a)

$$\Delta\Phi^b \sim (AT) \sim \chi T \xi_b^2. \quad (12.12)$$

Эта величина может быть сравнима с ковалентными составляющими энергии связи и ТДП. Однако при сильной локализации 1s-электронов ( $\xi_b^2 \ll 1$ ) зонная часть водородных сил связи мала по сравнению с ковалентной. Поэтому локальные модели растворения Н в металлах [22] оказываются достаточно адекватными.

### 13. ЗОННО-КОВАЛЕНТНАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ Н В 4f-МЕТАЛЛЕ. СИЛЫ СВЯЗИ

Сильное поглощение Н в РЗМ привлекает внимание как теоретиков, так и практиков [22]. Локально-ковалентная теория разд. 1 позволяет рассчитать основные свойства РЗМ и их соединений (силы связи и т.п.). Зонные спектры РЗМ имеют особенности, обусловленные наличием связанных 6s-5d-4f-оболочек. Растворение Н также влияет на зонные спектры (см. разд. 12). Однако гипотеза разд. 12 о доминировании ковалентных водородных связей системы  $\text{MeH}_x$  требует тщательного рассмотрения парных взаимодействий  $\text{Me}-\text{H}$  и их ФХС.

Обсуждаем проблему в рамках вторичного квантования, вводя МЭОС (12.1) ионов Н и (1.2) для 4f-ионов. Гамильтониан сил связи учитывает перескоки зонных электронов (их интегралы  $t_H$  для 4f-Н-перескоков)

$$\begin{aligned}
H = & -\sum \Gamma^{DD} D_r \bar{D}_r \xi_D^2 + \sum \tilde{\varepsilon}_k f_k^+ f_k - \xi_D x \sum (\Gamma^{DP} D_r \bar{P}_r + \text{H.c.}) + \\
& + x \sum (\gamma P_r f_r + \text{H.c.}) - t_H \xi_b^2 x + x \sum (\omega F_r f_r^+ \bar{P}_r \bar{F}_r + \text{H.c.}) + \\
& + \sum (\Theta F_r D_r \bar{P}_r \bar{F}_r + \text{H.c.}) \xi_D + \frac{C}{2} u_H^2, \quad (13.1)
\end{aligned}$$

а также ковалентную связь Ме–Н ( $\Gamma^{DP}$ ), зонно-ковалентную связь ( $\gamma$ ). Влияние на магнитные свойства растворения Н учитывается четверными членами (параметры  $\omega$  и  $\Theta$ ). Переход в  $k$ -представление (3.2) межзонных сил (связи) дает:

$$H = H_0 + \sum_k H_k^{(2)} + \dots \quad (13.2)$$

Добавляем внутризонные гамильтонианы

$$H_i = H_i^{\text{Me}} + x H_i^{\text{H}}, \text{ где } H_i^{\text{H}} = \frac{U_{\text{H}}}{2} \xi_L^4 N_{r\sigma} N_{r,-\sigma} = \frac{U_{\text{H}}}{2} \xi_L^4, \xi_D^2 \ll 1, \quad (13.3)$$

а также

$$H_i^{\text{Me}} = \frac{U_D}{2} \xi_D^4 + A(\xi_D \xi_F)^2 \sum F_{rs} D_{r\sigma} \bar{D}_{r\sigma} \bar{F}_{rs}. \quad (13.4)$$

Последний член в (13.4) соответствует обмену Хунда.

Варьируем суммы  $H_i$  (13.3) и выделенный из (13.1) нулевой гамильтониан

$$H_0 = -\Gamma \xi_D^2 - x \xi_D \xi_L \Gamma^{DP} + x \xi_D \Theta K_{FDP} \xi_L - x t \xi_b^2 \quad (13.5)$$

по амплитудам волновых функций ионов Ме (1.2) и водорода Н (12.1). Получаем изменение плотности ковалентных электронов

$$\xi_D^2 = \left\{ \Gamma^{DD} + x (\xi_L / 2\xi_{D0}) (\Gamma^{DP} - \Theta K_{FDP}) \right\} / U_D, K_{FDP} = \langle F_0 D_0 \bar{P}_0 \bar{F}_0 \rangle, \quad (13.6)$$

которая при доминировании прямых ковалентных («водородных») связей  $\Gamma^{DP}$  Ме–Н увеличивается. Этой же связью определяется плотность  $1s$ -электронов, переходящих с атомных Н-орбит на ковалентные связи:

$$\xi_L^2 \cong (\Gamma^{DP} - 2t_{\text{H}}) / 2U_{\text{H}} > 0 \text{ при } \Gamma^{DP} \gg 2t_{\text{H}}, \xi_L^2 \rightarrow 1. \quad (13.7)$$

По-прежнему предполагаем, что доля  $1s$ -электронов, переходящих в полосу проводимости, мала. Усиление ковалентных связей приводит к изменению (при  $x \rightarrow 1$  достаточно резко) свойств раствора Ме–Н, в частности магнитных свойств (см. ниже разд. 14).

Деформация  $u_{\text{H}} = gx$  создается водородом (и часто хорошо наблю-

дается). Вводим  $C_H = Cg^2$  и варьируем  $H_0$  по  $x$ . Получаем равновесную концентрацию растворенного Н

$$x \cong \xi_D \xi_L \left( |\Gamma^{DP}| - \Theta K_{FDP} \right) / C_H, \quad \Delta\Phi_0(x) \cong -x |\Gamma^{DP}|^2 / 2C_H, \quad (13.8)$$

явно зависящую от амплитуд ковалентных электронов Ме (13.6) и Н (13.7). При  $(\xi_D, \xi_L) \rightarrow 1$  растворение Н почти полностью определяется осаждением 1s-электронов на ковалентных связях. Полагая энергии этих связей  $\Gamma^{DP} \sim 1 \text{ эВ} \sim C_H$ , получаем  $x \sim 1$ , что согласуется с экспериментом [22].

Влияние  $T$  на растворение Н рассчитываем, находя ТДП  $\Phi(x, T)$  с учетом ФХС. Для этого квантуем  $H_k^{(2)}$  в квадратичном приближении по фурье-образам МЭОС ( $D_k$  и  $P_k$ ) (12.3). Вычисленные спектры ФХС (неявно использованные выше в разд. 12)

$$E_D = \Gamma^{DD} + xR, \quad R = |\gamma|^2 / \Gamma^{DD}, \quad E_P = \Gamma^{PP} - xR \quad (13.9)$$

дают вклад в ТДП. Его часть, сильно зависящая от  $x$ , равна

$$\Delta\Phi(x, T) = \alpha_p T^{5/2} / \tilde{T}_p^{3/2}, \quad k_B \tilde{T}_p = \Gamma^{PP} - xR. \quad (13.10)$$

Сравнивая  $\Delta\Phi_0$  (13.8) и (13.10), для  $x \rightarrow 0$  получаем критическую температуру  $T_0$  выхода (испарения) Н из раствора

$$T > T_0 = \left( \tilde{T}_p^{3/2} |\Gamma^{DP}|^2 / C_H \alpha_p \right)^{2/5}. \quad (13.11)$$

Факторы, входящие в (13.11) показывают, что  $x$  зависит от энергий ковалентных связей не только Ме–Н ( $\Gamma^{DP}$ ), но и Н–Н ( $\Gamma^{PP}$ ) через спектры ФХС. Существенную роль играет механическая реакция Ме-решетки на примесь внедрения (в данном случае Н).

Желательно более тщательное исследование спектров систем Ме–Н на предмет обнаружения ФХС (как основных, так и примесных), «распухания» Ме–Н как функции  $x$ , а также зависимости предельных  $x$  и  $T_0$  от атомного номера.

#### 14. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ МеН<sub>x</sub> ТЯЖЕЛЫХ Ме-РЗМ

Обычные методы контроля состава МеН<sub>x</sub> (весовые и др.) могут оказаться недостаточными, когда возникает необходимость учета неоднородности распределения Н. Хорошие результаты дает эффект Мёссбауэра (зависимость сверхтонкого поля и т.п. от числа соседей Н около Ме-иона). Однако более простыми часто являются магнитные методы. Зависимость магнитной фазовой диаграммы (МФД) от  $x$  (температур фазовых переходов  $T_c(x)$  и  $T_{c0}(x)$ , критических полей (коэрцитивной силы  $B_c$ , переходов ОЛН–ПЛН, метамагнетизма) и

других характеристик: электросопротивления, магнетосопротивления и т.п.), а также от распределения Н по глубине образца сильно влияет как на интегральные магнитные свойства, так и на доменную структуру.

Интерпретация магнитных данных требует детальной квантовой теории. Ее удобно дать на основе ковалентно-локальной теории  $4f$ - $5d$ -системы электронов Ме-иона (разд. 1-3). Обменная связь моментов  $J_r$  ( $4f$ -оболочек) осуществляется через возбуждения  $5d$ -электронов:

$$H^{\text{cov}} = -\sum \Gamma D_r F_r \bar{F}_R \bar{D}_R - x \sum (\gamma F_r D_r \bar{P}_R \bar{F}_R + \text{H.c.}). \quad (14.1)$$

Спиновая часть обмена (14.1) возникает после разложения (2.2) спиновых  $c_{rS\sigma}$  ( $S_r$ ) и орбитальных  $v_{rL}$  ( $L_r$ ) факторов МЭОС. Получаем спиновую и орбитальную части обменного гамильтониана в стандартной форме [3, 8]

$$H^{\text{ex}} = -\sum A_S(r-R, T) S_r S_R - \sum A_L L_r L_R - \dots \quad (14.2)$$

Здесь обменные параметры, аналогично (2.7), выражаются через корреляторы МЭОС:

$$A_S = Z_S \left\{ \Gamma(r-R) \langle D_r \bar{D}_R \rangle + x \left[ \gamma \langle D_r \bar{P}_R \rangle + \gamma^* \langle P_r \bar{D}_R \rangle \right] \right\} = Z_S \tilde{\Gamma}(r-R, T) \quad (14.3)$$

и

$$A_L = Z_L \tilde{\Gamma}(r-R, T), \quad \tilde{A} = (\tilde{Z}_S + \tilde{Z}_L) \Gamma(r-R, T). \quad (14.4)$$

От  $x$  зависит только спиновая часть (14.3) из-за нулевого орбитального момента  $1s$ -электронов Н.

Эффективный обменный гамильтониан

$$H^{\text{ex}} = -\sum \tilde{A} J_r J_R, \quad \tilde{Z}_S = Z_S (g-1)^2, \quad \tilde{Z}_L = Z_L (2-g)^2, \quad T_c(x) \sim \tilde{A} \quad (14.5)$$

выражается через фактор Ланде  $g$ . Влияние Н (второй член в фигурной скобке (14.3) выражения  $\tilde{\Gamma}$ ) входит через парные корреляторы МЭОС ( $5d-1s$ ). Зависимость от  $x$  входит как явно (через ковалентные параметры), так и (неявно) через координационные числа соседств Ме-Н. Поэтому зависимость  $T_c(x)$  для ФМ-фаз МеН<sub>x</sub>, вообще говоря, нелинейна:

$$T_c(x) \cong T_c(0) \left[ 1 + x \gamma K_{DP}(x) / \Gamma \right], \quad K_{DP} = 2 \text{Re} \langle D_r \bar{P}_R \rangle \quad (14.6)$$

(за счет коррелятора МЭОС пары  $K_{DP}(x)$ ).

Влияние Н на МФД ниже  $T_c$  (или  $T_N$ ) должно сильно зависеть от неоднородности ковалентных связей  $\tilde{\Gamma}(r - R)$ , даже если пренебречь ролью ФХС (т.е. зависимостью (14.3) от  $T$ ). Рассмотрим влияние корреляторов Ме–Н на устойчивость магнитных фаз. Интерес представляет метамагнитный переход ФМ–геликоид. Используем теорию разд. 3, связывающую его с особенностями магнетонного спектра [7, 8], точнее, с наличием линейного по  $k$  члена в энергии магнона  $E^m$ .

Расчет разд. 3 дисперсии обменного интеграла (14.3) при  $x = 0$  дает:

$$A(k) = \varphi \left\{ \Gamma(k) \rho^2 + \sum_q \Gamma(k+q) N_q^D \right\}, \quad \rho^2 = \langle D_0 \bar{D}_0 \rangle, \quad N_q^D = (e^{\beta \Gamma_q} + 1)^{-1}, \quad (14.7)$$

где плотность ФХС  $N_q^D(E)$  аппроксимируем больцмановским фактором при низких  $T = (1/k_B \beta) \leq 10^2$  К, при  $\Gamma \sim 1$  эВ. Разложение фурье-образа

$$\Gamma(k+q) \cong \Gamma(q) + \Gamma'(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}) \quad (14.8)$$

для малых  $\mathbf{k}$  дает закон дисперсии магнонов:

$$E^m(k)/2J = A(0) - A(k) + \mu_B B_0 = Ak^2 + (\bar{\Gamma}_1 T^2) \cdot \mathbf{k} + \mu_B B_0, \\ \Gamma_1 \sim \Gamma'/\Gamma^2, \quad B_0 \sim B_A + B. \quad (14.9)$$

Вектор геликоида  $\mathbf{k}_0$  (определяемый минимумом  $E^m(k)$  (см. разд. 3) зависит от линейного члена (14.9).

Растворение Н перенормирует дисперсию обмена (14.3); добавка

$$\Delta A(k) = x \sum \gamma(k+q) K_{DP}(q), \quad \langle D_q \bar{P}_q \rangle = K_{DP}(q) \quad (14.10)$$

перенормирует (14.9). К линейному члену энергии магнона добавляется

$$\Delta E^m(k, x) = \text{const } x \mathbf{k} \cdot \bar{\Gamma}_1(x), \quad \bar{\gamma}'_k(x) \sum \mathbf{q} K_{DP}(\mathbf{q}, x) = \bar{\Gamma}'_1; \quad (14.11)$$

тем самым перенормируется волновой вектор геликоида  $\mathbf{k}_0(x, T)$ . В зависимости от знака  $\Gamma_1$  (от ковалентного параметра  $\gamma$  (14.1), коррелятора  $K_{DP}$  (14.11) и его неоднородности) и параметров магнитной анизотропии ( $B_A$ ) период геликоида либо уменьшается, либо увеличивается с ростом  $x$ .

## ВЫВОДЫ

1. Система электронов РЗМ по степени их локализации разбивается

- на 1) локальные (в узлах  $r$ )  $4f$ -электроны, 2) локализованные на ковалентных орбитах (для пар ионов РЗМ)  $5d$ -электроны, 3) зонные делокализованные («свободные»)  $6s$ -электроны (проводимости).
2. Локальные  $4f$ -электроны характеризуются суммарным орбитальным ( $\mathbf{L}_r$ ) и спиновым ( $\mathbf{S}_r$ ) моментами. Угловой момент ( $\mathbf{J}_r$ ) и фактор Ланде ( $g$ ) — хорошие квантовые числа.
3.  $5d$ -электроны РЗМ (кроме Gd) возбуждаются и образуют ковалентные (обменные) связи, а также спектр их возбуждений (ФХС).
4. Зонный спектр вблизи уровня Ферми деформируется пересечением с ФХС. Здесь возникают линейные по квазиимпульсу  $\mathbf{k}$  части.
5. Условия локальности позволяют представлять  $4f$ - и  $5d$ -электроны МЭОС. Строгое определение МЭОС в пространствах Фока обосновывает их вторичное квантование (боголюбковские функции Грина).
6. Спектры ФХС (и тепловые свойства РЗМ) определяются параметрами  $\Gamma$  ковалентных («парных»)  $5d$ -связей. Параметры ТДП (функционалы корреляторов МЭОС) выражаются через функции распределения (числа заполнения  $N_k^D$ ) ФХС.
7. Есть аналогия ФХС и ФМ-магнонов (энергии ФХС  $E_k \sim \Gamma k^2$ , вклад в ТДП  $\Delta\Phi^{\text{CBF}} \sim (T/\Gamma)^{5/2}$  для трехмерного РЗМ).
8. Амплитуда ( $\xi_D$ ) возбуждения  $5d$ -электронов из  $4f$ -оболочки определяется конкуренцией хаббардовского отталкивания ( $U_D$ ) и  $4f$ - $5d$ -гибридизации.
9. Интеграл косвенного (ковалентного)  $4f$ - $4f$ -обмена (межионного)  $A \sim \Gamma \xi_D^2$  мал и явно зависит от  $N_k^D$ .
10. Обмен Хунда ( $A_D$ ) и спин-орбита ( $\lambda$ ) размораживают спин  $s_r$  и орбитальный момент  $l_r$  ковалентных  $5d$ -электронов. Спиновый ( $\sim \mathbf{S}_r \mathbf{S}_R$ ) и орбитальный ( $\sim \mathbf{L}_r \mathbf{L}_R$ ) вклады в обменный гамильтониан имеют добавочные малые факторы ( $A_D/U_D$ ) и ( $\lambda/U_D$ ). Поэтому величина  $T_c(4f) \sim 10^2$  К  $\ll T_c(3d) \sim 10^3$  К.
11. Константы ФМА ( $K_1 \sim 10^9$  эрг/см<sup>3</sup>) получаются из анизотропной части КП-СФ. Величина  $K_1^{\text{CF}} \sim u_{zz}$  (спонтанной деформации ГПУ вдоль оси  $c = 0z$ ). Гамильтониан КП образован «эффективными рядами» (парами  $4f$ - и  $5d$ -МЭОС).
12. Разложение спиновых и орбитальных факторов МЭОС дает спиновый ( $\sim A_D$ ) и орбитальный ( $\lambda$ ) вклады в  $K_1$  разного знака. Это дает зависимость знака  $K_1(n)$  в ряду тяжелых РЗМ от  $g$ . При  $g < 5/4$  меняется знак  $K_1^{\text{CF}}$  (переход ПЛН-ОЛН).
13. Зависимость  $K_1^{\text{exp}}(T) = -(K_1^{\text{CF}} + 2K_2^{\text{CF}})$  [17, 18] близка к магнонному закону Акулова-Зинера для «поперечных магнонов» ( $\sim M_s^3(T)$ ) при  $T < 3T_c/4$ . Для больших  $T$  учет «продольных магнонов» [6, 8] изменяет этот закон на  $K_1^{\text{CF}} \sim M_s^2(T)$ , используемый часто эмпирически [16].
14. В исключительном случае Gd ( $n = 7, L = 0$ ) вклад КП мал и конкурирует с ковалентным (анизотропным) вкладом  $K_1^{\text{cov}}(T) \sim 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>.

Учет экранирования связи  $\Gamma(r-R) \sim -\kappa(r-R)$  усложняет вид  $K_1^{\text{cov}}(\kappa, T) \sim -K_1^{\text{CF}}(T)$ . Возникает немонотонность (и изменение знака)  $K_1^{\text{exp}}(T)$ : сложная МФД с переходами ОЛН–конус–ПЛН для Gd.

15. ФХС влияет на дисперсию обменного интеграла  $A(k)$  и дает линейный вклад  $\Delta A \sim -kT^2$  в него. При  $T > T_{0c} \sim 10^2$  К он изменяет знак энергии магнона  $E^m(k)$  при  $k = k_0 = Q_c$ .

16. Вектор геликоида  $Q_c(T) \sim (T - T_{0c})$ . Критическое поле его перехода в ФМ-фазу  $B_c \sim (T - T_{0c})J_T(T)$ . Эти результаты интерпретируют данные для РЗМ (Tb–Ho).

17. Теория позволяет рассчитать сильное поглощение водорода в РЗМ. Ковалентные связи Me(4f)–H сильны в системе  $\text{MeH}_x$  и дают  $x \sim 1$ . При  $x > 1$  деформация поверхности Ферми (линейная часть закона дисперсии  $\varepsilon_k \sim k$ ) резко уменьшает  $\text{DOS}(E)$  здесь, что объясняет уменьшение электропроводности гидридов.

18. Перенормировка линейной части  $\Delta A(k, T, x)$  изменяет МФД системы  $\text{MeH}_x$ .

Работа выполнена в рамках проекта 28/09-Н (06) Комплексной программы НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии».

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
2. К. Тейлор, М. Дарби, *Физика редкоземельных соединений* (Москва: Мир: 1974).
3. Ю. П. Ирхин, В. Ю. Ирхин, *Электронное строение и физические свойства переходных металлов* (Свердловск: Изд-во Урал. гос. ун-та: 1989).
4. А. И. Мицек, *Успехи физики металлов*, **6**, № 3: 233 (2005).
5. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, №12: 1591 (2008).
6. А. И. Мицек, *Фазовые переходы в кристаллах с магнитной структурой* (Киев: Наукова думка: 1989).
7. V. Coqblin, *The electronic structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Heavy Rare Earth* (London: Academic Press: 1977).
8. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Реальные кристаллы с магнитным порядком* (Киев: Наукова думка: 1978).
9. К. П. Белов, *Магнитострикционные явления и их технические приложения* (Москва: Наука: 1987).
10. А. В. Дерягин, *УФН*, **120**, №3: 393 (1976).
11. А. И. Мицек, В. Н. Пушкарь, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 7: 881 (2009).
12. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 5: 591 (2004).
13. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 2: 141 (2004).
14. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 7: 911 (2004).
15. Г. Шульце, *Металлофизика* (Москва: Мир: 1971).
16. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, *Ферромагнетизм* (Москва: Гос. изд-во техн.-

- теор. лит.: 1948).
17. Е. А. Туров, А. И. Мицек, *ЖЭТФ*, **37**, № 4 (10): 1127 (1959).
  18. Е. А. Туров, А. И. Мицек, *ЖЭТФ*, **38**, № 6 (12): 1847 (1960).
  19. О. А. Шматко, Ю. В. Усов, *Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1987).
  20. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 12: 1553 (2004).
  21. А. И. Мицек, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 5: 579 (2009).
  22. *Hydrogen in Intermetallic Compounds. II* (Berlin: Springer-Verlag: 1992).