

К семидесятилетию антиферромагнетизма

Проследив историю открытия явления кооперативного упорядочения электронных спинов в твердом теле, при котором их моменты ориентируются противоположно друг другу, и историю утверждения в физике термина «антиферромагнетизм», обозначающего новое магнитное состояние вещества, мы неизбежно будем отталкиваться от тех экспериментов, которые поставили вопрос о необходимости видоизменить понятие о молекулярном поле, введенном для описания ферромагнетизма Вейссом в 1906 году. Это были эксперименты, в которых изучались температурные зависимости магнитных восприимчивостей металлов Mn, Cr, сплавов Co–Fe, Fe–Mn, Fe–Cr и хлоридов FeCl₂, CrCl₃, NiCl₂. Как оказалось впоследствии, эти вещества являются отнюдь не самыми простыми антиферромагнетиками и, может быть, поэтому путь к антиферромагнетизму был не самым легким. Некоторое время новое магнитное состояние упорно называли аномальным ферромагнитным.

В 1932 году Л. Неель, отталкиваясь от представлений Гейзенберга об обменном взаимодействии, углубил смысл молекулярного поля Вейсса, введя понятие «локального молекулярного поля». Он допустил возможность этого поля быть ориентированным и в противоположную сторону от направления магнитного момента создающего его соседнего иона. Это позволило объяснить температурное поведение магнитной восприимчивости сплавов PtCo [L. Neel, *Ann. Phys. (Paris)* **17**, 5 (1932)] и независимость от температуры аномально большую магнитную восприимчивость хрома [L. Neel, *J. Phys. et Radium (Paris)* **3**, 160 (1932)]. Позже Л. Неель ввел в теорию «обобщенного ферромагнетика» (впоследствии названного «антиферромагнетиком») понятие проникающих друг в друга «магнитных подрешеток». Разработанная им термодинамическая теория позволила увидеть кооперативный характер антиферромагнитного упорядочения и предсказать пик на температурной зависимости восприимчивости при спонтанном появлении антиферромагнитного порядка [L. Neel, *Ann. Phys. (Paris)* **5**, 232 (1936)]. Вскоре этот пик был обнаружен, а температура перехода к новому магнитному состоянию была названа температурой Нееля.

В эти же годы внимание работавших в Харькове Л.В. Шубникова и Л.Д. Ландау привлекли противоречивые на первый взгляд магнитные свойства слоистых безводных кристаллов хлоридов железа, кобальта, никеля и хрома. В парамагнитной температурной области магнитная восприимчивость этих солей при понижении температуры возрастала, как и у обычных ферромагнетиков, быстрее, чем того требует закон Кюри–Вейсса, но ферромагнетизм при дальнейшем охлаждении ниже парамагнитной температуры Кюри в них не появлялся, а сама восприимчивость становилась зависимой от напряженности магнитного поля [H.R. Woltjer, *Leiden Comm.* N173b (1926); H.R. Woltjer and Kamerling Ones, *Leiden Comm.* N173c (1926); H.R. Woltjer and E.C. Wiersma, *Leiden Comm.* N201a (1930)].

В 1933 году Л. Ландау разработал феноменологическую модель слоистого магнетика, в которой учитывалась

возможность сильной зависимости обменного взаимодействия от расстояния между магнитными ионами и предполагалось, что взаимодействие между магнитными ионами, принадлежащими одному и тому же слою, является положительным (ферромагнитным), а между ионами из различных слоев — отрицательным, т.е. способствующим антипараллельной ориентации магнитных моментов. Он ввел две магнитные подсистемы, образованные ионами соседних слоев с противоположно направленными магнитными моментами, и векторы, которые впоследствии получили названия «вектор ферромагнетизма» и «вектор антиферромагнетизма». Ландау учел также взаимодействие магнитных моментов ионов с решеткой, обуславливающее магнитную анизотропию. Минимуму энергии в модели отвечала антипараллельная ориентация магнитных моментов слоев. Модель объясняла наблюдаемые магнитные аномалии, предсказывала спонтанное кооперативное магнитное упорядочение с нулевым результирующим магнитным моментом всего кристалла, но с ненулевыми магнитными моментами его подсистем, которое должно сопровождаться характерными особенностями на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости. Были получены выражения для температурных зависимостей магнитных восприимчивостей во всех кристаллографических направлениях [L. Landau, *Phys. Zs. Sowjet.* **4**, 675 (1933)].

Параллельно проводился запланированный Л. Шубниковым эксперимент для обнаружения аномалии на температурной зависимости теплоемкости FeCl₃ при низких температурах, который должен был сопровождать кооперативное магнитное упорядочение. Эксперимент закончился блестяще в 1934 году. Выявленный пик [O.N. Trapeznikova and L.W. Schubnikov, *Nature* **134**, 378 (1934)] свидетельствовал о кооперативном характере спонтанного антипараллельного упорядочения магнитных моментов и подтверждал выводы разработанной к этому времени теории. Позже такие же аномалии теплоемкости были найдены во всех хлоридах с аномальным магнитным поведением [O.N. Трапезникова, Л.В. Шубников, Г.А. Милютин, *ЖЭТФ* **6**, 421 (1936)]. Вскоре были обнаружены и ожидаемые особенности на температурных зависимостях их магнитных восприимчивостей [L.W. Schubnikov, S.S. Schalyt, *Phys. Z. Sowjet.* **11**, 566 (1937); *ЖЭТФ* **8**, 518 (1938)].

Можно считать, что 1932–1936 годы и являются датой рождения «антиферромагнетизма». В этот период были обнаружены магнитные и тепловые свойства вещества, появление которых ожидалось при образовании в нем магнитного состояния с антипараллельной ориентацией магнитных моментов. Но имени у этого состояния тогда еще не было. Оно появилось позже — в 1937 году. Л. Неель в своей Нобелевской лекции назвал Ф. Биттера тем человеком, который ввел термин «антиферромагнетизм» [F. Bitter, *Phys. Rev.* **54**, 79–86 (1938)]. Но этот термин встречается и в более ранней работе [J.H. van Vleck, *Phys. Rev.* **52**, 1178–1198 (1937)].

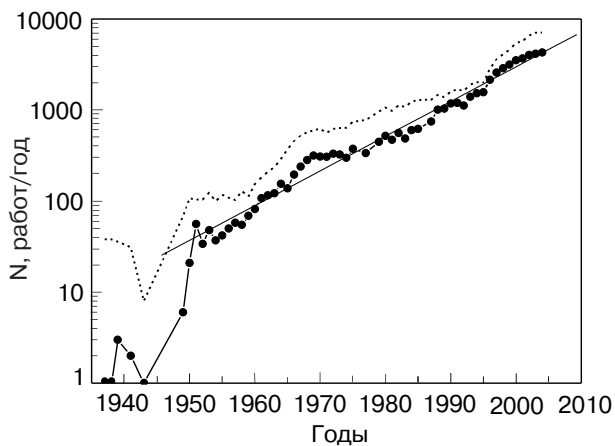


Рис. 1. Число вышедших за год публикаций, название или аннотация которых содержит термин «antiferromagnetic». Поиск велся с помощью поисковой системы Scholar GOODLE. Пунктиром показана такая же зависимость для публикаций, содержащих термин «ferromagnetic». Интервал времени, за который число публикаций увеличивалось в e раз (прямая линия), для антиферромагнетиков равен 11,2 года, а для ферромагнетиков — 12,5 года.

Попытки квантово-механического описания явления антиферромагнетизма не были столь успешными, так как строгая антипараллельная ориентация спинов магнитных подрешеток не отвечала основному состоянию рассматриваемых квантово-механических систем. Такая ситуация породила некоторый скептицизм относительно правильности созданного представления. И только нейтронографические эксперименты в 1949 году [C.G. Shull and J.S. Smart, *Phys. Rev.* **76**, 1256 (1949)], в которых наблюдалось появление дополнительных дифракционных пиков при переходе кристалла MnO в магнитоупорядоченное состояние, дали возможность утверждать, что антиферромагнитное упорядочение спиновых моментов в макроскопическом масштабе действительно происходит. Магнитная структура MnO прекрасно описывалась моделью двух проникающих друг в друга магнитных подрешеток. Стабильность таких структур во времени была позже подтверждена косвенными, а затем и прямыми наблюдениями устойчивых 180-градусных (time-reversed) антиферромагнитных доменов.

Последующие экспериментальные и теоретические исследования антиферромагнетиков выявили много новых структур и новых свойств. Уже вскоре стало ясно, что коллинеарные антиферромагнетики с полностью скомпенсированными магнитными моментами представляют только одну из многих групп антиферромагнетиков. Одно только перечисление терминов, введенных для обозначения различных классов антиферромагнитных веществ (коллинеарные или неелевские антиферромагнетики, многоподрешеточные неколлинеарные антиферромагнетики, метамагнетики, антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом, множество модулированных антиферромагнитных структур соразмерных и несоизмерных периоду элементарной ячейки кристалла, антиферромагнитные стекла, димерные спиновые структуры, антиферромагнитные цепочки и лестницы, щелевые антиферро-

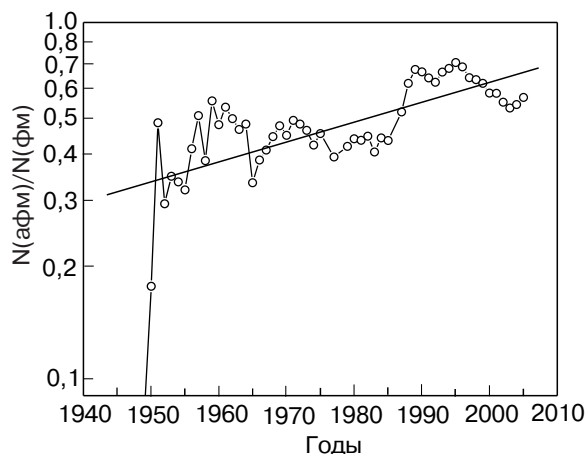


Рис. 2. Изменение отношения числа вышедших за год публикаций, содержащих термин «antiferromagnetic», к числу публикаций, содержащих термин «ferromagnetic».

магнетики, вихревые антиферромагнитные структуры, фрустрированные антиферромагнитные структуры, молекулярные кластерные антиферромагнетики, ядерные антиферромагнетики и, наконец, искусственные гетеромагнитные наноструктуры), говорит о чрезвычайно большом разнообразии состояний, объединенных свойством почти полной компенсации всех их элементарных магнитных моментов. Мы надеемся, что работы, опубликованные в этом выпуске, дадут представление о направлениях исследований антиферромагнетиков, проводимых в настоящее время различными исследовательскими центрами Европы, Азии и Америки.

Темпы исследований антиферромагнетиков, начиная со времени их обнаружения, демонстрируют рис. 1 и 2. Хотя приведенные данные далеко не полны, но, похоже, они отражают характерные закономерности эволюции исследований. Начавшееся не так давно широкое применение искусственных структур антиферромагнетик/ферромагнетик в устройствах хранения и считывания информации и возникший интерес к роли антиферромагнетизма в высокотемпературной сверхпроводимости, казалось бы, могли привести к заметному изменению временной зависимости. Но в действительности показатель экспоненты, характеризующий нарастание интересов, изменяется прямо пропорционально времени и колеблется мало. Любопытно также, что на протяжении всей истории антиферромагнетизма отношение числа исследований антиферромагнетиков к числу исследований ферромагнетиков неуклонно растет.

В заключение отметим, что с исследованиями антиферромагнетиков связаны многие известные в физике имена, но открытие антиферромагнетизма как физического явления ассоциируется с именами Л. Нееля, Л.Д. Ландау и Л.В. Шубникова, — именами тех, кто был первым. Нет сомнений, что введенные ими физические представления, получившие позже названия «антиферромагнетизм», «температура Нееля», «магнитная подрешетка», «вектор антиферромагнетизма», будут жить долго.

Н.Ф. Харченко