

**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К.БОРЕСКОВА СО РАН**

С.Н. Трухан, О.Н. Мартьянов

Магнитные свойства вещества

Основы строения

(1-я часть курса лекций)

Новосибирск
2012

УДК 537.6

ББК 22.334

*Учебно-методическое пособие подготовлено в рамках реализации
Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры
инновационной России» на 2009 – 2013 гг. (соглашение №8429)*

С.Н. Трухан, О.Н. Мартьянов. Магнитные свойства вещества. Часть 1. Основы строения /Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2012. 75 с.

Пособие представляет собой подробное изложение материала первой части лекций по курсу "Магнитные свойства вещества": основы строения, читаемого на 4-м курсе студентам кафедры физических методов исследования твердого тела физического факультета НГУ. Рассматриваются общие вопросы строения и магнитных свойств диамагнетиков, парамагнетиков, ферро-, антаферро- и ферримагнетиков. Особое внимание уделяется различным источникам магнитной энергии ферромагнетиков и процессам их намагничивания. Излагаются основы геликоидального магнетизма, паразитного ферромагнетизма, микромагнетизма, магнетизма поверхности, термодинамики магнетиков. Пособие будет полезно студентам, специализирующимся по направлению физических методов исследования, физики и химии твердого тела, материаловедения, а также широкому кругу специалистов.

Оглавление

Классификация магнетиков	4
Воздействие магнитного поля на вещество	6
Диамагнетизм	7
Парамагнетизм	9
Классическая теория Ланжевена и закон Кюри	9
Парамагнетизм электронного газа	11
Ванфлековский парамагнетизм	14
Ферромагнетизм	16
Модель Кюри-Вейсса	21
Энергия ферромагнетика	28
Энергия анизотропии формы	29
Источники кристаллографической магнитной анизотропии.	30
Энергия кристаллографической магнитной анизотропии.....	32
Магнитострикция.....	33
<i>Энергия магнитоупругого взаимодействия</i>	35
<i>Термострикция</i>	35
<i>Магнитоупругий эффект</i>	36
Намагничивание ферромагнетика	36
Доменная структура	36
Доменные стенки	38
Однодоменные частицы	40
Процесс намагничивания	42
<i>Вращение намагниченности доменов</i>	43
<i>Смещение доменных стенок</i>	44
Многоподрешеточные магнетики	46
Антиферромагнетики	47
Ферримагнетики	53
Геликоидальный магнетизм	57
Паразитный ферромагнетизм	58
Миктомагнетизм	60
Спиновое стекло	61
Взаимодействие РККИ	62
Суперпарамагнетизм	62
Магнетизм поверхности	64
Влияние адсорбции на магнитные свойства веществ	70
Термодинамика магнетиков	71
Идеальные парамагнетики.....	72
Магнето-термические и магнето-калорические соотношения.....	72
Магнетокалорический эффект	73
Литература	75

Классификация магнетиков

Поскольку все окружающие нас макроскопические тела имеют атомистическое строение, а атомы и их составные части – электроны и ядра – являются носителями магнитного момента, то все тела в той или иной степени магнитоактивны, т. е. являются магнетиками. Перед тем как излагать современные представления о природе магнетизма в веществе, рассмотрим основные физические параметры, которыми можно охарактеризовать магнитные свойства, определим феноменологически реакцию вещества на воздействие внешнего магнитного поля и приведем классификацию магнетиков.

Известно, что любое вещество, помещенное в магнитное поле напряженностью H , приобретает некоторый магнитный момент M , т. е. намагничивается. Степень намагничивания среды принято характеризовать вектором, называемым вектором намагниченности M и равным магнитному моменту единицы объема $M = dm/dV$. Напряженность магнитного поля и намагниченность измеряются в одних и тех же единицах. При неоднородном намагничивании тела, например, из-за неоднородности магнетика по составу намагниченность определяется в дифференциальном виде.

Напряженность магнитного поля внутри магнетика B складывается из напряженности внешнего, намагничивающего поля и из напряженности создаваемой атомами (молекулами) намагниченного вещества. Результирующую напряженность называют индукцией.

$$B = H + 4\pi M \text{ (СГС)} \quad B = \mu_0 H + \mu_0 M \text{ (СИ)},$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная проницаемость вакуума.

Магнитная восприимчивость единицы объема χ – безразмерная величина (тензор) связывающая намагниченность и макроскопическую напряженность внешнего магнитного поля $M = \chi H$ ($\chi_{\text{СИ}} = 4\pi\chi_{\text{СГС}}$). Иногда используют восприимчивость единицы массы и моля вещества. Величина $\mu = 1 + 4\pi\chi$ (СГС), $\mu = 1 + \chi$ (СИ) – магнитная проницаемость.

В табл. 1 виден масштаб разброса значений восприимчивости для различных веществ. Наблюдается различное поведение кривой намагничивания для разных тел. Причем для некоторых веществ (ферромагнетиков) магнитная восприимчивость зависит от магнитного поля. Связь намагниченности M с внешним магнитным полем H – кривая намагничивания.

Табл. 1. Магнитная восприимчивость некоторых твердых веществ

Диамагнетик	$\chi, 10^{-6}$	Парамагнетик	$\chi, 10^{-6}$	Ферромагнетик	χ_{max}
Висмут	-176	FeCl ₂	3600	Железо	1000
Германий	-1,8	CaO	5800	Никель	150
Кремний	-3	NiSO ₄	1200	Кобальт	240
Медь	-10	Pt	260		
Вода	-9	Al	23		
		O ₂	1.9		
		N ₂	0.013		

Все вещества можно условно (по механизму формирования магнитного момента) разделить на три группы – диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики. Природа достаточно изощрена и уже даже в такой простой классификации ферромагнетики, необходимо разделять на собственно ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Как будет видно ниже, это далеко не все виды магнитной организации и такое разделение просто вызвано преобладанием тех или иных видов магнитного порядка.

К диамагнетикам относятся тела, у которых магнитная восприимчивость χ отрицательна и не зависит от напряженности внешнего магнитного поля H и температуры ($\chi < 0$, $\mu < 1$). Величина диамагнитной восприимчивости обычно лежит в пределах $(-10^{-5} - -10^{-6})$. К диамагнетикам относятся инертные газы, многие жидкости, ряд металлов (Cu, Ag, Au, Zn, Hg и др.), большинство полупроводников (Si, Ge), органических соединений и др. Диамагнетизм проявляют вещества и в сверхпроводящем состоянии. Поскольку диамагнетики намагничиваются против направления внешнего магнитного поля, то они выталкиваются из областей наиболее сильного магнитного поля. К парамагнетикам относятся вещества с положительной магнитной восприимчивостью, величина которой не зависит от напряженности магнитного поля ($\chi > 0$, $\mu > 1$). При комнатной температуре парамагнитная восприимчивость изменяется в интервале $(10^{-3} - 10^{-6})$. К парамагнетикам относятся щелочные и щелочно-земельные металлы, кислород, соли железа, никеля и редкоземельных элементов и другие вещества. Так как внутреннее поле парамагнетика совпадает по направлению с внешним, то они втягиваются в область наиболее сильного магнитного поля (рис. 1).

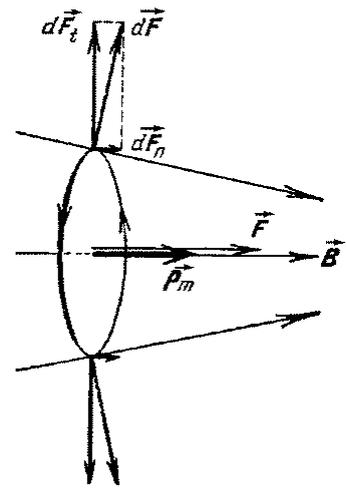


Рис. 1. Силы, действующие на эффективный ток парамагнитной частицы в неоднородном магнитном поле.

Наряду с этими так называемыми слабомагнитными телами, существуют вещества, для которых намагниченность, как правило, не является линейной функцией магнитного поля. К этому классу веществ относятся ферромагнетики. У ферромагнетиков наблюдается большая положительная магнитная восприимчивость ($\chi \gg 1$), сильно зависящая от напряженности магнитного поля и температуры. К ферромагнетикам относятся железо, никель, кобальт, гадолиний, их соединения и сплавы, а также сплавы хрома и марганца.

Процесс намагничивания в ферромагнетиках достаточно сложен из-за того, что существуют отдельные макроскопические области, домены, с одинаковым направлением магнитных моментов атомов, и в сравнительно слабых магнитных полях намагничивание осуществляется поворотом не отдельных магнитных моментов атомов, а магнитных моментов доменов.

Эта формальная классификация магнетиков стала традиционной. Однако благодаря накоплению большого экспериментального материала, а также развитию теории магнетизма стали очевидными недостатки подобной

классификации, поскольку при таком подходе игнорируется природа микроносителей магнетизма и не учитывается характер взаимодействия между ними. Так, например, из этой классификации выпадают такие важные типы магнитных состояний, как антиферромагнитное, ферромагнитное, сверхпроводящее и т. д. При попытке более глубокой физической классификации магнитных состояний вещества необходимо, прежде всего, выяснить: какова природа атомных носителей магнитного момента? Затем каков характер влияния внешних воздействий на эти носители, а также внутренних взаимодействий между ними?

Воздействие магнитного поля на вещество

Природу носителей магнитного порядка мы выяснили – она имеет ядерное или электронное происхождение (спиновое или орбитальное).

Перейдем теперь к рассмотрению второго и третьего вопросов – о влиянии внешнего магнитного поля и внутренних взаимодействий между отдельными атомными носителями магнетизма в веществе на его магнитные свойства. Прежде всего, выясним основные эффекты, связанные с действием внешнего магнитного поля на магнитные моменты атомных носителей. Здесь можно указать два таких эффекта – диамагнитный и парамагнитный.

Диамагнитный эффект является результатом индукционного воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи. Благодаря ларморовской прецессии электронных орбит в поле, в каждом атоме возникает добавочный магнитный момент, направленный против создающего его внешнего поля, что и определяет отрицательный знак диамагнитной восприимчивости. Диамагнетизм присущ всем атомам, ионам и молекулам, а также и их коллективам – конденсированным телам – жидкостям и кристаллам. Поэтому все тела – диамагнетики, хотя их диамагнетизм очень часто маскируется, перекрываясь более сильным положительным парамагнитным эффектом со стороны внешнего магнитного поля и за счет внутренних взаимодействий. Экспериментально диамагнетизм наблюдается, когда носители магнетизма (атомы, ионы, молекулы, молекулярные комплексы и т. п.) оказываются "магнитно-нейтральными", т.е. в них наблюдается полная компенсация спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов в атомной оболочке и нуклонов в атомных ядрах, поскольку в этом случае отсутствует ориентирующее действие внешнего магнитного.

В тех случаях, когда атомные образования, из которых построено данное вещество, обладают собственными результирующими магнитными моментами – спиновыми, орбитальными или теми и другими, эти моменты испытывают ориентирующее действие внешнего магнитного поля, благодаря которому в теле создается добавочная намагниченность направленная вдоль внешнего поля. Это и является причиной появления положительной парамагнитной восприимчивости (разумеется, в тех случаях, когда этот эффект превышает отрицательный диамагнитный эффект).

В простейшем случае диа- и парамагнетизм можно наблюдать в разреженных газах. Там практически можно пренебречь взаимодействием

между атомными носителями магнетизма. Диамагнитный эффект связан с внутренними движениями электронов в оболочке. Диамагнитная восприимчивость, как правило, не зависит от температуры. Поскольку влияние теплового движения и столкновения между атомами, до тех пор, пока оно не очень сильно деформирует орбиты (т.е. не происходит возбуждения электронной оболочки), будет весьма незначительным. Наоборот, ориентация атомных магнитных моментов в парамагнетике (установление атомного магнитного порядка вдоль внешнего намагничивающего поля) будет разрушаться хаотическим тепловым движением, что и будет проявляться, как правило, в резкой зависимости парамагнитной восприимчивости от температуры.

Таким образом, во всех указанных типах магнетизма (ядерном и электронном, которые имеют спиновую или орбитальную природу) мы должны считаться как с возможностью сосуществования двух основных магнитных явлений, возникающих под действием внешнего магнитного поля – диамагнетизма и парамагнетизма, так и с дезориентирующим действием теплового движения. В случае систем, где можно пренебречь взаимодействием между атомными носителями магнетизма, задача сводится к расчету двух указанных конкурирующих эффектов при различных значениях внешнего магнитного поля и температуры.

Существование внутренних взаимодействий между носителями магнитного порядка приводят к разнообразным эффектам и различному поведению вещества в зависимости от внешних условий (магнитного поля, температуры). Типичный пример – магнитоупорядоченное состояние (ферро-, ферри-, антиферро- и т.д.).

Диамагнетизм

Рассмотрим классический диамагнетизм Ланжевена. Его можно описать в рамках классической электродинамики. Электрон в магнитном поле изменяет частоту вращения на величину Ларморовской прецессии.

Циклотронная частота для свободных электронов ω_0	Ларморовская частота ω_L – частота прецессии электрона атома во внешнем магнитном поле
$F_0 = F_{Lor}$	$F = F_0 + \Delta F_{Lor}$
$m_e \omega_0^2 r = e \omega_0 r B$ ($v = \omega r$)	$m_e \omega^2 r = m_e \omega_0^2 r + e \omega r \Delta B$
$m_e \omega_0 = e B$	$2 m_e \omega \Delta \omega = e \omega \Delta B$
$\omega_0 = e B / m_e$	$\Delta \omega = \omega_L = e \Delta B / 2 m_e = \mu_B B / \hbar = \gamma_I B$ (СИ) = $e \Delta B / 2 m_e c$ (СГС)

Дополнительное вращение электрона в магнитном поле эквивалентно замкнутому электрическому току

$$\Delta I_e = -e v_L = e \frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{e^2 B}{4\pi m_e},$$

который создает дополнительный магнитный момент направленный противоположно внешнему магнитному полю из-за отрицательного заряда

$$\Delta M = Z \Delta I_e S = Z \frac{e^2 B}{4\pi m_e} \pi \langle r_{ax}^2 \rangle = \frac{Z e^2 B}{4 m_e} \langle r_{ax}^2 \rangle,$$

где Z – количество электронов в атоме, $\langle r_{ax}^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния электронов до некоторой оси. $\langle r_{ax}^2 \rangle$.

Пусть магнитное поле направлено по оси z . Если распределение заряда сферически симметрично, т.е. $\langle z^2 \rangle = \langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$, то $\langle r_{ax}^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2/3 \langle r^2 \rangle$, где $\langle r^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния электрона от ядра $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$. Отсюда можно вычислить восприимчивость

$$\chi_{dia} = \frac{d\mathbf{m}}{H dV} = \frac{N \Delta M}{VH} = n \frac{\Delta M}{H} = CN_a \frac{\Delta M}{H} = -CN_a \frac{Ze^2 \mu_0}{6m_e} \langle \mathbf{r}^2 \rangle \quad (\text{СИ})$$

$$\chi_{dia} = CN_a \frac{\Delta M}{H} = -CN_a \frac{Ze^2}{6m_e c^2} \langle \mathbf{r}^2 \rangle \quad (\text{СГС}) \quad \text{– формула Ланжевена, где } C \text{ –}$$

молярная концентрация атомов в единицах моль/см³.

Если принять $\langle r^2 \rangle = (10^{-8} \text{ см})^2$, то молярная магнитная восприимчивость будет равна $\chi_{dia}^{\text{СГС}}/C = 2.83 \cdot 10^{-6} Z \text{ см}^3/\text{моль}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

При рассмотрении были сделаны следующие допущения.

1. Существует некоторое среднее значение суммы квадратов радиусов орбит. Это утверждение нельзя сделать исходя из классической теории строения атома.

2. Электрическое поле атома обладает сферической симметрией (что не всегда выполняется). К каким последствиям приведет отсутствие сферической симметрии – рассмотрим чуть позже, после рассмотрения явления парамагнетизма.

Для диамагнитной восприимчивости изолированных ионов теория дает такие же формулы, как и для атомов.

Экспериментально обычно измеряют восприимчивость молекулярную (если исследуется молекулярный газ), восприимчивость жидкости, раствора или твердого тела. Поэтому при определении ионной восприимчивости необходимо учитывать некоторую поправку, связанную с влиянием на диамагнитную восприимчивость взаимодействия между ионом и окружающими его атомами. Сравнивая между собой магнитные восприимчивости различных ионных соединений, а также сравнивая их с атомной восприимчивостью, можно получить сведения о силах связи между ионами и о роли валентных электронов в диамагнетизме.

Заканчивая рассмотрение диамагнетизма нельзя не вспомнить о диамагнетизме ароматических молекул. Большая (по сравнению с радиусом атома) площадь коллективизированных π -электронов приводит к большой отрицательной диамагнитной восприимчивости. Существует такая задача – создание идеального диамагнетика $\chi \sim 1$, т.е. вещества в которое бы не проникало магнитное поле. При этом мы получаем эффект, аналогичный эффекту Мейснера в сверхпроводниках. Однако левитация достижима уже сейчас при создании достаточно сильных магнитных полей при больших вертикальных градиентах магнитного поля.

Парамагнетизм

Явление парамагнетизма – ориентирующее действие магнитного поля. Электронный парамагнетизм проявляют следующие классы физических объектов: Атомы, молекулы и дефекты решетки с нечетным числом электронов (свободные атомы щелочных металлов, свободные радикалы), свободные (иногда в конденсированном состоянии) атомы и ионы с незаполненной внутренней оболочкой (переходные элементы; редкоземельные металлы; актиниды), соединения с четным числом электронов (молекулярный кислород, сера, органические бирадикалы), металлы.

Классическая теория Ланжевена и закон Кюри

Рассмотрим классическую теорию парамагнетизма Ланжевена. Пусть имеется совокупность невзаимодействующих друг с другом магнитных моментов принимающих всевозможные ориентации по распределению Больцмана. Энергия взаимодействия с магнитным полем равна $E = M_a B \cos(\vartheta)$. Вероятность ориентации спина вдоль магнитного поля пропорциональна

$$\text{фактору Больцмана: } \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{M_a B \cos \theta}{k_B T}\right)$$

Доля спинов, составляющих с полем углы в интервале от ϑ до $\vartheta + d\vartheta$ пропорциональна площади кольца изображенного на рисунке 2, которая равна $2\pi r \sin \vartheta d\vartheta$.

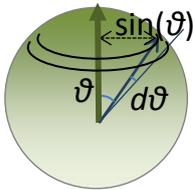


Рис. 2. Распределение по направлениям парамагнитных спинов в магнитном поле. Более плотный цвет соответствует большей вероятности.

Следовательно, для вероятности ориентации спинов в интервале углов получаем:

$$p(\theta) d\theta = \frac{\exp\left(\frac{M_a B \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a B \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

Если спин составляет с полем B угол ϑ , то компонента спина вдоль поля равна $M_a \cos \vartheta$, поэтому намагниченность вдоль магнитного поля обусловленная всеми спинами, содержащимися в единичном объеме, будет:

$$\langle \mathbf{M}_z \rangle \equiv M = n M_a \langle \cos \theta \rangle = n M_a \int_0^\pi p(\theta) \cos \theta d\theta$$

$$M = n M_a \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a B \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a B \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

$$M = nM_a \left(\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right) = nM_a \text{La}(\alpha), \text{ где } \alpha = \frac{M_a B}{k_B T}, \text{ а } \text{La}(x) = \coth(x) - 1/x -$$

функция Ланжевена, график которой показан на рис. 3. Видно, что с увеличением x она стремится к единице. Иначе говоря, при $B \rightarrow \infty$, как следует из формулы, $M \rightarrow nM_a$, а это означает, что в сильных полях все спины выстраиваются параллельно друг другу вдоль поля. Однако такое состояние может реализоваться только при сверхнизких температурах или в сверхсильных полях. При комнатной температуре и поле $B = 10^4$ Гс получаем $\alpha = \mu_B B / k_B T \sim 2 \cdot 10^{-3}$, что как можно убедиться из рис. 3, соответствует линейному участку функции в непосредственной близости от начала координат.

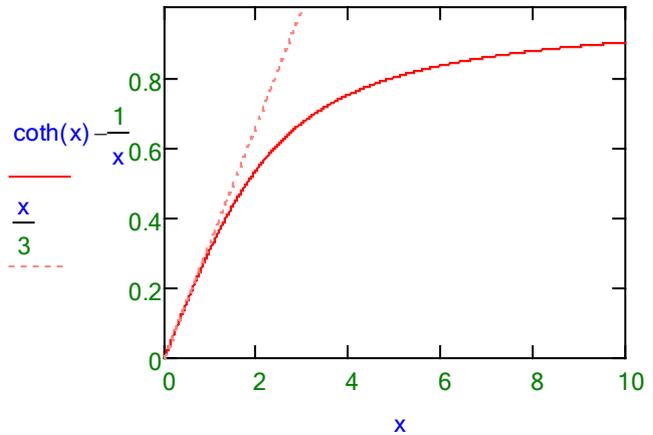


Рис. 3. Функция Ланжевена.

При $\alpha \ll 1$ функцию Ланжевена можно разложить в ряд Тейлора $\coth(x) - \frac{1}{x}$ series, $x = 0,5 \rightarrow \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2 \cdot x^5}{945}$. Сохранив только первый член, получим, что намагниченность пропорциональна полю $M = nM_a \alpha / 3 = nM_a^2 B / 3k_B T$, а молярная магнитная восприимчивость равна

$$\frac{\chi_{para}}{C} = \frac{M}{CH} = \frac{CN_a M_a^2 \mu_0 H}{3k_B T CH} = \frac{N_a M_a^2 \mu_0}{3k_B T}.$$

Положив $M_a = \mu_B$, и подставив в это выражение известные фундаментальные постоянные, получим $\chi_{para}/C = 5.24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$ или в единицах СГС $\chi_{para}^{СГС}/C = \chi_{para}^{СИ}/4\pi C = 4.17 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$.

Само явление, заключающееся в обратной пропорциональности восприимчивости парамагнетиков абсолютной температуре, обнаружил Кюри, поэтому такая функциональная зависимость и называется законом Кюри.

В вышеприведенных расчетах предполагалось, что все спины могут ориентироваться в произвольных направлениях в пространстве. На самом деле вследствие пространственного квантования, они могут принимать только некоторые дискретные направления. Таким образом, приняв направление B за ось z , для составляющей M вдоль поля получим $M_z = g\mu_B J_z$, где J_z принимает значения: $J, J-1, -J$. Средняя намагниченность во внешнем магнитном поле B будет равна

$$M \equiv \langle M_z \rangle = n g \mu_B \frac{\sum_{J_z=-J}^J J_z \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} B J_z\right)}{\sum_{J_z=-J}^J \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} B J_z\right)} =$$

$$= ng\mu_B J \left(\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right) = ng\mu_B \mathcal{B}_J(\alpha),$$

где $\alpha = g\mu_B JB/k_B T$, а $\mathcal{B}_J(\alpha)$ – функция Бриллюэна (рис. 4).

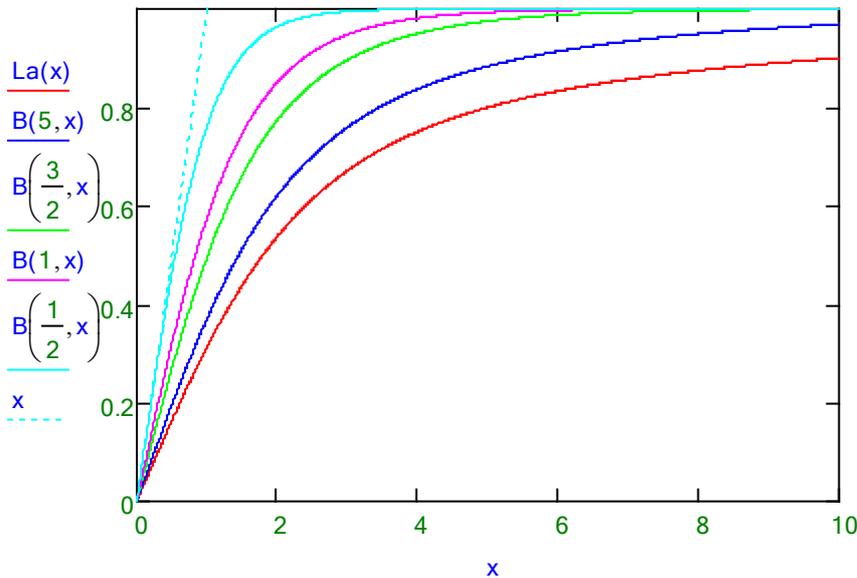


Рис. 4. Функция Бриллюэна при $J = \infty, 5, 3/2, 1, 1/2$.

При $\alpha \ll 1$ функцию Бриллюэна можно представить в виде ряда

$$\mathcal{B}(J, x) \begin{cases} \text{series, } x = 0, 3 \\ \text{simplify} \end{cases} \rightarrow \frac{x \cdot (J+1)}{3 \cdot J} - \frac{x^3 \cdot (2 \cdot J^3 + 4 \cdot J^2 + 3 \cdot J + 1)}{90 \cdot J^3}.$$

Учитывая, что теперь $\alpha =$

$g\mu_B JB/k_B T$ для намагниченности и молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре получаем

$$M = ng\mu_B J \frac{1}{3} \frac{J+1}{J} \frac{g\mu_B J}{k_B T} \mu_0 H = n \frac{g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} \mu_0 H$$

$$\frac{\chi_{para}}{C} = \frac{N_a g^2 J(J+1) \mu_B^2 \mu_0}{3k_B T} = \frac{N_a M_{eff}^2 \mu_0}{3k_B T}, \text{ где } M_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \mu_B.$$

Намагниченность насыщения достигаемая в сильных полях при низких температурах равна $M_s = ng\mu_B J$.

Парамагнетизм электронного газа

До сих пор мы рассматривали парамагнетизм, обусловленный локализованными электронами атомов образующих кристаллическую структуру. Благодаря некомпенсированным орбитальным магнитным моментам электронов и их собственным спиновым магнитным моментам, атомы парамагнетиков обладают отличным от нуля магнитными моментами, которые ориентируются под действием внешнего магнитного поля. При этом электроны, локализованные на различных атомах или ионах парамагнетика, взаимодействуют с магнитным полем практически независимо друг от друга. Несколько иная ситуация возникает с **электронами проводимости**. Они не локализованы пространственно, а образуют ансамбль взаимодействующих заряженных частиц, который подчиняется принципу Паули: в состоянии с одной и той же энергией находится два электрона с противоположно направленными

спинами. Поэтому в отсутствие внешнего магнитного поля спины электронов проводимости в металле полностью скомпенсированы.

При включении магнитного поля H спиновые магнитные моменты свободных электронов, направленные по полю, приобретают магнитную энергию $-\mu_B H$, а направленные против магнитного поля – магнитную энергию $+\mu_B H$. Другими словами, электроны с магнитным моментом, направленным против поля, при включении магнитного поля должны перейти на более высокие энергетические уровни, а электроны, у которых магнитный момент направлен по магнитному полю, должны перейти на более низкие незаполненные энергетические уровни. Такое распределение энергетически невыгодно и электроны, энергия которых повысилась на $\mu_B H$, могут перейти на более низкие энергетические уровни с одновременным переворачиванием спина. В результате такого перераспределения электронов возникает магнитный момент тела, направленный по полю. Это так называемый парамагнетизм Паули, парамагнетизм свободных электронов. Рассмотрим этот процесс несколько подробнее.

Если представить зону проводимости металла в виде двух полузон, в одной из которых размещены электроны со спиновым магнитным моментом, направленным по полю, в другой полузоне – против поля, что согласуется с принципом Паули, то динамику электронного перераспределения можно условно представить следующим образом (рис. 5). Пусть при $H = 0$ правая полузона, зона проводимости металла, содержит электроны с магнитным моментом, направленным, для определенности вниз, а в левой полузоне размещены электроны с магнитным моментом, направленным вверх. Результирующий магнитный момент равен нулю.

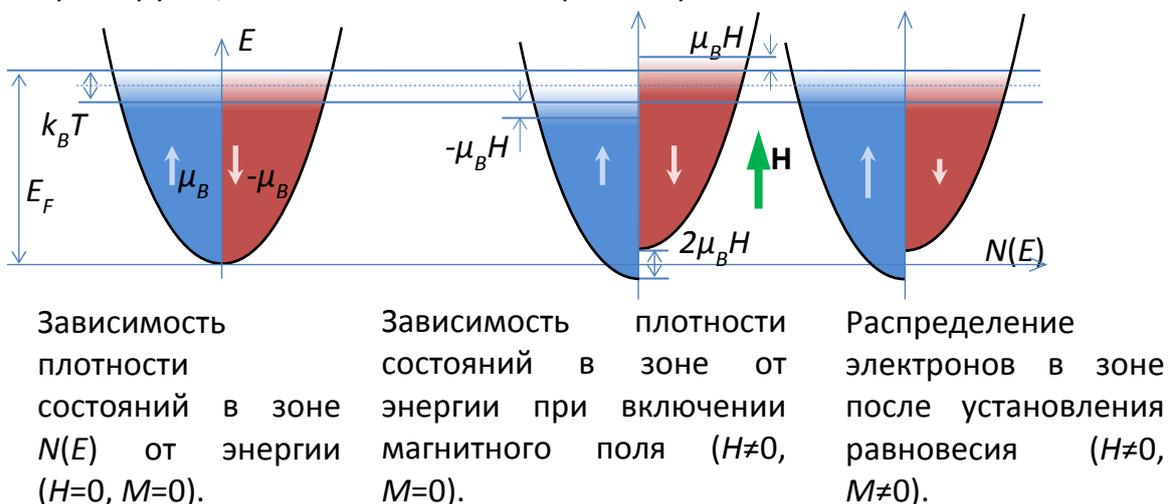


Рис. 5. Перераспределение электронов в зоне проводимости металлов при включении магнитного поля.

При включении магнитного поля магнитные моменты электронов, левой полузоны, оказались ориентированы по полю и понизили магнитную энергию на $\mu_B H$ (в единицах СГС). Магнитные моменты электронов правой полузоны (по полю) приобрели энергию $+\mu_B H$. В результате возникает разность квазиуровней Ферми $2\mu_B H$, которая постепенно стремится к нулю за счет перехода части

электронов с переворачиванием спина из правой полужоны в левую. В этом переходе могут участвовать лишь те электроны, которые расположены вблизи уровня Ферми, в области температурного размытия кривой распределения Ферми, где имеются свободные энергетические состояния. Более глубоко расположенные электроны в переходах с переворачиванием спинов участвовать не могут, поскольку внутренние уровни в полужонах полностью заняты. Число электронов Δn , находящихся в полосе размытия вблизи уровня Ферми: $\Delta n = n \cdot k_B T / E_F$. При комнатной температуре $k_B T = 0.025$ эВ, $E_F = 3 - 10$ эВ, тогда $\Delta n / n \sim 1\%$. Намагниченность равна

$$M = \mu_B (\Delta n_+ - \Delta n_-) = C \mu_B \left[\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \right] = C \mu_B [\exp(\beta) - \exp(-\beta)],$$

где Δn_- и Δn_+ – концентрация электронов, магнитные моменты которых направлены против и вдоль магнитного поля, соответственно, $\beta = \mu_B H / k_B T$.

Коэффициент C находим из выражения для количества электронов, участвующих в перераспределении:

$$\Delta n = \Delta n_+ + \Delta n_- = C \left[\exp\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \right]$$

$$C = \frac{\Delta n}{\exp(\beta) + \exp(-\beta)}$$

При достаточно малых магнитных полях получаем, что восприимчивость не зависит от температуры.

$$M = \Delta n \mu_B \frac{\exp(\beta) - \exp(-\beta)}{\exp(\beta) + \exp(-\beta)} = \Delta n \mu_B \operatorname{th}(\beta) \cong_{(\beta \ll 1)} \Delta n \mu_B \beta = \frac{\Delta n \mu_B^2}{k_B T} H$$

$$\chi_e = \frac{n \mu_B^2}{E_F}$$

Более точный расчет дает $\chi_e = \frac{3}{2} \frac{n \mu_B^2}{E_F}$

На практике увеличение температуры приводит, с одной стороны, к усилению размытия уровня Ферми и росту магнитной восприимчивости, с

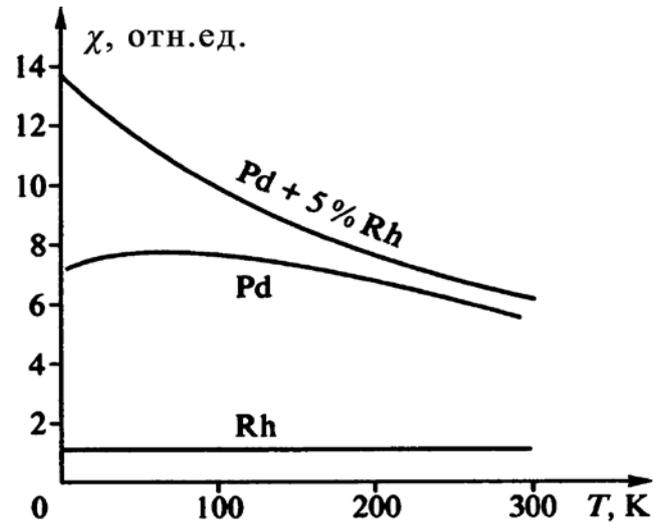


Рис. 6. Парамагнитная восприимчивость родия, палладия и их сплава в зависимости от температуры.

другой, к тепловой разориентации моментов и уменьшению χ , т.е. к слабой температурной зависимости $\chi(T)$ (рис. 6).

Ванфлековский парамагнетизм

С точки зрения квантовой механики деление на пара- и диамагнетизм, как это не парадоксально, достаточно условно. Классическое рассмотрение позволяет понять основные закономерности. Однако магнетизм – квантовое явление (в том числе благодаря наличию спина) и применение общего квантово-механического подхода позволяет более точно предсказать поведение магнетиков в магнитном поле и уточнить некоторые параметры. Мы не будем тратить время на строгий вывод, однако обсудим основные результаты, которые следуют из квантово-механического рассмотрения.

В общем виде среднее значение z-компоненты магнитного момента электронов (диагональный матричный элемент в состоянии, характеризуемом квантовым числом n) выражается формулой

$$\begin{aligned} \bar{M}_z &= \langle n | \hat{M}_z | n \rangle = - \frac{\partial \langle n | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle}{\partial H_z} = \\ &= \langle n | \hat{M}_z^{(0)} | n \rangle - H_z \sum_{k=1}^Z \frac{e^2}{4m_e c^2} \langle n | x_k^2 + y_k^2 | n \rangle + 2H_z \sum_{n'} \frac{|\langle n | \hat{M}_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} \end{aligned}$$

третье слагаемое – специфически «квантовая» поляризационная положительная парамагнитная часть, связанная с виртуальными квантовыми переходами между «нулевыми» (при $H = 0$) стационарными состояниями атома [Вонсовский, Магнетизм, гл.5, §5].

В случае диамагнитных газов или растворов, атомы и ионы в нормальном состоянии (при $H = 0$) не имеют собственного магнитного момента и первое слагаемое этого выражения равно нулю. Если при этом электрическое поле атома или иона обладает шаровой симметрией, то и все недиагональные матричные элементы оператора магнитного момента ($n \neq n'$) в третьем слагаемом также равны нулю. В этом случае магнитный момент целиком определяется вторым последним членом правой части и, следовательно, восприимчивость таких диамагнетиков будет иметь чисто классическую форму прецессионного диамагнетизма рассмотренную ранее.

Если теперь электронные оболочки не будут обладать строгой шаровой симметрией, например, из-за слабого взаимодействия, то третье слагаемое примет некоторое положительное значение и возникнет, так называемый, поляризационный парамагнетизм Ван-Флека. Магнитная восприимчивость будет определяться суммой двух слагаемых

$$\chi = 0 - \frac{Ne^2}{6m_e c^2} \sum_{k=1}^Z \langle n | r_k^2 | n \rangle + 2N \sum_{n'} \frac{|\langle n | \hat{M}_z^{(0)} | n' \rangle|^2}{E_{n'}^{(0)} - E_n^{(0)}} + \dots$$

Основное отличие поляризационного парамагнетизма от ориентационного – независимость от температуры. Действительно, до тех пор, пока можно не учитывать термического возбуждения более высоких энергетических уровней, прецессионная диамагнитная и поляризационная парамагнитная

восприимчивости не зависят от температуры. Также понятно, что с повышением температуры роль поляризационного парамагнетизма возрастает, а обычного ориентационного парамагнетизма – уменьшается. Ориентационный парамагнетизм тем больше, чем меньше разность энергий между нормальным n и соседними возбужденными состояниями n' атома, иона или молекулы. Наиболее ярко ванфлековский парамагнетизм проявляется в соединениях ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} . Соединения Eu^{3+} не обладают при низких температурах ориентационным парамагнетизмом, т.к. основное состояние этого иона является синглетным, т.е. полный момент атома в этом состоянии $J = 0$. Ванфлековский парамагнетизм в соединениях, содержащих Eu^{3+} , особенно велик, т.к. расстояние между нижними уровнями мультиплета мало ($E_1 - E_0 = 300 \text{ см}^{-1} = 1.44 \cdot k_B \cdot 300\text{K}$). Благодаря этому при температурах ниже 100 К магнитная восприимчивость соединений Eu^{3+} не зависит от температуры и составляет заметную величину $\chi \sim 10^{-2}$.

Вещества, содержащие парамагнитные ионы с синглетным основным состоянием, называются поляризационными или ванфлековскими парамагнетиками. Ванфлековскими парамагнетиками, кроме соединений Eu^{3+} , могут быть и соединения других редкоземельных ионов с чётным числом электронов в незаполненной оболочке, основной уровень которых расщепляется в кристаллическом поле так, что нижний уровень является синглетным, а расстояние (энергия) до ближайшего уровня невелико и составляет десятки см^{-1} . К таким ионам с сильным ванфлековским парамагнетизмом в первую очередь относятся Pr^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} и Ho^{3+} .

Особое значение поляризационный парамагнетизм имеет для молекул. Он тем сильнее, чем асимметричнее молекула. В молекулах типа H_2 , N_2O он пренебрежимо мал.

Как показывает опыт, большинство молекул диамагнитно, ибо они обычно содержат четное число электронов, образующих замкнутые магнитно нейтральные слои. Исключением из этого правила является парамагнетизм кислорода. Молекулы с нечетным числом электронов, которых гораздо меньше, чем «четных» молекул, всегда парамагнитны. Типичным представителем этого класса парамагнитных молекулярных газов является окись азота NO .

Квантовая природа магнетизма вносит свои поправки и в магнетизм металлов. На первый взгляд, всякая система свободных электрических зарядов должна обладать диамагнетизмом, т.к. в ней под влиянием магнитного поля возникнут токи, создающие магнитный момент против поля. Однако по классическим законам эти токи должны затухнуть. Ландау показал, что для электронного газа, подчиняющегося статистике Ферми-Дирака, появляется диамагнитная восприимчивость из-за квантования движения электрона в плоскости перпендикулярной магнитному полю. В результате возникает диамагнетизм (орбитальный), который в 3 раза меньше классического (спинового) парамагнетизма Ланжевена. $\chi_{dia} = -1/3\chi_{para}$.

Ферромагнетизм

Атомы различных элементов периодической таблицы имеют самые разнообразные магнитные свойства электронных оболочек. Характер взаимодействия между атомными носителями магнетизма существенно влияет на магнитные свойства веществ. В одном и том же химическом веществе при неизменности его состава, но при различных внешних условиях (температура, давление, внешнее магнитное поле и т.п.), а также при различной кристаллической и фазовой структуре (степень упорядочения атомов в сплавах, фазовые превращения и т.п.) могут наблюдаться различные магнитные свойства. Внутреннее взаимодействие между атомными носителями магнетизма, которое существенно сказывается на магнитных свойствах вещества, построенного из этих частиц, количественно лучше всего охарактеризовать величиной энергии этого взаимодействия, рассчитанной на отдельную пару носителей магнетизма: $E_{вз}$. Однако величина $E_{вз}$ приобретает смысл при сравнении ее с величинами энергий других атомных взаимодействий, которые могут зависеть от внешних факторов, например от величины внешнего магнитного поля H и от температуры T . Зеемановская энергия спина электрона в магнитном поле H составляет $E_H \sim \mu_B H$, а тепловая энергия, приходящаяся на атом, равна $E_T \sim k_B T$. Введя критическую температуру и критическое магнитное поле: $E_{вз} \sim k_B T_{кр} \sim \mu_B H_{эфф}$, можно разделить шкалу температур и полей соответственно на два интервала: $T < T_{кр}$ и $T > T_{кр}$; или $H < H_{эфф}$ и $H > H_{эфф}$. Очевидно, что в областях $H < H_{эфф}$ и $T < T_{кр}$ будут сильно проявляться магнитные свойства вещества, обусловленные внутренними взаимодействиями атомных носителей магнетизма, характеризуемыми энергией взаимодействия $E_{вз}$. Наоборот, в областях $T > T_{кр}$ или $H > H_{эфф}$ будут доминировать внешние условия – температура или поле, подавляющие эффекты внутреннего взаимодействия. Вещества, для которых выполнены условия «низких» температур или «слабых» полей, можно назвать «сильномагнитными», а для которых выполнены противоположные условия – «слабомагнитными». Иногда такая классификация может быть удобной, и ее следует иметь в виду. Однако для полного выяснения физической природы магнитных свойств вещества необходимо знать не только относительную величину энергии $E_{вз}$, но также и ее физическое происхождение, а также учитывать характер магнитного момента носителей (орбитальный или спиновый).

Если исключить из рассмотрения ядерный магнетизм, то в электронных оболочках атомов и молекул, а также в электронной системе конденсированных тел действуют два типа сил – электрические и магнитные. В качестве атомной меры сил первого типа можно взять энергию электростатического взаимодействия двух электронов, находящихся на расстояниях порядка атомных размеров $a \sim 10^{-8}$ см. По закону Кулона эта энергия равна $E_{эл} \sim e^2/a = (4.8 \cdot 10^{-10})^2 / 10^{-8} = 2 \cdot 10^{-11}$ эрг. Мерой магнитного взаимодействия служит энергия связи двух магнитных диполей с моментом μ_B на расстоянии a : $E_{магн} \sim \mu_B^2 / a^3 = (10^{-20})^2 / 10^{-24} = 10^{-16}$ эрг. Видно, что электростатическая энергия примерно на 5 порядков превосходит величину магнитной энергии. Соответствующие

критические температуры и эффективные поля равны $T_{кр.эл} \sim 10^5$ К, $T_{кр.магн.} \sim 1$ К; $H_{кр.эл} \sim 10^9$ Э, $H_{кр.магн.} \sim 10^4$ Э.

Таким образом, получается, что если внутренние магнитные свойства определяются исключительно магнитными взаимодействиями между атомными носителями магнетизма, то существенное проявление внутреннего магнетизма должно проявляться лишь при температурах $< 1^\circ\text{К}$ и при эффективных полях $< 10^4$. Однако такое поспешное заключение оказывается неправильным. Можно сразу же привести конкретные примеры магнитных состояний, критические температуры и эффективные поля для которых значительно превышают указанные выше значения. Для типичных ферромагнитных металлов критические температуры значительно выше (температура Кюри для железа составляет 1044 К, для кобальта 1388 К, для никеля 628 К). Для объяснения этого противоречия необходимо предположить, что магнитные свойства этих веществ определяются некоторым "специфическим" электростатическим взаимодействием между атомными носителями магнетизма.

Ответить на вопрос, что это за взаимодействие помогает экспериментальный факт, заключающийся в том, что гиромагнитное отношение в ферромагнетиках близко к гиромагнитному отношению для собственных моментов электронов. Следовательно, ферромагнетизм обусловлен не орбитальными, а спиновыми моментами на $\sim 90\%$. Качественное объяснение данного факта состоит в следующем. Известно, что в электрическом поле, образованном каким-либо фиксированным центром, плоскость орбиты вращающего заряда в классической физике остается неизменной в пространстве и компоненты орбитального момента количества движения остаются постоянными. В квантовомеханическом описании только одна из этих компонент, например, z и модуль полного орбитального момента остаются постоянными в центральном поле.

Если на центральное поле накладывается неоднородное электрическое поле, в частности электрическое поле окружающих атомов в кристалле, то плоскость орбиты будет поворачиваться. Компоненты орбитального момента уже не будут постоянными и могут даже обращаться в нуль, хотя величина модуля остается постоянной. Если проекция орбитального механического момента P_z при усреднении обращается в нуль, то говорят о «замораживании» орбитального момента, при этом и проекция орбитального магнитного момента M_z будет равна нулю. Наиболее ярко эффект замораживания выражен во всех переходных металлах группы железа с недостроенной $3d$ -подоболочкой и в их многочисленных соединениях, т.к. в них неспаренные d -электроны подвергаются сильному воздействию внутрикристаллического поля.

Полному "замораживанию" орбитального момента препятствует спин-орбитальное взаимодействие. Оно частично снимает "замораживание" у редкоземельных элементов, в которых, ответственная за магнетизм $4f$ -оболочка, находясь в "глубине" иона экранируется от действия внутрикристаллического поля; внешними оболочками.

Ферромагнетизмом могут обладать только элементы, электронная структура которых содержит недостроенные подоболочки, имеющие

нескомпенсированный спиновый магнитный момент, ибо магнитные моменты заполненных оболочек и подоболочек равны нулю, а внешние валентные электроны при образовании металлов обобществляются. К таким элементам относятся переходные металлы группы железа, обладающие недостроенной $3d$ -подоболочкой, и редкоземельные элементы с недостроенной $4f$ -подоболочкой. Например, электронная конфигурация железа Fe^{26} имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, кобальта Co^{27} – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$, Ni^{28} – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, гадолиния Gd^{64} – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 5s^2$.

Таким образом, должна существовать некоторая связь между спином электрона и дополнительным "специфическим" электростатическим взаимодействием. В рамках классической физики этот парадокс оставался неразрешимым. Только после возникновения современной квантовой теории оказалось возможным раскрыть эту загадку, поскольку квантовая механика объяснила зависимость электростатической энергии взаимодействия электронов от взаимной ориентации их спиновых моментов. Оказалось, что, существование принципа Паули, помимо квазиклассической (кулоновской) электростатической энергии, приводит к появлению энергии (также имеющей электростатическое происхождение и величину порядка кулоновской энергии ($\sim 10^{-13}$ эрг)) которая существенно зависит от взаимной ориентации спинов электронов соседних атомов. Эта часть электростатической энергии носит название *обменной* энергии.

Природу этого взаимодействия можно понять на примере двух близко расположенных атомов, для простоты – атомов водорода. Плотность электронного облака, описывающего состояние электрона в атоме, очень быстро падает с расстоянием, поэтому при расстоянии между атомами в десятки ангстрем атомы можно рассматривать как изолированные. По мере сближения атомов из-за перекрытия электронных облаков электроны 1 и 2, принадлежащие вначале разным атомам, могут меняться местами. При расстоянии между ядрами порядка 2 \AA частота электронных переходов достигает $\sim 10^{14}$ Гц. При этом благодаря неразличимости электронов энергетическое состояние молекулы не изменится. При дальнейшем сближении степень перекрытия электронных облаков растет, и частота обмена электронами настолько увеличивается, что невозможно говорить о принадлежности электрона 1 атому a , а электрона 2 – атому b . Происходит обобществление электронов, т. е. каждый из них будет одинаково притягиваться ядрами a и b атомов. Обобществление электронов сопровождается перераспределением электронной плотности $|\Psi|^2$ – увеличивается плотность в пространстве между ядрами (рис. 7). Это приводит к возникновению сил притяжения между атомами и уменьшению энергии системы. Важно подчеркнуть, что происходит не простое суммирование электронных плотностей в пространстве изолированных атомов при обобществлении электронов. Взаимное взаимодействие четырех частиц приводит к перераспределению электронной плотности, при этом плотность в межъядерном пространстве оказывается больше, а вне этого пространства –

меньше простой суммы электронных плотностей двух не взаимодействующих атомов.

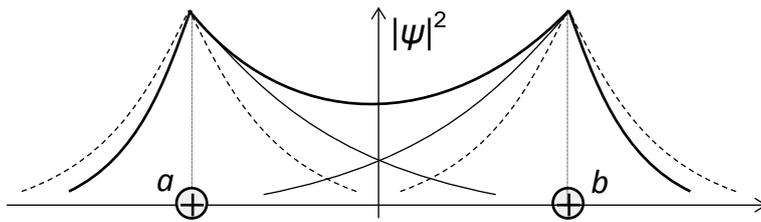


Рис. 7. Схематическое изображение зависимости электронной плотности от расстояния между атомами. --- распределение в изолированных атомах; — распределение при обобществлении электронов.

Распределение электронной плотности в системе из двух электронов будет зависеть от взаимного расположения их спинов, поскольку согласно принципу Паули в данной точке в данный момент времени не могут находиться два электрона с одинаковым направлением спина. Следовательно, энергия системы будет зависеть от относительной ориентации спинов. Энергию обменного взаимодействия можно представить в виде $W_{\text{обм}} = -2I(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2)$ — (так называемый гамильтониан Гейзенберга), где I — обменный интеграл, который можно выразить через волновые функции

$$I = e^2 \iint \psi(\mathbf{r}_{1a})\psi(\mathbf{r}_{2b})\psi(\mathbf{r}_{2a})\psi(\mathbf{r}_{1b}) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\mathbf{r}_{1a} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a, \mathbf{r}_{2a} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a, \mathbf{r}_{1b} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b, \mathbf{r}_{2b} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b, \text{ (рис. 8)}$$

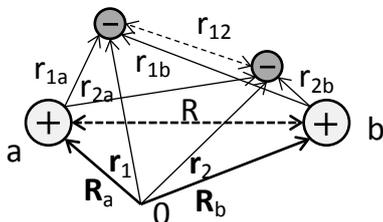


Рис. 8. Схематическое изображение взаимодействующих атомов и электронов в двухатомной молекуле.

Видно, что знак обменного интеграла зависит от соотношения размеров электронных оболочек и расстояния между атомами. Он же и определяет, какая ориентация спинов у электронов — параллельная или антипараллельная — является энергетически более выгодной.

При $I < 0$ обменная энергия будет отрицательной, если спины электронов, участвующих в образовании обменной связи, будут антипараллельны ($\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 < 0$). В этом случае антипараллельная ориентация спинов энергетически выгодна, система более устойчива. Это соответствует возникновению сил притяжения. Важно помнить, что уменьшение энергии системы происходит в основном за счет энергии $W_{\text{обм}}$, так как $W_{\text{обм}} > W_{\text{кулон}}$.

При $I > 0$ обменная энергия системы $W_{\text{обм}}$ будет отрицательной и энергия системы в целом будет уменьшаться при параллельном расположении спинов ($\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 > 0$).

На рисунке 9 показана зависимость обменного интеграла от отношения межатомного расстояния R к диаметру D незаполненной оболочки 3d для переходных металлов группы железа. Если расстояние между атомами в

несколько раз превышает диаметр незаполненной электронной оболочки, энергия обменного взаимодействия невелика. Обменные силы не могут противодействовать тепловому движению и создать упорядоченное распределение спинов. В этом случае вещества проявляют парамагнитные свойства. С уменьшением расстояния между атомами обменный интеграл возрастет, силы обменного взаимодействия увеличиваются и формируют упорядоченную структуру спинов. Возникает параллельное распределение спинов, присущее ферромагнетикам. При $R/D < 1.5$ обменный интеграл изменяет знак и энергетически выгодным становится антипараллельное расположение спинов электронов: возникает антиферромагнитное состояние вещества.

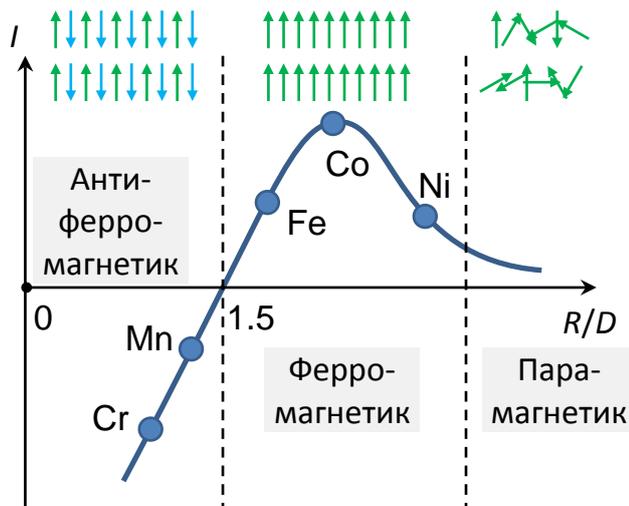


Рис. 9. Зависимость обменного интеграла от отношения межатомного расстояния R к диаметру незаполненной электронной оболочки D .

Таким образом, для возникновения ферромагнетизма необходимо наличие в атомах внутренних недостроенных электронных оболочек или подоболочек, положительный знак обменного интеграла и выполнение неравенства $R/D > 1.5$. Этим условиям удовлетворяют Fe, Co, Ni и ряд редкоземельных элементов – Gd (гадолий), Dy (диспрозий), Tb (тербий), Ho (гольмий), Er (эрбий), Tm (тулий), проявляющих ферромагнитные свойства при низких температурах. Некоторые свойства основных ферромагнитных элементов приведены в табл. 2. Вообще из более ста элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева 68 переходные и примерно 17 из них, находящихся в 4-м периоде и в группе лантаноидов обладают при некоторых температурах ферро- и/или антиферромагнитными свойствами. Остальные переходные металлы – это парамагнетики такого же типа, как и щелочные металлы, но с большей парамагнитной восприимчивостью и с более сложной температурной зависимостью.

Табл. 2. Свойства основных ферромагнитных элементов.

Элемент	M_z^{\max}	Θ , К	M_{s0} , Гс
Fe	$2.216 \cdot \mu\text{B}$	1044 ± 2	1735
Co	$1.715 \cdot \mu\text{B}$	1388 ± 2	1445
Ni	$0.616 \cdot \mu\text{B}$	628.4 ± 0.3	509
Gd		289	1980

Кроме чистых переходных металлов, ферро- и антиферромагнетизм наблюдается в многочисленных металлических сплавах и неметаллических соединениях (табл. 3). Обязательным условием существования в этих сложных кристаллах ферро- и антиферромагнетизма является присутствие хотя бы одного переходного элемента.

Табл. 3. Некоторые ферромагнитные сплавы и соединения.

Вещество	Тс, К	Вещество	Тс, К	Вещество	Тс, К	Вещество	Тс, К
Fe ₃ Al	743	ZnCMn ₃	353	MnB	578	MnSb	587
Ni ₃ Mn	773	AlCMn ₃	275	ZrZn ₂	35	CrO ₂	386
FePd ₃	705	TbN	43	Au ₄ V	42–43	MnAs	318
MnPt ₃	350	DyN	26	Sc ₃ In	5–6	EuO	69
CrPt ₃	580	EuO	77	MnBi	630		

Модель Кюри-Вейсса

Первая модель, описывающая возникновение спонтанной намагниченности в ферромагнетиках, предложил Вейсс в 1907 г. Несмотря на то, что она достаточно проста, аналогичный подход часто используется в магнетизме для описания тех или иных явлений, конечно, в рамках допускающих такое приближение. Вейсс предположил, что внутри ферромагнетика действует молекулярное поле, благодаря которому все спины ориентируются параллельно друг другу. Множество спинов, совершающих тепловые колебания при конечных температурах, невозможно упорядочить параллельно друг другу без очень сильного внешнего магнитного поля. Однако если между спинами имеется взаимодействие, которое приводит к их параллельному упорядочению, то, следовательно, логично было предположить, что это взаимодействие эквивалентно действию внешнего магнитного поля. Иными словами, была выдвинута гипотеза, что в точке пространства, из которой удален один из спинов действует магнитное поле, которое создается спинами окружающих атомов и напряженность которого пропорциональна полной намагниченности M : $H_{in} = wM$. Можно было бы предположить, что это поле соответствует полю Лоренца для случая сферической полости в магнетика, которое можно получить, суммируя диполь-дипольные магнитные поля от всех спинов: $H_{in} = NM$ (рис. 10).

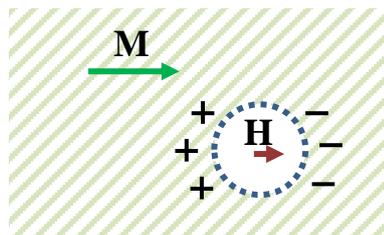


Рис. 10. Поле Лоренца в сферической полости магнетика.

Для сферической полости

СИ	СГС
$N_x + N_y + N_z = 1, N^{sphere} = 1/3$	$N_x + N_y + N_z = 4\pi, N^{sphere} = 4\pi/3$
$H_{in}^{sphere} = M/3$	$H_{in}^{sphere} = 4\pi M/3$
$B_{in}^{sphere} = \mu_0 H_{in}^{sphere} = \mu_0 M/3$	$B_{in}^{sphere} = H_{in}^{sphere} = 4\pi M/3$

Однако оказалось, что реальное поле на несколько порядков больше и коэффициент w значительно превосходит $\mu_0/3$, так что $B_{in} = w\mu_0 M$.

Поскольку суммарная энергия взаимодействия спина или магнитного момента M_a атома с магнитным полем внутри ферромагнетика равна $E = -(B + w\mu_0 M)M_a \cos\vartheta$, то вероятность ориентации спина вдоль магнитного поля пропорциональна фактору Больцмана: $\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{M_a (B + w\mu_0 M) \cos\theta}{k_B T}\right)$

Проведя те же рассуждения, что мы делали при рассмотрении теории Ланжевена, получаем для вероятности ориентации спинов в интервале углов

$$p(\theta) d\theta = \frac{\exp\left(\frac{M_a (B + w\mu_0 M) \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a (B + w\mu_0 M) \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}$$

Если спин составляет с полем B угол ϑ , то компонента спина вдоль поля равна $M_a \cos\vartheta$, поэтому намагниченность вдоль магнитного поля обусловленная всеми спинами, содержащимися в единичном объеме, будет:

$$\langle \mathbf{M}_z \rangle \equiv M = nM_a \langle \cos\theta \rangle = nM_a \int_0^\pi p(\theta) \cos\theta d\theta$$

$$M = nM_a \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a (B + w\mu_0 M) \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{M_a (B + w\mu_0 M) \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta}$$

$$M = nM_a \left(\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right) = nM_a \text{La}(\alpha), \quad (1)$$

где n – концентрация атомов, $\alpha = \frac{M_a (B + w\mu_0 M)}{k_B T}$. Из последнего выражения

$$\text{можно выразить } M = \frac{\alpha k_B T}{M_a w \mu_0} - \frac{B}{w \mu_0}. \quad (2)$$

Будем рассматривать α , как независимую переменную и будем искать решение уравнения (1), которое удовлетворяет и уравнению (2). Для наглядности представим графически уравнения (1) и (2) в виде функций от α (рис. 11). Для (1) – это функция пропорциональная функции Ланжевена $\text{La}(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$, и линейная функция для уравнения (2). Прежде всего, чтобы иметь представление о величине

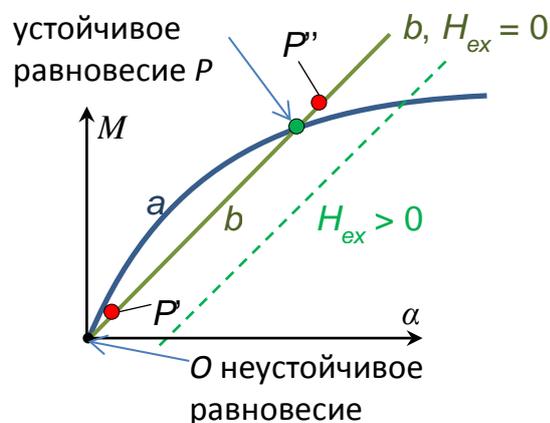


Рис. 11. Механизм появления спонтанной намагниченности. Кривая a – функция Ланжевена (1); линия b – функция (2).

спонтанной намагниченности, подставим в (2) $B = 0$, в результате чего получим прямую b , проходящую через начало координат. Обе линии пересекаются в двух точках O и P ; первая отвечает неустойчивому решению, что можно понять, исходя из следующих соображений. Если по какой-то причине в точке O реализуется конечное значение намагниченности, точка состояния P' поднимется по прямой b вверх. Поскольку прямая b отвечает формуле (2), определяющей α , точки состояний должны обязательно находиться на этой прямой. В свою очередь точки на кривой a обозначают состояния, которые должны реализоваться при термическом равновесии. Так как кривая a находится выше точки P' , то последняя, чтобы оказаться ближе к термодинамическому равновесию, будет двигаться вверх и наконец достигнет точки P . Если же она продолжает перемещаться и дальше за точку P до точки P'' , то кривая a термодинамического равновесия оказывается внизу, и система снова возвращается в точку P . Таким образом, точка P соответствует устойчивому решению.

Рассмотрим теперь изменение намагниченности при постепенном повышении температуры от 0 К. Вблизи $T = 0$ К наклон прямой b весьма мал, и точка P смещается в направлении $\alpha \rightarrow \infty$, т. е. в данном случае функция $L(\alpha) \rightarrow 1$ и $M \rightarrow nM_a$. Это означает, что все атомные магнитные моменты ориентированы параллельно друг другу. Обозначая намагниченность в данном состоянии через M_{s0} , имеем $M_{s0} = nM_a$.

При увеличении температуры наклон прямой b возрастает так, что точка P постепенно снижается, двигаясь вдоль кривой a . В результате по мере приближения прямой b к положению касательной к кривой a , проведенной через начало координат, точка P , быстро опускаясь, в конце концов, достигает точки O . Соответствующая температура называется точкой Кюри T_k . Обозначим ее как Θ . При более высоких температурах точка P остается в начале координат и намагниченность все время равна нулю. Ниже точки Кюри молекулярное поле, ориентируя спины параллельно, создает спонтанную намагниченность, которую принято обозначать M_s – эту величину также называют намагниченностью насыщения, получающейся в результате намагничивания до насыщения ферромагнетиков внешним полем, поэтому нижний значок s можно понимать как происходящий от английских слов spontaneous (спонтанная) или saturation (насыщение).

Точку Кюри можно найти, приравняв начальный наклон кривой a

$$\left. \frac{dM_{(1)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = nM_a \left. \frac{dL(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{nM_a}{3}$$

наклону прямой b

$$\left. \frac{dM_{(2)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{k_B \Theta}{M_a w \mu_0},$$

что приводит к следующему результату $\Theta = \frac{nM_a^2 w \mu_0}{3k_B}$.

При квантовом рассмотрении

$$M = n g \mu_B J B_J(\alpha) = M_{(1)}$$

$$\alpha = \frac{g \mu_B J}{k_B T} (B + w \mu_0 M), \text{ откуда } M_{(2)} = \frac{\alpha k_B T}{g \mu_B J w \mu_0} - \frac{B}{w \mu_0}.$$

Проведя выкладки, аналогичные сделанным выше для классического случая, получим:

$$\left. \frac{dM_{(1)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = n g \mu_B J \frac{(J+1)}{3J} = n g \mu_B \frac{(J+1)}{3}$$

$$\left. \frac{dM_{(2)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{k_B \Theta}{g \mu_B J w \mu_0}$$

Из $\left. \frac{dM_{(1)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \left. \frac{dM_{(2)}}{d\alpha} \right|_{\alpha=0}$ следует, что

$$\Theta = \frac{n g^2 \mu_B^2 J (J+1) w \mu_0}{3 k_B} = \frac{J+1}{J} \frac{n (M_z^{\max})^2 w \mu_0}{3 k_B} = \frac{n M_{eff}^2 w \mu_0}{3 k_B}, \text{ где } M_z^{\max} = g \mu_B J.$$

Таким образом, точка Кюри служит хорошей мерой величины коэффициента молекулярного поля w в теории Вейсса или величины обменного интеграла. В качестве примера рассмотрим Fe, взяв при этом следующие числовые значения: $\Theta = 1044$ К, $M_z^{\max} = 2.2 \mu_B$, $n = \rho N_A / \mu = (7.874 \text{ гм/см}^3) \cdot (6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}) / (55.8 \text{ гм/моль}) = 8.49 \cdot 10^{28} \text{ 1/м}^3$, $J = 1$. Подставив численные значения постоянных $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/моль}$, $\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ Н/А}^2$, $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ найдем

$$\text{коэффициент } w = \frac{J}{J+1} \frac{3 k_B \Theta}{n (M_z^{\max})^2 \mu_0} = 480,$$

который, действительно, почти на три порядка превышает классическую величину $1/3$ следующую из классического рассмотрения предполагающего, что молекулярное поле возникает благодаря от диполь-дипольным взаимодействиям.

$$\rho_{Fe} := 7874 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \mu_{Fe} := 55.847 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \quad n_{Fe} := \frac{\rho_{Fe}}{\mu_{Fe}} \cdot N_A = 8.4908 \times 10^{28} \cdot \frac{1}{\text{m}^3} \quad J := 1$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \frac{\text{joule}}{\text{K}} \quad \mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \quad \mu_0 = 1.2566 \times 10^{-6} \frac{\text{m} \cdot \text{kg}}{\text{А}^2 \cdot \text{s}^2}$$

$$w_{Fe} := \frac{J}{J+1} \cdot \frac{3 \cdot k_B \cdot 1044 \text{ K}}{n_{Fe} \cdot (2.216 \cdot \mu_B)^2 \cdot \mu_0} = 479.7855$$

$$\text{La}(x) := \coth(x) - \frac{1}{x} \quad y := 1$$

$$\text{Given } y = \text{La}\left(\frac{3 \cdot y}{x}\right) \quad Y(x) := \text{Find}(y)$$

$$xi := 0.01, 0.02 \dots 1$$

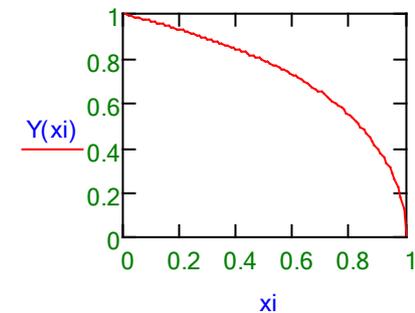


Рис. 12. Решение уравнения $y = \text{La}(3y/x)$ выражающего зависимость $y = M/M_s$ от $x = T/\Theta$ в Mathcad.

Построим зависимость отношения спонтанной намагниченности M к намагниченности насыщения $M_s = nM_a$ от T/Θ при нулевом внешнем поле B .

Запишем α в виде $\alpha = \frac{M_a w \mu_0}{k_B T} M = nM_a \frac{M_a w \mu_0}{3k_B T} \frac{3}{nM_a} M = \frac{\Theta}{T} 3 \frac{M}{M_s}$, тогда

выражение $M = M_s \text{La}(\alpha)$ можно переписать так $\frac{M}{M_s} = \text{La}\left(\frac{\Theta}{T} 3 \frac{M}{M_s}\right)$ или $y = \text{La}\left(3 \frac{y}{x}\right)$

, где $y = M/M_s$, $x = T/\Theta$. Поскольку аналитического решения в явном виде уравнения $y = \text{La}(3y/x)$ не имеет, график зависимости y от x можно получить, решая это уравнение численно, например, в *Mathcad* (рис. 12). Поскольку здесь опять не учитывалось пространственное квантование, то полученная кривая соответствует $J = \infty$.

При квантовом рассмотрении

$$M = ng\mu_B J \left(\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right) = ng\mu_B J B_J(\alpha) \text{ т.е. } M = M_s B_J(\alpha),$$

где $M_s = ng\mu_B J$. Записывая α в виде

$$\alpha = \frac{gJ\mu_B w \mu_0}{k_B T} M = \frac{gJ\mu_B w \mu_0}{k_B T} M \frac{g\mu_B n (J+1) 3J}{g\mu_B n (J+1) 3J} = \frac{\Theta}{T} \frac{J}{J+1} 3 \frac{M}{M_s}, \text{ получаем}$$

$$\frac{M}{M_s} = B_J\left(\frac{\Theta}{T} \frac{J}{J+1} 3 \frac{M}{M_s}\right) \quad y = B_J\left(3 \frac{J}{J+1} \frac{y}{x}\right), \quad y = \frac{M}{M_s}, \quad x = \frac{T}{\Theta}$$

Графики зависимости M_s/M от T/Θ при нулевом внешнем поле B в квантовом случае для различных J имеет вид, показанный на рис. 13.

Экспериментальные точки зависимости для Ni и Fe, значительно отклоняются от кривой $J = \infty$. Для Ni они наиболее близки к кривой $J = 1/2$, а для Fe – к кривой $J = 1$, что еще раз подтверждает спиновую природу ферромагнетизма

(спины основного терма Ni и Fe равны 1 и 2, соответственно).

В изложенной теории молекулярного поля взаимодействие между электронами учитывалось слишком грубо, по сути дела, введением добавочного члена в энергию, зависящего от намагниченности. Это эквивалентно тому, что принимается во внимание лишь порядок расположения спинов на далеких расстояниях (дальний магнитный порядок). Обменная энергия во многих случаях приводит к силам, действующим заметным образом именно на

$$B_J(J, x) := \frac{2J+1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot x\right) - \frac{1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

$$y := 1 \quad \text{Given } y = B\left[J, \left(\frac{J}{J+1} \cdot \frac{3 \cdot y}{x}\right)\right] \quad Y_J(J, x) := \text{Find}(y)$$

$$xi := 0.01, 0.02 \dots 1$$

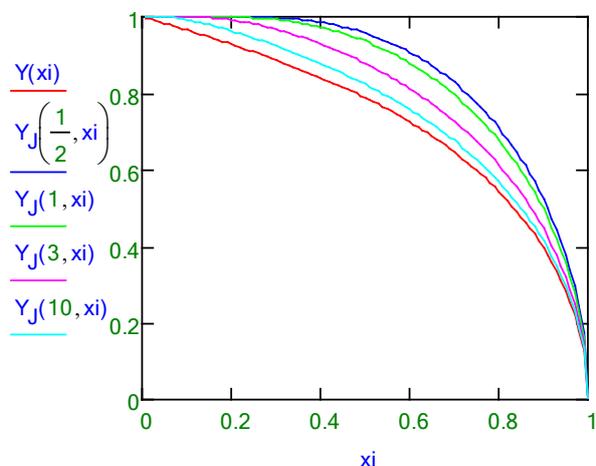


Рис. 13. Зависимости M_s/M от T/Θ при нулевом внешнем поле B в квантовом случае для $J = 1/2, 1, 3, 10, \infty$.

близких расстояниях. Оставаясь в рамках классического статистического рассмотрения, есть опасность получить результаты, которые даже качественно могут не совпадать с опытом. Пример аномалий – «остаточная намагниченность» выше точки Кюри. Эти «остатки» связаны с сохранением порядка на близких расстояниях. Поэтому экспериментально точка Кюри определяется как пересечение касательной к кривой намагничивания в точке максимальной производной с осью нулевого значения намагниченности.

При ненулевом магнитном поле в формуле (2) сохраняется второй член и прямая (2) смещается вниз на величину $B/w\mu_0$. В то же время точка пересечения P продвигается вверх, повышая намагниченность. Запишем α в виде

$$\alpha = \frac{M_a(B + w\mu_0 M)}{k_B T} = \frac{M_a \mu_0 H}{k_B T} + \frac{\Theta}{T} 3 \frac{M}{M_s} = \frac{\Theta}{T} \frac{3}{w M_s} H + \frac{\Theta}{T} 3 \frac{M}{M_s} =$$

$$= \frac{\Theta}{T} 3 \left(\frac{M}{M_s} + \frac{H}{M_s w} \right)$$

Тогда $\frac{M}{M_s} = \text{La} \left(\frac{\Theta}{T} 3 \left(\frac{M}{M_s} + \frac{H}{M_s w} \right) \right)$. Построим эту зависимость в координатах $y =$

M/M_s , $x = T/\Theta$ при различных значениях внешнего магнитного поля $B = \mu_0 H$ для железа (рис. 14).

$$\mu_B := 9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \quad \text{- магнетон Бора}$$

$$N_a := 6.0221367 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{- постоянная Авагадро}$$

$$\rho_{\text{Fe}} := 7874 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \mu_{\text{Fe}} := 55.847 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \quad \eta_{\text{Fe}} := \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\mu_{\text{Fe}}} \cdot N_a = 8.49075 \times 10^{28} \cdot \frac{1}{\text{m}^3}$$

$$M_s := \eta_{\text{Fe}} \cdot 2.216 \cdot \mu_B = 1.74495 \times 10^6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$$

$$w := 479.8 \quad w \cdot M_s = 8.37227 \times 10^8 \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad B_s := \mu_0 \cdot w \cdot M_s = 1.05209 \times 10^7 \text{ G}$$

$$x_x := .9 \quad \text{Given} \quad y = \text{La} \left[\frac{3}{x} \cdot (y + H_w M_s) \right] \quad \underline{M_Ms}(H_w M_s, x) := \text{Find}(y)$$

$$xi := 0, 0.001 .. 2$$

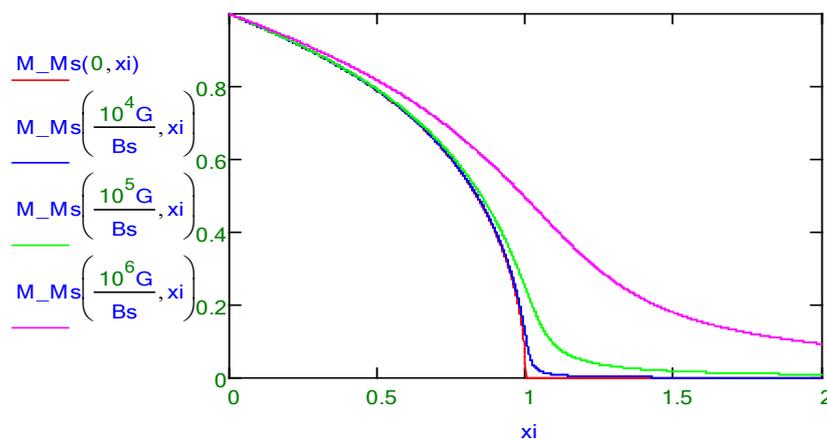


Рис. 14. Зависимость M/M_s , $x = T/\Theta$ для железа при значениях внешнего магнитного поля $B = 10^4$, 10^5 и 10^6 Гс.

Восприимчивость определяется формулой: $\chi = \frac{dM}{dH} = nM_a \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dH}$, где

$$\frac{d\alpha}{dH} = \frac{M_a \mu_0}{k_B T} + \frac{M_a w \mu_0}{k_B T} \frac{dM}{dH}. \text{ Получаем } \chi = nM_a \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \left(\frac{M_a \mu_0}{k_B T} + \frac{M_a w \mu_0}{k_B T} \chi \right)$$

Откуда

$$\chi = \frac{nM_a \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{M_a \mu_0}{k_B T}}{1 - nM_a \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \frac{M_a w \mu_0}{k_B T}} = \frac{nM_a^2 \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \mu_0}{k_B T - nM_a \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} M_a w \mu_0} =$$

$$= \frac{nM_a^2 \mu_0 \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha}}{k_B \left(T - 3\Theta \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \right)} = \frac{3 \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha}}{w \left(\frac{T}{\Theta} - 3 \frac{\partial \text{La}(\alpha)}{\partial \alpha} \right)}$$

При $T \ll \Theta$ или малых магнитных полях $\alpha \rightarrow \infty$, $\text{La}'(\alpha) \rightarrow 0$ (рис. 16), а поскольку знаменатель конечен, то восприимчивость имеет малое значение. Это значит лишь то, что внешнее магнитное поле невелико по сравнению с молекулярным. Поэтому для измерения восприимчивости необходимо использовать сильные магнитные поля. В этом смысле

восприимчивость при $T \ll \Theta$ называют восприимчивостью в сильных магнитных полях. Если температура приближается к точке Кюри, то $\text{La}'(\alpha) \rightarrow 1/3$, а знаменатель стремится к нулю, и, следовательно, $\chi \rightarrow \infty$.

При $T > \Theta$ и при наличии поля точка P все время находится вблизи начала координат и поэтому $\text{La}'(\alpha) \approx 1/3$, а

$$\chi = \frac{\Theta}{w(T - \Theta)} = \frac{nM_a^2 \mu_0}{3k_B(T - \Theta)} \chi \left(\frac{100\text{G}}{B_s}, \xi \right)$$

Таким образом, магнитная восприимчивость обратно пропорциональна отклонению от точки Кюри. Эта зависимость носит название закона

$$\chi_w(H_wMs, x) := \frac{3 \cdot dLadx \left[\frac{3}{x} \cdot (M_Ms(H_wMs, x) + H_wMs) \right]}{w \cdot \left[x - 3 \cdot dLadx \left[\frac{3}{x} \cdot (M_Ms(H_wMs, x) + H_wMs) \right] \right]}$$

$$dxi := 0.01 \quad xi := 1 - dxi, 1 - dxi + \frac{dxi}{1000} .. 1 + dxi$$

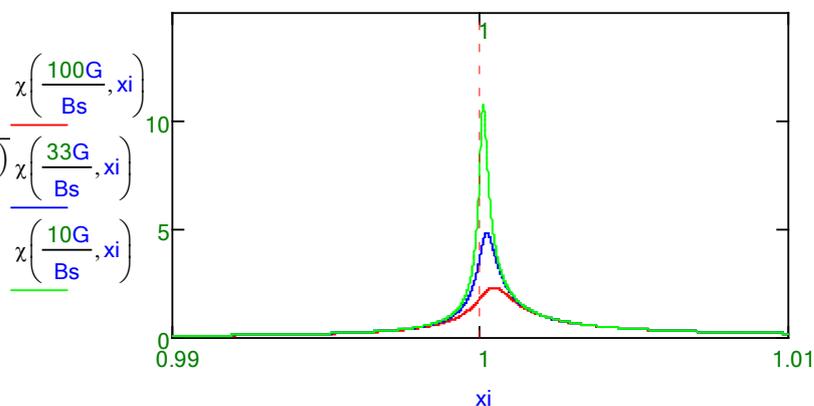


Рис. 16. Зависимость $\chi(T/\Theta)$ для железа при значениях внешнего магнитного поля $B = 100, 33$ и 10 Гс.

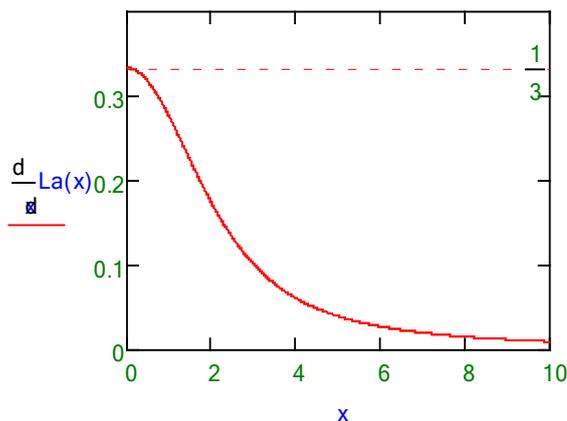


Рис. 15. Производная функции Ланжевена.

Кюри-Вейсса.

$$\frac{d}{dx} \text{La}(x) \rightarrow \frac{1}{x^2} - \coth(x)^2 + 1$$

Построим точную зависимость $\chi(T/\Theta)$ при различных значениях внешнего магнитного, опять же на примере железа (рис. 15).

При учете пространственного квантования в формуле для χ член M_a надо заменить на эффективный магнитный момент $g[J(J+1)]^{1/2} \mu_B$.

Энергия ферромагнетика

Обменная энергия приводит к существованию спонтанной намагниченности. Но из этого вовсе не следует, что в ферромагнетике должна существовать остаточная макроскопическая намагниченность. Более того, почему-то ферромагнетик будучи намагничен, со временем размагничивается и остаточная намагниченность равна нулю. Дело в том, что энергия ферромагнитной частицы складывается из различных источников. Причем положение магнитного момента в пространстве определяет анизотропная часть общей энергии частицы.

В общем случае, зависящая от ориентации намагниченности, свободная энергия единицы объема кристалла может быть представлена в виде суммы $F_a = F_{обм} + F_0 + F_\phi + F_{кр} + F_{упр} + F_{дом}$, в которой

$F_{обм}$ – обменная энергия, связанная с пространственной неоднородностью намагниченности,

F_0 – энергия взаимодействия с внешним магнитным полем, которая зависит от угла между намагниченностью и полем,

F_ϕ – энергия размагничивающего поля, связанного с анизотропией формы образца,

$F_{кр}$ – энергия магнитной кристаллографической анизотропии, зависящей от углов между намагниченностью и главными осями кристалла,

$F_{упр}$ – магнитно-упругая энергия, являющаяся функцией направления намагниченности и механических напряжений,

$F_{дом}$ – энергия междоменных граничных слоев.

Вклад различных взаимодействий, определяющих внутреннее локальное магнитное поле, может различаться в зависимости от свойств исследуемого вещества и условий эксперимента.

С одной стороны разница в энергии, связанная с изменением направления намагниченности, или другими словами энергия анизотропии является по сравнению с полной энергией кристалла достаточно малой величиной $\sim 10^{-5}$ эВ/атом. Для сравнения величина обменной энергии, например, составляет $\sim 10^1$ эВ/атом, а энергия связи $\sim 1 \div 10$ эВ/атом. Однако именно энергия анизотропии определяет важнейшие микроскопические характеристики магнетика: существование остаточной намагниченности, направление магнитного момента в пространстве, коэрцитивную силу доменную структуру и многое другое.

Рассмотрим детальнее основные слагаемые свободной энергии магнитного кристалла.

Энергия анизотропии формы

Источником энергии анизотропии, которая связана с анизотропией формы образца F_{ϕ} , является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие. Для единицы объема однородно намагниченного эллипсоидального образца эту часть энергии анизотропии можно представить в следующем виде (главные оси образца совпадают с координатными осями):

$$F_{form} = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \mu_0 \mathbf{H}_M = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \hat{\mathbf{N}} \mathbf{M} = \frac{\mu_0}{2} (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2),$$

где M_x, M_y, M_z – компоненты вектора намагниченности насыщения магнетика N_x, N_y, N_z – размагничивающие факторы формы, связанные соотношением $N_x + N_y + N_z = 1$ (4π СГС). В отсутствие внешнего магнитного поля минимум свободной энергии имеет место в направлении длинной оси эллипсоида, где размагничивающее поле минимально. Только для сферы анизотропия формы отсутствует и справедлива формула $B = \mu_0(H + M)$ ($B = H + 4\pi M$ СГС).

Размагничивающие факторы для эллипсоида (a, b, c – полуоси эллипсоида) рассчитываются по следующим формулам:

$$a := 3 \quad b := 2 \quad c := 1$$

$$N_a(a, b, c) := 2\pi \cdot a \cdot b \cdot c \int_0^{\infty} \frac{1}{(a^2 + t) \cdot \sqrt{(a^2 + t) \cdot (b^2 + t) \cdot (c^2 + t)}} dt \quad N_a(a, b, c) = 1.964$$

$$N_b(a, b, c) := 2\pi \cdot a \cdot b \cdot c \int_0^{\infty} \frac{1}{(b^2 + t) \cdot \sqrt{(a^2 + t) \cdot (b^2 + t) \cdot (c^2 + t)}} dt \quad N_b(a, b, c) = 3.357$$

$$N_c(a, b, c) := 2\pi \cdot a \cdot b \cdot c \int_0^{\infty} \frac{1}{(c^2 + t) \cdot \sqrt{(a^2 + t) \cdot (b^2 + t) \cdot (c^2 + t)}} dt \quad N_c(a, b, c) = 7.245$$

$$N_a(a, b, c) + N_b(a, b, c) + N_c(a, b, c) = 14\pi$$

В случае вытянутого ($a > b = c$) и сплюсненного ($a = b > c$) эллипсоидов можно получить алгебраические выражения для этих интегралов ($m = a/c$):

Из этих зависимостей видно, что, как и следовало ожидать, для шара $N_a = N_b = N_c = 4\pi/3$. Для бесконечного цилиндра вдоль его оси $N_a = 0$, а в поперечных направлениях $N_b = N_c = 2\pi$. Для пластины в направлениях параллельных ее плоскости $N_a = N_b = 4\pi/3$, а в нормальном $N_c = 4\pi$.

Размагничивающие факторы для вытянутого (prolate) эллипсоида: $a > b = c$

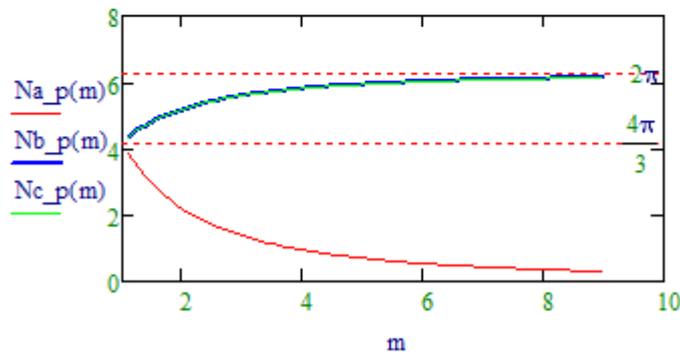
$$Na_p(m) := \frac{1}{m^2 - 1} \left(\frac{m}{2\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \ln \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 1}}{m - \sqrt{m^2 - 1}} \right) - 1 \right) \cdot 4 \cdot \pi$$

$$Nb_p(m) := \frac{m}{2(m^2 - 1)} \left(m - \frac{1}{2\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \ln \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 1}}{m - \sqrt{m^2 - 1}} \right) \right) \cdot 4 \cdot \pi$$

$$Nc_p(m) := Nb_p(m)$$

$$Na_p(m) + Nb_p(m) + Nc_p(m) = 1 \cdot 4\pi$$

$$m := 1, 1.1 \dots 9$$



Размагничивающие факторы для сплюсненного (oblate) эллипсоида: $a = b > c$

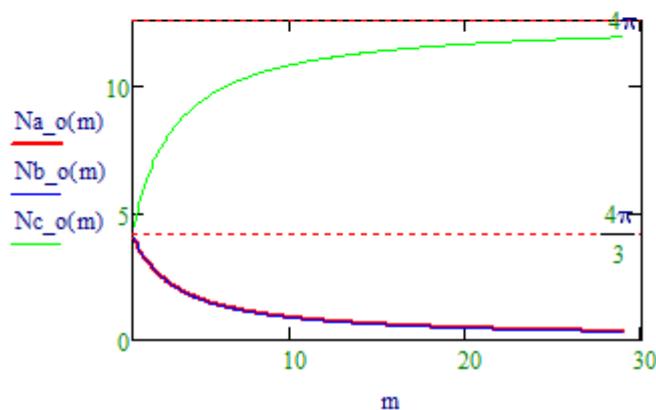
$$Na_o(m) := \frac{1}{2 \cdot (m^2 - 1)} \left(\frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \operatorname{asin} \left(\frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} \right) - 1 \right) \cdot 4 \cdot \pi$$

$$Nb_o(m) := Na_o(m)$$

$$Nc_o(m) := \frac{m^2}{m^2 - 1} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{m^2 - 1}} \cdot \operatorname{asin} \left(\frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} \right) \right) \cdot 4 \cdot \pi$$

$$Na_o(m) + Nb_o(m) + Nc_o(m) = 1 \cdot 4\pi$$

$$m := 1, 1.1 \dots 29$$



Источники кристаллографической магнитной анизотропии.

Как уже отмечалось, причиной магнитного упорядочения является зависящее от спинов электростатическое взаимодействие электронов, которое может трактоваться как сильное обменное взаимодействие их спиновых

моментов. Однако в чистом виде обменное взаимодействие $\mathcal{H}_{exch} = \sum_{i \neq j} \mathbf{J}_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) = \sum_{i \neq j} \mathbf{J}_{ij} (\mathbf{S}_i^x \cdot \mathbf{S}_j^x + \mathbf{S}_i^y \cdot \mathbf{S}_j^y + \mathbf{S}_i^z \cdot \mathbf{S}_j^z)$, не дает вклада в энергию анизотропии, поскольку скалярное произведение векторов спинов не зависит от направления относительно кристаллической решетки.

Причиной же магнитной кристаллографической анизотропии являются значительно более слабые – магнитные (или, как их иногда называют, релятивистские) взаимодействия спиновых и орбитальных моментов электронов, участвующих в магнитном упорядочении. С микроскопической точки зрения существует два основных источника магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнетиков:

(а) магнитное диполь-дипольное взаимодействие между спинами:

$$\mathcal{H}_{dd} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_{ij}^3} \left[(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \frac{3}{R_{ij}^2} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{R}_{ij}) \right]$$

Энергия такого взаимодействия какого-либо спина со всеми остальными может быть разбита на две суммы: по спинам, которые находятся вне малой сферы, окружающей данный спин и по спинам, которые находятся внутри нее. Первая сумма дает обычную энергию размагничивающего поля F_ϕ , которую мы рассмотрели выше. Вторая же существенно зависит от структуры кристалла и углов между его осями и направлениями спинов ионов. Это может, в принципе, явиться источником магнитной кристаллографической анизотропии. Однако в случае ферромагнетиков диполь-дипольное взаимодействие обычно не вносит заметного вклада в анизотропию.

(б) спин-орбитальное взаимодействие (анизотропное обменное взаимодействие):

$$\mathcal{H}_{ls} = -\lambda (\mathbf{L}_j \cdot \mathbf{S}_i).$$

Спин-орбитальная связь приводит к тому, что обменное взаимодействие начинает зависеть от углов между направлением намагниченности M , т. е. направлением спинов, и осями кристаллической решетки. Поясним это следующим образом. В силу спин-орбитальной связи поворот спинов относительно решетки приводит к некоторому изменению электронных оболочек ионов, которые имеют анизотропию орбитальной (зарядовой) плотности в кристаллической решетке (рис. 17). Следовательно, должно измениться и обменное взаимодействие, являющееся по своей природе электростатическим взаимодействием электронных оболочек. Таким образом, энергия обменного взаимодействия при наличии спин-орбитальной связи зависит от ориентации спинов относительно линий, соединяющих точки их расположения, т. е. относительно кристаллической решетки. Это справедливо как для прямого обмена (который играет, видимо, определенную роль в металлах), так и для косвенного обмена

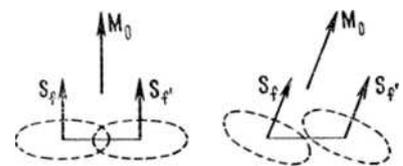


Рис. 17. Схема, иллюстрирующая механизм анизотропного обмена

через отрицательные ионы, – играющего главную роль в ионных кристаллах. Подчеркнем, что механизм анизотропного обмена существенно связан со спин-орбитальным взаимодействием. Он не может иметь места в тех случаях, когда ионы, как например, ионы Fe^{3+} или Mn^{2+} , не обладают орбитальным моментом.

Оба взаимодействия, так или иначе, связывают спины с решеткой кристалла, приводя при различной ориентации магнитного момента относительно осей кристалла к различной величине энергии анизотропии и к появлению, так называемых выделенных направлений легкого и трудного намагничивания. Вклад в свободную энергию, связанный с кристаллографической анизотропией обозначается $F_{кр}$.

Существует корреляция между энергией кристаллографической анизотропии $F_{кр}$ и орбитальным магнитным моментом, которую кратко можно сформулировать следующим образом:

(а) ось легкого намагничивания параллельна максимальному орбитальному моменту;

(б) величина энергии кристаллографической анизотропии связана с разницей орбитального момента параллельного и перпендикулярного легкой оси намагничивания;

(с) анизотропия орбитального момента растёт при уменьшении симметрии кристалла.

Перечисленные тезисы были сформулированы на основе прецизионных магнитометрических измерений анизотропии полного магнитного момента $3d$ элементов. Действительно оказалось, что анизотропия полного магнитного момента коррелирует со значением энергии кристаллографической магнитной анизотропии. Причем обе эти величины для низкосимметричного Co с гексагональной решеткой больше, чем для Ni и Fe , которые имеют соответственно гранецентрированную и объёмно-центрированную кубические кристаллические решетки.

Энергия кристаллографической магнитной анизотропии

Энергия кристаллографической магнитной анизотропии $F_{кр}$ может быть представлена в виде степенного ряда по направляющим косинусам вектора намагниченности по отношению к главным осям кристалла. Так, например, для кристаллов кубической симметрии: $F_{кр} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots$, где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – направляющие косинусы M относительно осей кристалла, K_1 и K_2 – первая и вторая константы анизотропии, K_0 – зависящая от нормировки энергии “нулевая” константа анизотропии, имеющая смысл энергии монокристалла, намагниченного до насыщения вдоль оси легкого намагничивания; для кристаллов одноосной симметрии: $F_{кр} = K_0 + K_1\beta^2 + K_2\beta^4 + \dots$, где β – синус угла между намагниченностью и осью симметрии. В направлениях легкого и трудного намагничивания $F_{кр}$ имеет экстремальные значения по их определению. Константы анизотропии очень малы вблизи температуры Кюри, но быстро возрастают с уменьшением температуры. Значения первой константы анизотропии в различных ферромагнетиках колеблются в пределах $10^3 - 10^6$ эрг/см³ и в большинстве случаев существенно превышают значения второй и последующих констант анизотропии.

Составляющие внутреннего эффективного поля, обусловленные магнитной кристаллографической анизотропией, наиболее существенны при исследовании монокристаллических образцов. В большинстве случаев эффективное поле анизотропии при комнатных температурах составляет не более $\sim 10^2$ Гс, однако в некоторых веществах: кобальт, ферроксдюр (гескоферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) оно на 1-2 порядка больше. Из экспериментально наблюдаемых угловых вариаций резонансного поля или магнитного момента в заданной кристаллографической плоскости высокой симметрии можно определить константы кристаллографической анизотропии.

Будучи чрезвычайно чувствительными к атомной структуре и химическому составу, константы анизотропии, определенные из статических и резонансных измерений, проведенных на различных образцах, иногда не совпадают по величине и даже по знаку. Это часто обусловлено различием в упругих напряжениях, возникающих в образце. Дело в том, что в силу магнитоупругого эффекта ориентация самопроизвольной намагниченности в ферромагнитном кристалле существенно зависит от величины и ориентации внешних и внутренних упругих напряжений.

Магнитострикция

При намагничивании тела происходит изменение его размеров, возникают упругие напряжения. Это явление называется *магнитострикцией* (эффект Джоуля). Например, Ni при намагничивании сжимается в направлении намагничивания и удлиняется в поперечном направлении. Относительное изменение размеров $\Delta x/x \sim 10^{-5}$. Железо в слабых магнитных полях удлиняется в направлении намагничивания. В сильных полях и Fe, и Co, и Ni сжимаются (рис. 18). Величина относительной деформации при намагничивании зависит и от направления по отношению к кристаллографическим осям ферромагнетика. Не остается в целом постоянным и объем при намагничивании. Например, железо во всех магнитных полях несколько увеличивает объем.

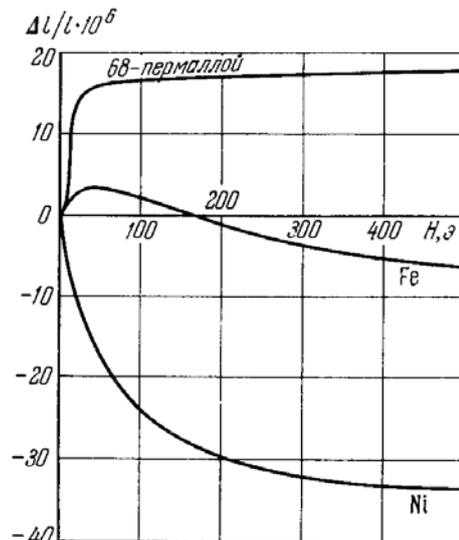


Рис. 18. Кривые линейной магнитострикции поликристаллических образцов 68-пермаллоя, Fe и Ni.

Магнитострикция является четным эффектом и нечувствительна к перемене знака намагниченности, т. е. к изменению ее направления на 180° . Если ферромагнитный образец намагничивается в переменном поле, то его размеры меняются с частотой, равной удвоенной частоте поля.

Явление магнитострикции получило широкое применение при создании мощных источников ультразвука в диапазоне 10 – 100 кГц.

В парамагнетиках и диамагнетиках магнитострикция очень мала. Она является непосредственным результатом проявления основных типов

взаимодействия в ферромагнитных телах – обменного взаимодействия и магнитного взаимодействия. В соответствии с этим возможны два вида различных по природе магнитострикционных деформаций кристалла – за счет изменения магнитных сил и за счет изменения обменных сил.

При намагничивании, когда происходят смещение стенок Блоха и вращение магнитных моментов доменов, изменяется энергетическое состояние решетки, а, следовательно, изменяются равновесные расстояния между атомами. Атомы смещаются, происходит деформация решетки – магнитострикция. Магнитострикция этого типа носит анизотропный характер и проявляется в основном в изменении формы кристалла почти без изменения его объема.

Магнитострикция, обусловленная обменными силами, обычно наблюдается в области насыщения, в области так называемого парапроцесса. Этот вид магнитострикции изотропен и проявляется в изменении объема кристалла.

Для описания магнитоупругой части энергии ферромагнитной частицы используется общий подход, который заключается в ведении некоторой тензорной величины a_{ij} которая линейно связывает радиус вектор \mathbf{r} с его изменением $\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} = \hat{a}\mathbf{r}$. Тензор \hat{a} является функцией направления намагниченности домена $\mathbf{s} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$ в системе координат главных осей монокристалла и имеет вид:

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} a_0 + a_1 s_1^2 & a_2 s_1 s_2 & a_2 s_1 s_3 \\ a_2 s_2 s_1 & a_0 + a_1 s_2^2 & a_2 s_2 s_3 \\ a_2 s_3 s_1 & a_2 s_3 s_2 & a_0 + a_1 s_3^2 \end{pmatrix}.$$

Рассмотрим ферромагнитный монокристалл с кубической решеткой круглой формы $|\mathbf{r}| = 1$. Так как ферромагнитный кристалл анизотропен, вектор \mathbf{r}' в общем случае не совпадает по направлению с вектором \mathbf{r} .

Относительное удлинение $\lambda = (|\mathbf{r}'| - |\mathbf{r}|)/|\mathbf{r}|$ (магнитострикция ферромагнитного кристалла в направлении \mathbf{r}) такого шара равна

$$\begin{aligned} \lambda &\equiv |\mathbf{r}'| - |\mathbf{r}| = \sqrt{(r_1 + u_1)^2 + (r_2 + u_2)^2 + (r_3 + u_3)^2} - \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2} \cong_{(u \ll r)} \\ &\cong \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + 2r_1 u_1 + 2r_2 u_2 + 2r_3 u_3} - 1 = \\ &= \sqrt{1 + 2(r_1 u_1 + r_2 u_2 + r_3 u_3)} - 1 \cong r_1 u_1 + r_2 u_2 + r_3 u_3 = \mathbf{r}\mathbf{u} = \mathbf{r}\hat{a}\mathbf{r} = \\ &= a_0 + a_1 (s_1^2 r_1^2 + s_2^2 r_2^2 + s_3^2 r_3^2) + 2a_2 (s_1 s_2 r_1 r_2 + s_2 s_3 r_2 r_3 + s_3 s_1 r_3 r_1) \end{aligned}$$

При этом т.к. $|\mathbf{r}| = 1$, то $|\mathbf{r}'| = 1 + \lambda$.

Рассмотрим, например, случай, когда кристалл намагничен вдоль одной из тетрагональных осей, например $[100]$ ($s_1 = 1, s_2 = s_3 = 0$). Тогда, $|\mathbf{r}'| = 1 + a_0 + a_1 r_1^2 = 1 + a_0 + a_1 \cos^2 \psi$, где ψ – угол между \mathbf{r} и направлением $[100]$ и $|\mathbf{r}'|_{\max} - |\mathbf{r}'|_{\min} = a_1$.

Таким образом, параметр анизотропии a_1 равен разности между большой и малой осями эллипсоида, в который превращается сферический кристалл после его намагничивания вдоль тетрагональной оси. При намагничивании вдоль этого

направления величина второй константы анизотропии a_2 на форме кристалла не сказывается.

Рассмотрим случай, когда вектор намагничивания кристалла направлен вдоль тригональной оси [111] (диагонали кубической решетки). Т.е. $s_1 = s_2 = s_3 = 3^{-1/2}$. Имеем $|\mathbf{r}'| = 1 + a_0 + a_1/3 + \frac{2}{3}a_2(r_1r_2 + r_2r_3 + r_3r_1)$. Легко показать, что $|\mathbf{r}'|_{\max} = 1 + a_0 + a_1/3 + \frac{2}{3}a_2$, при $r_1 = r_2 = r_3 = 3^{-1/2}$ и $|\mathbf{r}'|_{\min} = 1 + a_0 + a_1/3 - \frac{2}{3}a_2$, при $r_1 = -r_2 = 2^{-1/2}$, $r_3 = 0$. Тогда $|\mathbf{r}'|_{\max} - |\mathbf{r}'|_{\min} = a_2$.

Мы видим, таким образом, что параметр анизотропии a_2 равен разности между большой и малой осью эллипсоида, в который превращается сферический кристалл после намагничивания вдоль тригональной оси.

Энергия магнитоупругого взаимодействия

Таким образом, параметры a_1 и a_2 можно определить экспериментально (параметр a_0 играет роль аддитивной постоянной и не влияет на изменение различных физически измеряемых характеристик при намагничении тела). Зная зависимость $\lambda(\mathbf{s}, \mathbf{r})$ можно определить $F_{упр}$, которая в простейшем случае изотропности модуля Юнга E и продольном эффекте магнитострикции ($\mathbf{s} \parallel \mathbf{r}$ или $s_i = r_i$) равна $F_{упр} = E\lambda^2/2$, где

$$\begin{aligned} \lambda &= a_0 + a_1(s_1^4 + s_2^4 + s_3^4) + 2a_2(s_1^2s_2^2 + s_2^2s_3^2 + s_3^2s_1^2) = \\ &= a_0 + a_1\left(1 - 2(s_1^2s_2^2 + s_2^2s_3^2 + s_3^2s_1^2)\right) + 2a_2(s_1^2s_2^2 + s_2^2s_3^2 + s_3^2s_1^2) = , \\ &= a_0 + a_1 + 2(a_2 - a_1)(s_1^2s_2^2 + s_2^2s_3^2 + s_3^2s_1^2) \end{aligned}$$

$$\text{т.к. } 1 = (s_1^2 + s_2^2 + s_3^2)^2 = (s_1^4 + s_2^4 + s_3^4) + 2(s_1^2s_2^2 + s_2^2s_3^2 + s_3^2s_1^2).$$

Термострикция

Следствием существования магнитострикции является термострикция – магнитострикционная деформация ферро и антиферромагнитных тел при нагревании их в отсутствие магнитного поля. Изменение температуры приводит к изменению намагниченности ферромагнетика, а изменение намагниченности – к изменению их размеров. Например, при остывании сферический парамагнетик может стать эллипсоидом вращения после перехода через точку Кюри.

Температурный коэффициент расширения (ТКР) ферромагнетика может быть представлен суммой двух коэффициентов. Один – α_1 – обусловлен ангармоничностью колебаний атомов, он всегда положителен. Другой – α_2 – связан с термострикцией. Он может быть и положительным и отрицательным. Результирующий ТКР ($\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$) может иметь разные величины и знак. Из ферромагнитных материалов, имеющих отрицательные термострикционные коэффициенты интересно отметить т.н. инварные сплавы, широко используемые в промышленности. Это, прежде всего, ковар (29% Ni + 17% Co + 54% Fe) $\alpha = 4.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ и инвар (36% Ni + 64% Fe) $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Для сравнения: $\alpha_{\text{сталь}} = 12 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{\text{пирекс}} = 4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha_{\text{кварц}} = 0.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Одним из основных их технических применений являются оптические столы и эталоны, переходы стекло – сталь.

Магнитоупругий эффект

Наблюдается и обратный эффект – магнитоупругий (или эффект Виллари): при изменении размеров ферромагнетика под действием внешних сил изменяется его магнитное состояние. В пермаллое одностороннее растяжение увеличивает проницаемость в слабых полях и приводит к более быстрому достижению магнитного насыщения, чем в нерастянутом образце. В Ni такое растяжение производит обратное действие. В Fe растяжение увеличивает проницаемость в слабых полях и уменьшает ее в более сильных.

Намагничивание ферромагнетика

Если описывать ферромагнетик чисто феноменологически, то можно сказать, что отличительной особенностью поведения ферромагнетиков во внешних магнитных полях H является специфический вид их кривой намагничивания $M(H)$ (рис.), который одним из первых в 1870 г. детально изучал Столетов. Для выяснения физической природы магнитных свойств этих веществ необходимо, прежде всего, проанализировать вид кривой намагничивания и ее изменения, возникающие при внешних воздействиях, например, температуры.

Рассмотрим кривую первого намагничивания. Видно, что в отсутствие поля ($H = 0$) отсутствует и намагниченность ($M = 0$), т. е. в этом случае в исходном состоянии образец не обладает результирующей намагниченностью. С увеличением поля намагниченность образца начинает расти сначала медленно, потом очень быстро, и в полях порядка ~ 100 Э наступает насыщение M_s , после достижения которого, намагниченность испытывает лишь слабый и практически линейный рост (парапроцесс). Процесс намагничивания до насыщения принято называть техническим намагничиванием, а соответствующий участок кривой $M(H)$ – технической кривой намагничивания. Коэрцитивная сила – магнитное поле H_c , которое необходимо для полного размагничивания образца. Остаточная намагниченность – это магнитный момент M_R , остающийся после выключения магнитного поля.

Доменная структура

Почему в равновесном состоянии ферромагнетик обладает нулевой результирующей намагниченностью, хотя как мы видели раньше обменная энергия стремится выстроить спины параллельно. Нулевой начальный магнитный момент полностью размагниченного тела связан с тем, что ферромагнетик, начиная с какого-то размера, перестает быть однородно намагниченным, и разбивается на домены. Более того, наиболее быстрый рост намагниченности обычно связан не с поворотом магнитных моментов (т.н. парапроцесс), а с преодолением влияния вторичных факторов, приводящих к термодинамически стабильной (а иногда только метастабильной) доменной структуры.

Физическая природа возникновения доменной структуры обусловлена стремлением ферромагнетика перейти в состояние с минимумом свободной энергии. Обменная энергия стремится сориентировать спины в одну сторону, но если в нулевом магнитном поле возникла отличная от нуля результирующая намагниченность, то в конечном образце на его внешней поверхности

возникают эффективные магнитные заряды q_m , связанные со скачком нормальной составляющей намагниченности ($\text{div}M \neq 0$). Другими словами, вне образца появляется не нулевое магнитное поле, обладающее некоторой энергией. В результате образец стремится «квазиразмагнититься». Обменное взаимодействие – является близкодействующим, а магнитостатическое, которое ему противостоит – далекодействующим. Снизить энергию внешнего магнитного поля можно разбив однородно намагниченную область на домены. Френкель и Дорфман (1930) сделали первую оценку размера доменов: $d \approx (10^{-4} \text{см} \cdot L)^{1/2}$, где L – линейные размеры ферромагнитного образца. В частности, для тел средних размеров ($L \sim 1 \text{ см}$) $d \sim 0.1 \text{ мм}$, т. е. вполне макроскопические размеры. Последнее оправдывает «классический» термодинамический подход к решению задачи об областях самопроизвольной намагниченности. К сожалению, эти оценки были очень грубыми, поскольку не учитывали магнитную анизотропию, которая может играть принципиальную роль в формировании доменной структуры.

Строгую количественную теорию ферромагнитных доменов построили Ландау и Лифшиц с учетом всех слагаемых энергии магнитной анизотропии. В случае однородного одноосного ферромагнитного кристалла (например, кобальт или любой материал, подвергнутый сильным односторонним напряжениям) домены, как правило, должны иметь форму плоскопараллельных слоев с поверхностями, параллельными оси легчайшего намагничивания. Равновесную толщину доменов d можно найти по формуле аналогичной приведенной выше $d \approx (A/Ka)^{1/2} \cdot L^{1/2}$, где $A \sim k_B \Theta$ – энергия обменного взаимодействия, K – энергия магнитной анизотропии, a – постоянная решетки. Для железа оценка d дает значение при $L = 1 \text{ см}$ порядка 0.02 мм . Вблизи поверхности форма доменов становится такой, чтобы уменьшить эффект размагничивания (рис. 19) даже ценой увеличения энергии анизотропии в поверхностных замыкающих областях, которые имеют форму трехгранных призм и где намагниченность направлена перпендикулярно оси легчайшего намагничивания, но параллельно поверхности образца. При плоской, но наклонной к легкой оси поверхности образца форма граничных замыкающих областей несколько усложняется. Таким образом, распределение самопроизвольной намагниченности, отвечающее минимуму свободной энергии, имеет характер распределения с замкнутым магнитным потоком.

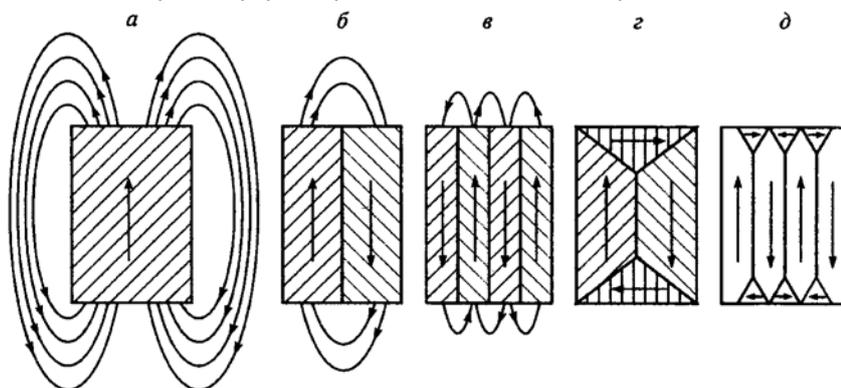


Рис. 19. Схематическое изображение процесса образования доменов в ферромагнетике. "Замыкание" магнитного потока.

Отношение энергии структуры с замкнутым потоком к энергии структуры с разомкнутым потоком в основном определяется отношением константы магнитной анизотропии K к квадрату намагниченности насыщения M_s^2 , поскольку K определяет энергию замыкающих областей, а M_s^2 энергию размагничивающего поля. Например, для Со отношение $K/M_s^2 \sim (4 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3)/(10^3 \text{ Э})^2 \sim 4$, поэтому энергия подобной структуры с замкнутым магнитным потоком больше, чем с разомкнутым. Т.е. выгоднее не полностью замкнуть поток. По мере роста поверхностных замыкающих доменов энергетически выгодным становится их расщепление: могут возникнуть клинообразные замыкающие домены и др.

Доменные стенки

Важным вопросом организации доменной структуры в ферромагнетике является вид пограничного слоя между доменами: доменные стенки или блоховские границы. Рассмотрим подробнее магнитно-одноосный кристалл, т. е. ферромагнетик с одним направлением легкого намагничивания, как, например, кобальт. На границе между плоскими доменами векторы намагниченности изменяют свое направление на 180° от M_s до $-M_s$. Если этот переход совершается в пределах двух соседних атомных плоскостей кристалла, то он, не нарушая условия минимума энергии магнитной анизотропии, приводит к появлению большой положительной энергии обмена. Обменная энергия между двумя соседними спинами равна $F_{exch} = -2A(\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2) = 2AS^2$. Так как у кристалла с постоянной решетки a на один квадратный сантиметр поверхности границы с каждой стороны приходится $1/a^2$ спинов, то общая обменная энергия на единицу площади будет равна $\gamma_{sharp} = -2AS^2(\cos(0)-\cos(\pi))/a^2 = 4AS^2/a^2$. В случае если граница между доменами осуществляется не резким поворотом на 180° соседних спинов, а плавно, то обменная энергия может быть существенно снижена.

Обозначим через ϑ угол между направлением легкого намагничивания и вектором намагниченности M_s в некоторой атомной плоскости переходного слоя на расстоянии x от домена, а через φ – угол между спиновыми моментами соседних атомных слоев. Очевидно, можно записать: $\varphi = a d\vartheta/dx$, где a – постоянная кристаллической решетки. Если угол φ мал, уравнение, выражающее обменную энергию соседних спиновых моментов, можно записать в виде:

$$F_{exch} = -2AS^2 \cos \varphi = -2AS^2 \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right)$$

Обменная энергия на единицу площади γ_{ex} , приходящаяся на один период кристаллической решетки, равна

$$d\gamma_{smooth} = -\frac{2AS^2}{a^2} \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) - \left(\frac{-2AS^2}{a^2}\right) = \frac{AS^2}{a^2} \varphi^2 = \frac{AS^2}{a^2} a^2 \left(\frac{d\vartheta}{dx}\right)^2$$

Если толщина переходного слоя – δ (рис. 20) и полный поворот спиновых моментов в переходном слое от одного домена к другому составляет угол π , то можно произвести замену $d\vartheta/dx = \pi/\delta$. Тогда

$$d\gamma_{smooth} = AS^2 \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^2$$

Число спинов в толще переходного слоя составляет $N = \delta/a$, поэтому обменная энергия, приходящаяся на 1 см^2 переходного слоя, равна

$$\gamma_{smooth} = Nd\gamma_{smooth} = \frac{\delta}{a} AS^2 \left(\frac{\pi}{\delta} \right)^2 = \frac{\pi^2}{a\delta} AS^2$$

Таким образом, энергия переходного слоя при плавном повороте спиновых моментов вдоль его толщины меньше чем при резком повороте в следующее число раз

$$\frac{\gamma_{sharp}}{\gamma_{smooth}} = \frac{4}{a^2} AS^2 \left/ \frac{\pi^2}{a\delta} AS^2 \right. = \frac{4}{\pi^2} \frac{\delta}{a} \gtrsim 1$$

Отсюда видно, что обменная энергия тем меньше, чем больше толщина переходного слоя, в котором осуществляется плавный поворот спинов.

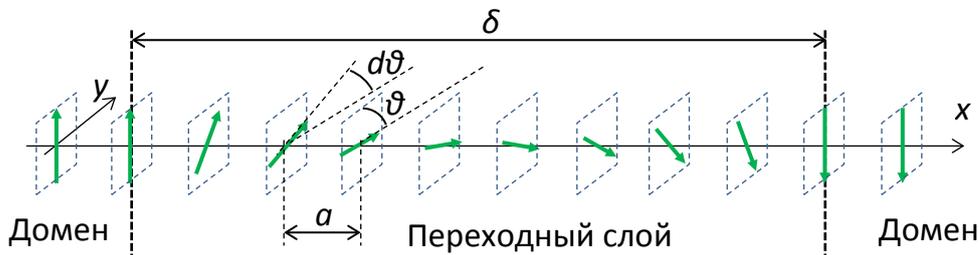


Рис. 20. Схема переходного слоя.

Если резкий поворот на угол π никак не отражается на величине энергии магнитной анизотропии, поскольку в обоих соседних доменах векторы намагничивания направлены вдоль направления лёгкого намагничивания, то при широком переходном слое энергия магнитной анизотропии возрастает за счёт установления магнитных моментов в различных атомных слоях под отличными от нуля углами ϑ к направлению лёгкого намагничивания. Таким образом, поверхностная плотность энергии переходного слоя складывается из обменной энергии, $\gamma_{exch} = \gamma_{smooth}$ и энергии магнитной анизотропии γ_a .

Предположим для простоты, что векторы намагничивания во всём переходном слое перпендикулярны к направлению лёгкого намагничивания. Тогда приходящаяся на единицу площади энергия магнитной анизотропии переходного слоя $\gamma_a^{\max} = K\delta$, где K – константа магнитной анизотропии. Если теперь учесть, что не все магнитные моменты в этом слое перпендикулярны к направлению лёгкого намагничивания, а угол с направлением лёгкого намагничивания плавно меняется от одной границы к другой, тогда реальная поверхностная плотность энергии переходного слоя окажется равной $\gamma_a = \beta K\delta$, где $\beta < 1$. Таким образом, общая поверхностная плотность энергии переходного слоя равна

$$\gamma = \gamma_{exch} + \gamma_a = \frac{A\pi^2 S^2}{a\delta} + \beta K\delta$$

Толщину переходного слоя δ можно найти из условий минимума энергии

$$\frac{\partial \gamma_{exch}}{\partial \delta} = -\frac{A\pi^2 S^2}{a\delta^2} + \beta K = 0 \Rightarrow \delta = \pi S \sqrt{\frac{A}{\beta K a}}$$

Тогда $\gamma = \frac{A\pi^2 S^2}{a\pi S} \sqrt{\frac{\beta K a}{A}} + \beta K_1 \pi S \sqrt{\frac{A}{\beta K a}} = 2\pi S \sqrt{\frac{A\beta K}{a}}$

Интересно произвести приблизительную оценку толщины переходного слоя и его энергии для некоторых ферромагнетиков. Для кобальта $A \sim k_B \Theta / b$, где $\Theta = 1388$ К; $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К; $K = 5 \cdot 10^6$ эрг/см³; $a \sim 3 \cdot 10^{-8}$ см, $b \sim 6$ – число ближайших соседей атома и следовательно толщина междоменной границы $\delta_{Co} \sim 200$ Å, число атомных слоев в ней $N_{Co} = \delta_{Co}/a \sim 50$, а поверхностная плотность полной энергии $\gamma_{Co} \sim 10$ эрг/см². Для железа $\Theta = 1043$ К; $K = 5 \cdot 10^5$ эрг/см³, отсюда $\delta_{Fe} \sim 600$ Å, $N_{Fe} = 250$ и $\gamma_{Fe} \sim 3$ эрг/см².

Поскольку толщина переходного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из константы анизотропии, а последняя при повышении температуры, как правило уменьшается до нуля, толщина переходного слоя при повышении температуры растёт и достигает при температуре Кюри значения $\delta \rightarrow \infty$.

Однодоменные частицы

С какого размера ферромагнетик разбивается на домены? Массивные ферромагнитные образцы, с которыми обычно имеют дело на практике, обычно содержат большое число доменов (Исключением являются замкнутые монокристаллические рамки, в которых размер домена соизмерим с размером образца). Если уменьшать размеры образца, например, дробя его в мелкий порошок, то размеры его частиц постепенно могут стать соизмеримыми с равновесными размерами домена. Основной причиной этого является то, что при уменьшении размеров частицы удельный вес поверхностной энергии граничных слоев между доменами возрастает, и она становится сравнимой или даже большей, чем объемная энергия собственного магнитного поля образца, лишенного структуры областей с замкнутым потоком. Таким образом, в результате дробления материала наступает такой момент, когда весь объем образца занимает один домен, а это означает, что возникает однодоменное состояние, т.е. частица превращается в миниатюрный постоянный магнит. Однодоменная частица определяется как частица, обладающая однородной намагниченностью. Однородная намагниченность – это идеализация. Поскольку даже в предельно малой частице магнитные моменты поверхностных атомов отличаются от свойств объема. Более того, существует понятие поверхностного магнетизма или магнетизма поверхности. На возможность существования однодоменных частиц впервые указал Френкель и Дорфман в 1930-х годах. В настоящее время изучение однодоменных частиц приобрело актуальный интерес в связи с проблемой высококоэрцитивных сплавов [Вонсовский 800].

Условие однородности намагниченности в частице сводится к требованию, чтобы приращение свободной энергии при любом нарушении однородности оказывалось положительным: $\Delta F = \Delta F_{обм} + \Delta F_{аниз} + \Delta F_{форм} + \Delta F_H > 0$. Здесь различные слагаемые соответствуют приращениям обменной энергии, энергии магнитной анизотропии, энергии собственного поля магнитных зарядов частицы

и энергии во внешнем магнитном поле, которые возникают при нарушении однородности намагниченности. Возможны, конечно, и иные способы распределения намагниченности. Например, для частиц в форме вытянутых цилиндров или эллипсоидов вращения, согласно Кондорскому, осуществляется такое распределение намагниченности, при котором слагающая M_z вдоль большой оси образца z остается однородной, а поперечная слагающая вращается в плоскости, перпендикулярной оси z (рис. 21). Расчет критических размеров частицы, при котором она становится абсолютно «однодоменной», заключается в определении компонент вектора намагниченности $M_x(x,y,z)$, $M_y(x,y,z)$, $M_z(x,y,z)$, соответствующих минимуму полной свободной энергии F частицы. Задача определения распределения намагниченности, удовлетворяющего минимуму F , решается при условии постоянства величины самопроизвольной намагниченности M_s , постоянства константы магнитной анизотропии K и параметра обменной энергии A . Если задачу о распределении $\mathbf{M}(x,y,z)$ удастся решить, то следует попытаться также найти критический размер частицы.

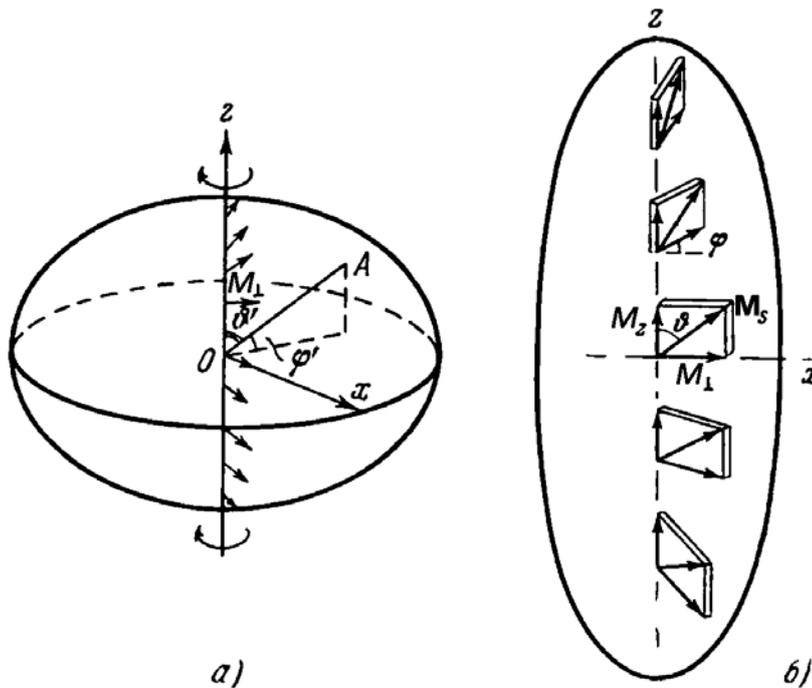


Рис. 21. Один из возможных типов распределения самопроизвольной намагниченности в малой «однодоменной» ферромагнитной частице эллипсоидальной формы. На схеме а) показано вращение компоненты M_{\perp} плоскостях, перпендикулярных оси z . OA – направление легкой оси (ϑ', φ'). На схеме б) то же для вектора \mathbf{M}_s и его компонент M_z и M_{\perp} .

Пусть частица имеет форму эллипсоида с большой полуосью L и малой полуосью R ; пусть ось L совпадает с единственной осью легкого намагничивания (случай одноосного кристалла) и вдоль нее направлено внешнее поле H . Тогда, по Кондорскому, частица будет абсолютно однодоменной, если

$$R < R_c = \frac{3}{M_s} \sqrt{\frac{cA}{a} \frac{1}{N_R - \frac{2K}{M_s^2} - \frac{H}{M_s}}},$$

где N_R – размагничивающий фактор вдоль малой оси частицы, a – параметр решетки, $c = 1/2$; 1, 2 соответственно для ПК (простая кубическая), ОЦК (объемно центрированная кубическая) и ГЦК решетки.

Следует различать случай слабой и сильной анизотропии. Например, в случае сферической частицы Fe ($A \sim 3 \cdot 10^{-14}$ эрг $a \sim 3 \cdot 0.8 \cdot 10^{-8}$ эрг/см, $M_s = 1700$ Э, $N = 4\pi/3$) имеем $R_c \sim 80$ Å. В данном случае критический радиус много меньше характерной толщины междоменных границ $R_c \ll \delta_{Fe} \sim 600$ Å. При большой энергии анизотропии, когда $N_R < 2K/M_s^2$, формула приведенная выше оказывается несправедливой, поскольку подкоренное выражение становится отрицательным. В этом случае появление домена сопряжено с появлением энергии кристаллической анизотропии $F_a = A\gamma_{zp}S = \gamma_{zp}4\pi R^2$ и уменьшением примерно в 2 раза энергии формы $F_f = 1/2 \cdot 1/2 NM_s^2 V$. Для круглой частицы $F_a = \gamma_{zp}4\pi R^2$, $F_f = 1/2 \cdot 1/2 (4\pi/3) M_s^2 (4\pi/3) R^3$. Критический радиус определяется из соотношения $F_a(R_c) = F_f(R_c)$: $R_c = (9/4\pi)\gamma_{zp}/M_s^2$. Данная ситуация реализуется, например, для MnBi, т.к. для этого сплава $K = 12 \cdot 10^6$ эрг/см², $M_s = 600$ Гс и $2K/M_s^2 = 33 \gg 4\pi/3$. Критический радиус круглой частицы из MnBi, меньше которого она является однодоменной составляет $R_c = (9/4\pi)(12 \text{ эрг/см}^2)/(600 \text{ Э})^2 = 2400$ Å, это значение действительно много меньше $\delta_{MnBi} \sim 100$ Å.

Опытное доказательство однородности намагниченности в мелких ферромагнитных частицах появилось в конце 30-х годов. Так, обнаружили однородности намагниченности в аэрозолях Fe₂O₃ и Ni при средних размерах порядка 100 – 200 Å, что хорошо согласуется с теоретическими оценками. В 1950 году Киттелем и др. был проведен весьма наглядный опыт, который показывает, что магнитные свойства мелкодисперсных тонких ферромагнитных порошков определяются свойствами одного домена. Можно рассчитать магнитные поля, требуемые для насыщения ферромагнитного образца, состоящего из суспензии магнитных частиц в твердой немагнитной матрице, когда степень растворения велика и магнитным взаимодействием между частицами можно пренебречь. В случае однодоменных частиц значение поля H_s будет значительно меньше, чем в случае многодоменных частиц. Наблюдения на никелевом порошке с частицами размером порядка 200 ± 50 Å показали, что для однодоменных частиц $H_s = 550 \pm 50$ Э. Теоретическое значение H_s получается из условия $F_{кр.аниз.} \sim F_H$, т.е. $KV \sim M_s HV$, что дает $H_s \sim 2H = K/M_s = 2 \cdot (4 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3)/(510 \text{ Э}) = 160$ Э. Для многодоменного экспериментальное значение $H_s = 2100 \pm 100$ Э. Из условия $F_{форм} \sim F_H$, т.е. $1/2(4\pi/3)M_s^2 V \sim M_s HV$ следует теоретическая оценка $H_s \sim 2H = 4\pi M_s/3 = 2140$ Э.

Процесс намагничивания

Упрощенно процесс намагничивания можно представить следующим образом. В состоянии полного размагничивания ферромагнитный образец состоит из большого числа доменов, каждый из которых намагничен до насыщения, но при этом их векторы намагниченности \mathbf{m} направлены так, что

суммарный магнитный момент образца $\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}_i = 0$, чтобы минимизировать магнитоэлектронную энергию в пространстве. Намагничивание – это переориентация векторов намагниченности доменов в направлении приложенного поля.

Качественно кривую первого намагничивания подразделяют на несколько участков (рис. 22). Участок I – область упругого обратимого смещения доменных границ: здесь $M = \chi_a H$, где χ_a – начальная магнитная восприимчивость. В области Рэлея II имеют место наряду с обратимыми также необратимые процессы смещения, и зависимость $M(H)$ здесь квадратична. Наиболее крутой участок III соответствует максимальной восприимчивости и связан с необратимыми смещениями доменных границ. В области приближения к насыщению IV основную роль играют процессы вращения M_s к направлению намагничивающего поля. Наконец, участок V характеризуется слабым ростом намагниченности и соответствует парапроцессу. При уменьшении магнитного поля из состояния насыщения образца намагниченность будет уменьшаться по другой кривой. Возникает гистерезис. В нулевом магнитном поле сохраняется преимущественная ориентация намагниченности отдельных доменов вдоль ось первоначального намагничивания, которые создают остаточную намагниченность M_R . Нулевая намагниченность будет достигнута только при отрицательном магнитном поле, которое называется коэрцитивной силой H_c .

Наиболее ярким внешним проявлением магнитных свойств ферромагнетика и является, прежде всего, существование магнитного насыщения M_s , достигаемого, как правило, в сравнительно слабых полях. В случае парамагнетиков также существует эффект магнитного насыщения. Однако, исключая область температур, близких к абсолютному нулю, его практически не наблюдают даже в самых сильных полях достижимых на практике. В случае же типичных ферромагнитных тел магнитные поля насыщения даже при комнатной температуре могут не превышать нескольких единиц или десятков эрстед.

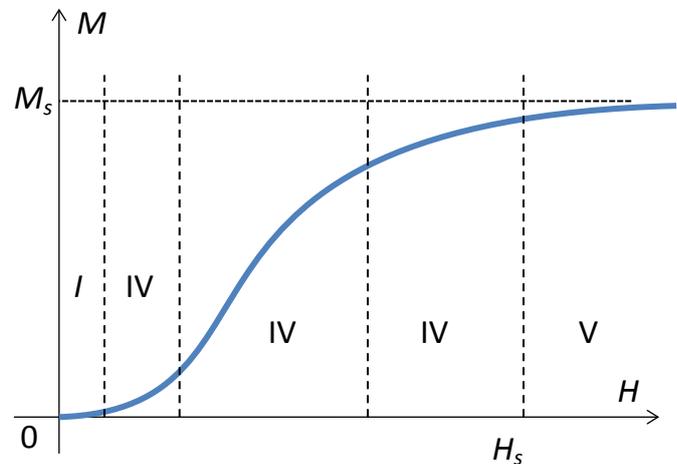


Рис. 22. Зависимость намагниченности ферромагнетика от напряженности магнитного поля.

Наиболее ярким внешним проявлением магнитных свойств ферромагнетика и является, прежде всего, существование магнитного насыщения M_s , достигаемого, как правило, в сравнительно слабых полях. В случае парамагнетиков также существует эффект магнитного насыщения. Однако, исключая область температур, близких к абсолютному нулю, его практически не наблюдают даже в самых сильных полях достижимых на практике. В случае же типичных ферромагнитных тел магнитные поля насыщения даже при комнатной температуре могут не превышать нескольких единиц или десятков эрстед.

Вращение намагниченности доменов

Оценить величину начальной магнитной восприимчивости ферромагнетика за счёт процесса вращения намагниченности можно исходя из следующих соотношений: $\Delta F_{кр.аниз.} \sim \Delta F_H$, т.е. $M_s H \cos(\alpha) \sim K \cos^2(\alpha)$ и, следовательно, $\cos(\alpha) \sim M_s H / K$. Тогда намагниченность домена вдоль направления внешнего магнитного поля $M \sim M_s H \cos(\alpha) \sim M_s^2 H / K$, а значит $\chi_{0,rot} = dM/dH \sim M_s^2 / K$. Для железа $M_s =$

1700 Гс, $K = 4 \cdot 10^5$ эрг/см³, и для никеля $M_s = 500$ Гс, $K = 5 \cdot 10^4$ эрг/см³, получаем примерно одинаковые оценочные значения $\chi_{0,rot} \sim 1.5$.

Смещение доменных стенок

Рассмотрим более подробно начальный участок кривой намагничивания – смещение доменных стенок. До сих пор мы рассматривали доменную структуру идеального кристалла, поэтому мы исходили только из минимума энергий: анизотропии, обменной и магнитной. В действительности же, определяя структуру доменов и расположение границ между ними, следует учитывать также упругую энергию, энергию рассеяния магнитного поля на различных дефектах, микронеоднородности материала и прочее.

Пусть граница доменов лежит в плоскости yOz . Энергию на единицу поверхности переходной области, с учетом возможных флуктуации и дефектов, можно представить как функцию координат $\gamma = f(x)$. На рисунке также изображен градиент энергии граничного слоя вдоль оси x . Если приложить дополнительное внешнее поле dH вдоль оси z , граница сместится на δx , при этом увеличится объем магнитной фазы, совпадающей по направлению с внешним полем, и уменьшится объем антипараллельной фазы. Магнитная энергия в объеме $\Delta V = S\delta x$, благодаря перемагничиванию уменьшится: $\Delta F_{exch} = -2(H+dH)M_s S\delta x$. Эта энергия пойдет на работу перемещения границы доменной стенки

$$\Delta F_{dom} = S\Delta\gamma = S \left(\frac{d\gamma}{dx} \Big|_{x=0} \delta x + \frac{d^2\gamma}{dx^2} \Big|_{x=0} (\delta x)^2 \right) = S \left(\gamma' \delta x + \gamma'' (\delta x)^2 \right).$$

Из условия равновесия $\Delta F_{exch} + \Delta F_{dom} = 0$ получим $\delta x = \frac{2HM_s - \gamma' + 2M_s dH}{\gamma''}$.

Поскольку в равновесии при $dH = 0$ (точка O) $\delta x = 0$, то $\gamma' = 2HM_s$ и тогда $\delta x = 2M_s dH / \gamma''$. Изменение намагниченности доменов составит

$$\Delta M = 2M_s \frac{\delta x}{d_0} = \frac{4HM_s^2}{\gamma'' d_0}, \text{ а начальная восприимчивость } \chi_0 \text{ за счёт процесса}$$

$$\text{смещения равна } \chi_{0,shift} = \frac{4M_s^2}{\gamma'' d_0}.$$

Хотя при наложенном поле новое положение границы и новые размеры доменов соответствуют минимуму энергии (этим определяется величина смещения), сама граница – переходной слой – теперь обладает большим запасом свободной энергии, чем при отсутствии магнитного поля. Если новому минимуму свободной энергии соответствует смещение $\delta x < OA$, после снятия внешнего магнитного поля (приведения его к нулю) граница сместится на старое место – в точку O . Это приводит к восстановлению первоначального магнитного состояния. Обратимое смещение границы может осуществляться до наложения "критического" поля H_{cr} , которое смещает границу на величину OA к месту максимального градиента энергии граничного слоя. Если же внешнее поле станет больше критического, то последует дальнейшее смещение без увеличения поля, на расстояние OC (L), в котором тот же градиент, что и на расстоянии OA от первоначальной границы. Перемещение от A до C , происходящее без увеличения магнитного поля, называется скачком

Баркгаузена. Если после подобного намагничения поле вновь уменьшить до нуля, граница не сможет сама переместиться в первоначальное положение O , а остановится где-то в точке B с минимумом энергии. Соседние домены (фазы) теперь окажутся измененными. Фаза, состоящая из доменов, намагниченных в направлении поля, увеличится за счет фазы, состоящей из доменов, намагниченных антипараллельно. Для каждой пары соседних доменов суммарное изменение намагниченности составит $\Delta M = M_s L/d_1 + M_s L/d_2$, где d_1 и d_2 – первоначальные размеры доменов. Поэтому появится остаточная намагниченность. Этот процесс называется необратимым смещением и является одной из причин гистерезиса.

Чем меньше производная градиента энергии γ'' , тем большее смещение границы произойдет при данном намагничивающем поле. Величина смещения границы определяет намагниченность образца, а, следовательно, и его восприимчивость. В материалах с малым градиентом магнитная восприимчивость $\chi_{0,shift}$ может достигать величин существенно больших, чем $\chi_{0,rot}$.

Все образцы можно разделить на магнитомягкие и магнитомягкие материалы. К магнитомягким относятся ферромагнетики с большой магнитной восприимчивостью и малой коэрцитивной силой. К магнито-жестким относятся ферромагнетики с большой коэрцитивной силой и малой восприимчивостью. Для магнитно-мягких материалов (Fe, Ni, пермаллоевые сплавы) начальная восприимчивость определяется процессами смещения, а у жестких (сплавы Co, MnBi, ферриты Ba, Sr, углеродистая сталь) материалов процессами вращения.

В начальной части кривых намагничения наблюдаются обратимые намагничения, соответствующие описанному обратимому смещению границы. Интервалу полей, при которых происходят скачки Баркгаузена, соответствует в основном крутая часть кривой намагничивания. Эта часть кривой состоит из обратимых и необратимых процессов намагничивания. Соответственно дифференциальная восприимчивость состоит из обратимой и необратимой восприимчивости. Обратимая часть кривой намагничивания хорошо описывается эмпирической формулой Релея: $\chi = \chi_0 + vH$, где χ_0 – начальная восприимчивость, а $v = d\chi/dH = \text{const}$. Она хорошо совпадает с экспериментом и поэтому удобна при практических расчетах.

Скачки Баркгаузена можно даже услышать в следующем эксперименте (рис. 23). При медленном приближении намагничивающего магнита к образцу за этапами обратимого намагничения следуют необратимые смещения границ приводящие к резким увеличениям намагниченности. При этом в намотанной на образец

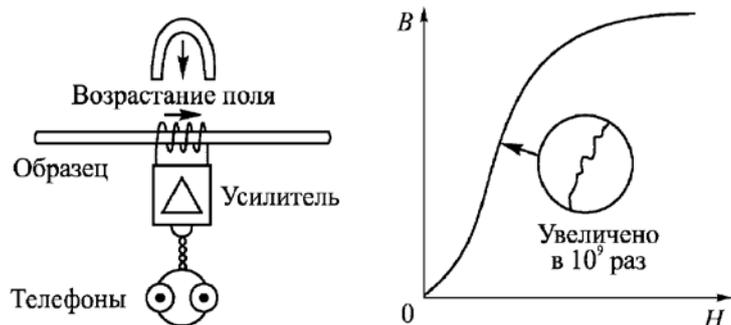


Рис. 23. Скачки Баркгаузена: а) схема наблюдения; б) кривая намагничивания

индукционной катушке возникают скачки э.д.с., которые вызывают слабый треск в наушниках. На конкретный ход этих скачков очень сильно влияет предыстория образца и способ его размагничивания.

Иногда возникает необходимость размагнитить намагниченный образец. Сделать это проще всего двумя способами. Первый заключается в нагреве образца до температуры выше T_c и последующем охлаждении. Часто ферромагнетики размагничивают не охлаждением от точки Кюри, а плавным уменьшением переменного магнитного поля до нуля. При этом, однако, хотя образец ферромагнетика и оказывается полностью размагниченным, в нем отсутствует равномерное распределение векторов намагниченности по всем направлениям легкого намагничивания. Векторы намагниченности в основном расположены в том направлении легкого намагничивания, которое составляет наименьший угол с приложенным размагничивающим полем. Такой образец оказывается частично магнитно-текстурированным, и его кривая намагничивания соответствует особому магнитному состоянию.

Ферромагнетик, который хотя бы раз был намагничен, в дальнейшем уже намагничивается и перемагничивается не по основной кривой намагничивания, а по так называемой петле гистерезиса. Гистерезисные циклы, полные и частичные, совершаются благодаря необратимым процессам намагничивания. Выделяют три основные причины гистерезиса: гистерезис, обусловленный

1. задержкой смещения границ между доменами;
2. Гистерезис, обусловленный задержкой роста зародышей перемагничивания;
3. Гистерезис, обусловленный необратимым процессом вращения.

Возникновение зародыша требует больших затрат на появление отсутствовавших переходных слоев.

При рассмотрении гистерезиса, обусловленного необратимым процессом вращения на примере однодоменной частицы в форме аксиально-симметричного эллипсоида вытянутого вдоль внешнего магнитного поля, можно получить следующее выражение для коэрцитивной силы $H_c = (N_1 - N_2)M_s$. Для сильно вытянутого эллипсоида: $N_1 = 0$, $N_2 = 2\pi$ и $H_c = 2\pi M_s$. В случае железа, кобальта и никеля получаем $H_c = 10700$ Э, 8800 Э, 3150 Э, соответственно. Именно на этом принципе основано создание материалов для создания носителей информации.

Многоподрешеточные магнетики

До сих пор мы рассматривали одноподрешеточные магнетики, т.е. такие магнитные кристаллы, в которых при насыщении все спины магнитных атомов направлены в одну сторону. Однако существует много классов магнитных кристаллов, в которых только магнитные моменты атомов, относящихся к одной подрешетке, параллельны, суммарные же моменты различных подрешеток непараллельны. К одной и той же подрешетке будем относить все магнитные атомы, магнитные моменты которых могут быть совмещены трансляцией на вектор решетки \mathbf{n} . Итак, магнитная подрешетка – система периодически расположенных в пространстве одинаковых магнитных атомов или ионов,

имеющих одинаковые по величине и направлению магнитные моменты. Магнитные подрешетки рассматривают при описании атомной магнитной структуры антиферромагнетиков, ферромагнетиков и др. сложных магнетиков. Трансляционные периоды магнитных подрешеток могут совпадать в периодом магнитных подрешеток, но могут быть и кратны им. В последнем случае магнитная элементарная ячейка не совпадает с периодом кристаллографической структуры. По аналогии с кристаллографической элементарной ячейкой можно ввести магнитную элементарную ячейку, трансляцией которой в трех измерениях можно построить всю магнитную структуру кристалла. Тогда определение магнитной подрешетки может быть следующим. Магнитная подрешетка – это набор тех магнитных моментов, которые совмещаются при трансляции элементарной магнитной ячейки. Число таких магнитных подрешеток не может быть больше, чем число магнитных ионов, составляющих эту ячейку. Для описания макроскопических свойств кристалла вводятся намагниченности отдельных подрешеток M_i (i – номер подрешетки).

Антиферромагнетики

Рассмотрим простейший класс многоподрешеточных ферромагнетиков – антиферромагнетики. Антиферромагнетики – кристаллы, обладающие спонтанным упорядочением магнитных моментов, но имеющие нулевой макроскопический магнитный момент. Магнитную структуру антиферромагнетика в наиболее простых случаях можно представлять себе как суперпозицию двух или более спаренных подрешеток, в каждой из которых магнитные моменты атомов направлены параллельно. При этом магнитные моменты подрешеток направлены антипараллельно. Это может происходить, когда константа I обменного взаимодействия $F_{обм} = -I \sum_{i \neq j} S_i S_j$ отрицательна.

В антиферромагнетиках происходит взаимная компенсация магнитных моментов подрешеток. Из-за такой компенсации спонтанная намагниченность в них не возникает и сильного магнетизма не наблюдается. Сильное обменное взаимодействие между спинами препятствует их ориентации вдоль приложенного внешнего магнитного поля, и потому соответствующая восприимчивость может оказаться даже меньше, чем у обычного парамагнетика. Поэтому антиферромагнетики относятся к слабым магнетикам: их восприимчивость $\chi \sim 10^{-5} - 10^{-6}$. На существование веществ с отрицательным обменным взаимодействием указывал Вейсс в 20-х гг. Позднее Ландау, на примере слоистых структур типа галоидных солей элементов группы железа, создал теорию антиферромагнетизма. Предполагая наличие положительного обменного взаимодействия внутри слоев и отрицательного $S_i S_j$ между слоями, он на основании термодинамического подхода показал, что в этих веществах должно возникать такое магнитноупорядоченное состояние, при котором магнитные моменты ионов внутри каждого слоя устанавливаются параллельно, но антипараллельно в соседних слоях. При такой магнитной структуре вещество не обладает макроскопическим магнитным моментом, но при Θ_N , соответствующей разрушению спонтанного упорядочения должен наблюдаться максимум

восприимчивости, удельной теплоемкости и другие аномалии, соответствующие фазовым переходам второго рода.

Температурная зависимость антиферромагнетика выглядит следующим образом: при повышении температуры упорядочивание спинов постепенно нарушается и полная восприимчивость, в отличие от парамагнетика, даже увеличивается. Выше некоторой температуры упорядочение спинов исчезает и устанавливается полный беспорядок, поэтому при дальнейшем росте температуры, так же как и у парамагнетика, восприимчивость начинает убывать. Таким образом, при определенной температуре восприимчивость проходит через острый максимум, что и является характерным признаком антиферромагнетизма. Эту температуру называют точкой Нееля и обозначают Θ_N .

Прямое подтверждение наличия указанной антиферромагнитной структуры у реального вещества впервые было получено нейтронографией. Благодаря отсутствию заряда у нейтрона и наличию у него магнитного момента его взаимодействие с электроном имеет магнитную природу, причем интенсивность рассеяния нейтронов, обусловленного магнитными взаимодействиями сравнима с интенсивностью их рассеяния на ядрах. При рассеянии монохроматического пучка нейтронов на веществе, обладающем магнитной структурой, кроме дифракционных максимумов, обусловленных когерентным рассеянием на периодической структуре ядер, наблюдаются максимумы, обусловленные периодическим распределением магнитных моментов.

Впервые антиферромагнитную структуру в экспериментах по дифракции нейтронов, обнаружили на Шалл и Сمارт в 1949 г. на MnO . В этом соединении ионы Mn^{2+} образуют гранецентрированную решетку, в которой кислород занимает промежуточные положения – посередине между каждой парой соседних ионов марганца. Если на такой кристалл падает пучок нейтронов, поляризованных в некотором направлении (например, «+»), то он будет рассеиваться на магнитных моментах ионов Mn^{2+} , причем фаза рассеянной волны зависит от направления этих моментов. Интенсивность рассеяния от атомных плоскостей, содержащих положительно ориентированные

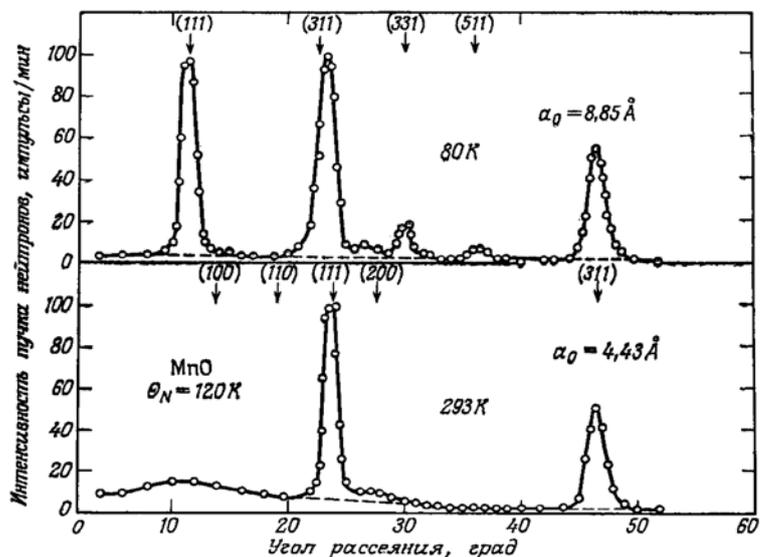


Рис. 24. Нейтронные дифракционные пики, наблюдаемые на порошкообразном образце MnO выше и ниже точки Нееля $\Theta_N = 120 \text{ K}$ [Shull C.G., Smart J.S., Phys. Rev., v.76, p.1256, (1949)]

спинов, будет отличаться от интенсивности рассеяния от плоскостей, содержащих отрицательно ориентированные спины, вследствие чего можно ожидать появления конечной интенсивности дифракционных пиков под теми углами дифракции, под которыми они обычно не наблюдаются. На рисунке 24 представлена картина экспериментально наблюдаемых нейтронных дифракционных пиков в данном соединении при температурах выше и ниже точки Нееля $\Theta_N = 120$ К; как и ожидалось, при $T < \Theta_N$ были обнаружены новые дополнительные пики. Поскольку такие дифракционные пики появляются и в случае образования в сплавах сверхструктуры, их обычно называют сверхструктурными. Спиновая конфигурация, изображенная на рисунке, идентифицирована на основании анализа таких магнитных сверхструктурных пиков.

В рассматриваемой структуре на пути прямого обменного взаимодействия между магнитными ионами лежат немагнитные анионы O^{2-} , поэтому взаимодействие более слабое. Как видно из рисунка, спины ионов Mn^{2+} , находящихся по обе стороны от аниона O^{2-} , направлены противоположно друг другу. Осуществляемый таким образом обмен между соседними магнитными ионами через промежуточный ион O^{2-} носит название косвенного.

Существенным моментом в этой модели является то, что орбита p -электрона в ионе O^{2-} , имеющем электронную конфигурацию $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, вытянута к находящимся по обе стороны от него магнитным ионам M_1 и M_2 , как показано на рисунке. Один из электронов на такой p -орбите имеет возможность при возбуждении перейти на соседний магнитный ион (например M_1) и попасть на его $3d$ -орбиту. При этом необходимо, чтобы расположение спинов в магнитном ионе удовлетворяло правилу Хунда; поэтому, когда число $3d$ -электронов в ионе больше пяти (т. е. больше половины возможного числа для этой орбиты), спин перешедшего электрона должен быть антипараллелен полному спину иона. В то же время спин оставшегося на p -орбите неспаренного электрона в силу принципа Паули будет противоположен спину перешедшего электрона. Оставшийся на орбите электрон вступает в обменное взаимодействие с другим магнитным ионом M_2 и ориентирует его спин в противоположном направлении, в результате чего спины ионов M_1 и M_2 оказываются антипараллельными. Из описанного выше механизма следует, что, когда число электронов в магнитном ионе меньше половины возможного числа для этой орбиты, взаимодействие должно быть положительным и обуславливать параллельную ориентацию моментов M_1 и M_2 . Однако в действительности это не всегда выполняется. Так, возможен механизм при котором два электрона на p -орбите возбуждаются каждым из ионов M_1 и M_2 , и тогда обменная связь между последними обязательно становится отрицательной. (Но если на одном ионе M_1 или M_2 , число электронов больше половины, а на другом меньше, то обменное взаимодействие оказывается положительным.)

В случае указанного механизма обменное взаимодействие наиболее интенсивно при угле связи M_1-O-M_2 , равном 180° . Такое взаимодействие

эффективно также и тогда, когда место O^{2-} занимают другие анионы: S^{2-} , Se^{2-} , Cl^- , Br^- .

Рассмотрим антиферромагнетик в рамках теории молекулярного поля. Допустим, что в кристаллической решетке после установления антиферромагнитного порядка узлы А имеют положительные спины, а узлы В – отрицательные. Можно ожидать, что спины в узлах А обменно связаны не только со спинами в узлах В, но одновременно участвуют в обмене и со спинами других узлов А. Если такое взаимодействие представить в виде молекулярного поля, как и в теории ферромагнетизма Вейсса, то это поле H_{mA} , действующее в узлах решетки А, будет иметь вид $H_{mA} = w_{AA}M_A + w_{AB}M_B$, где $w_{AA} > 0$, $w_{AB} < 0$, M_A , M_B – намагниченности подрешеток. Аналогичное выражение будет справедливо и для молекулярного поля в узлах В: $H_{mB} = w_{BA}M_A + w_{BB}M_B$, причем ввиду эквивалентности узлов А и В $w_{AA} = w_{BB} = w_1 > 0$ и $w_{AB} = w_{BA} = w_2 < 0$. Поскольку намагниченности в для обеих подрешеток равны по величине и противоположны по направлению, то $M_A = -M_B$ и тогда

$$\begin{aligned} B_{mA} &= (w_1 - w_2)\mu_0 M_A \\ B_{mB} &= (w_1 - w_2)\mu_0 M_B \end{aligned}$$

(Условие $w_2 < 0$ означает, что молекулярное поле в узлах подрешетки А усиливается подрешеткой В, т.к. $M_A = -M_B$.)

Проведя рассуждения аналогичные тем, что были проделаны при рассмотрении ферромагнетизма, получим для термодинамически равновесных значений намагниченности при наличии таких молекулярных полей следующие соотношения

$$\text{При } H = 0 \ M_A = -M_B: \quad \begin{aligned} M_A &= \frac{NM_a}{2} \text{La} \left(\frac{M_a \mu_0 (w_1 - w_2) M_A}{k_B T} \right) \\ M_B &= \frac{NM_a}{2} \text{La} \left(\frac{M_a \mu_0 (w_1 - w_2) M_B}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

Намагниченности M_A и M_B зависят от температуры, так же как и собственная намагниченность ферромагнетика, т. е. убывают с ростом T и при некоторой температуре Θ_N обращаются в нуль. Эта температура, называемая точкой Нееля, определяется выражением

$$\Theta_N = \frac{NM_a^2 (w_1 - w_2) \mu_0}{6k_B} \quad (1)$$

Если наложить внешнее магнитное поле, то намагниченности M_A и M_B больше не будут равны друг другу по модулю. Пусть направление поля H совпадает с направлением положительных спинов. Тогда

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{nM_a}{2} \text{La} \left(\frac{M_a \mu_0 (H + w_1 M_A + w_2 M_B)}{k_B T} \right) \\ M_B &= \frac{nM_a}{2} \text{La} \left(\frac{M_a \mu_0 (H + w_2 M_A + w_1 M_B)}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

Дифференцируя обе части уравнений по H , получаем

$$\frac{\partial M_A}{\partial H} = \frac{NM_a}{2} \text{La}'(\alpha) \frac{NM_a \mu_0}{k_B T} \left(1 + w_1 \frac{\partial M_A}{\partial H} + w_2 \frac{\partial M_B}{\partial H} \right)$$

$$\frac{\partial M_B}{\partial H} = \frac{NM_a}{2} \text{La}'(\alpha) \frac{NM_a \mu_0}{k_B T} \left(1 + w_2 \frac{\partial M_A}{\partial H} + w_1 \frac{\partial M_B}{\partial H} \right)$$

Откуда восприимчивость

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} =$$

$$= \frac{NM_a^2 \mu_0}{2k_B T} \text{La}'(\alpha) \left(2 + w_1 \left(\frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) + w_2 \left(\frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} \right) \right) =$$

$$= \frac{NM_a^2 \mu_0}{k_B T} \text{La}'(\alpha) \left(1 + \frac{w_1 + w_2}{2} \chi \right)$$

Итак

$$\chi = \frac{\frac{NM_a^2 \mu_0}{k_B T} \text{La}'(\alpha)}{1 - \frac{NM_a^2 \mu_0}{2k_B T} \text{La}'(\alpha) (w_1 + w_2)} = \frac{3C \text{La}'(\alpha)}{T - 3\text{La}'(\alpha) \Theta_a}, \quad (2)$$

где $C = \frac{NM_a^2 \mu_0}{3k_B}$ и

$$\Theta_a = \frac{NM_a^2 (w_1 + w_2) \mu_0}{6k_B} \quad (3).$$

При температурах выше точки Нееля Θ_N спины ориентированы беспорядочно, поэтому значение функции $\text{La}(\alpha)$ весьма мало, а $\text{La}'(\alpha) \rightarrow \frac{1}{3}$ и выражение для восприимчивости упрощается

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_a} \quad (4)$$

Это выражение по форме полностью аналогично закону Кюри — Вейсса (рис. 26). Следовательно, зависимость $1/\chi$ от T представляет

Табл. 4. Магнитные характеристики типичных антиферромагнетиков

Вещество	Θ_N , К	Θ_a , К
MnO	122	-610
NiO	520	-2000
Cr2O3	307	-1070
FeS	593	-917

собой прямую, пересекающую ось

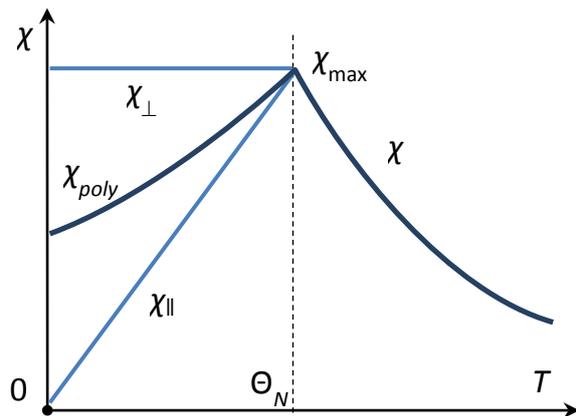


Рис. 26. Зависимости восприимчивостей антиферромагнетика от температуры.

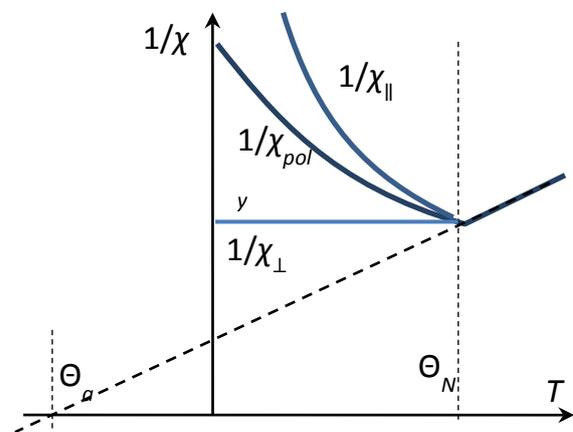


Рис. 26. Зависимости обратных восприимчивостей антиферромагнетика от температуры.

ось температур в точке Θ_a (рис. 26).

Следует обратить внимание на то, что в случае ферромагнетика точка Θ_a и ферромагнитная точка Кюри Θ_f в первом приближении совпадают, а для антиферромагнетика Θ_a значительно отличается от точки Нееля. Поскольку $w_2 < 0$ температура Нееля Θ_N , определяемая формулой (1), положительна, а асимптотическая температура Кюри Θ_a , определяемая формулой (3), находится гораздо ниже Θ_N и, когда взаимодействие w_2 преобладает над w_1 , имеет даже отрицательное значение. Если предположить, что внутривузельные взаимодействия отсутствуют, то $w_1 = 0$, и по абсолютному значению отрицательная температура Θ_a должна равняться Θ_N .

Значения Θ_N и Θ_a для типичных антиферромагнетиков приведены в табл.4.

При температуре Нееля $T = \Theta_N$ выражение (4) дает

$$\chi_{\max} = \frac{C}{\Theta_N - \Theta_a} = -\frac{1}{w_2}$$

С понижением температуры от точки Нееля в каждой из подрешеток возрастает намагниченность, поэтому точка P на рис. 11 понемногу поднимается вдоль кривой (а) от точки O. Следовательно, $La'(\alpha) \rightarrow 0$ в силу чего, как это легко можно себе представить из (2), восприимчивость χ монотонно уменьшается и, наконец, при $T \rightarrow 0$ приближается к нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi_{\parallel} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\frac{d(3CLa'(\alpha))}{dT}}{d(T - 3\Theta_a La'(\alpha))} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{3CLa''(\alpha) \frac{d\alpha}{dT}}{1 - 3\Theta_a La''(\alpha) \frac{d\alpha}{dT}} = \frac{3C \cdot 0}{1 - 3\Theta_a \cdot 0} = 0$$

Этим и объясняется ход кривой χ_{\parallel} на рис. 26. Построив график обратной восприимчивости, мы получим кривую $1/\chi_{\parallel}$ рис. 26.

Когда магнитное поле H приложено перпендикулярно направлению намагниченностей M_A и M_B , восприимчивость не равна нулю даже при $T = 0$. Это связано с тем, что, как показано на рис. 27, намагниченности подрешеток A и B поворачиваются в направлении поля H . Направим ось x вдоль поля H , тогда x - и y -компоненты молекулярного поля для подрешетки A будут иметь вид

$$H_{mA,x} = w_1 M_{A,x} + w_2 M_{B,x}$$

$$H_{mA,y} = w_1 M_{A,y} + w_2 M_{B,y}$$

Поскольку подрешетки A и B симметричны, то

$$M_{B,x} = M_{A,x}, \quad M_{B,y} = -M_{A,y} \text{ и значит}$$

$$H_{mA,x} = (w_1 + w_2) M_{A,x}$$

$$H_{mA,y} = (w_1 - w_2) M_{A,y}$$

Когда внешнее поле H действует в направлении x , намагниченность M_A ориентируется параллельно результирующему полю, представляющему собой сумму внешнего и молекулярного полей, поэтому

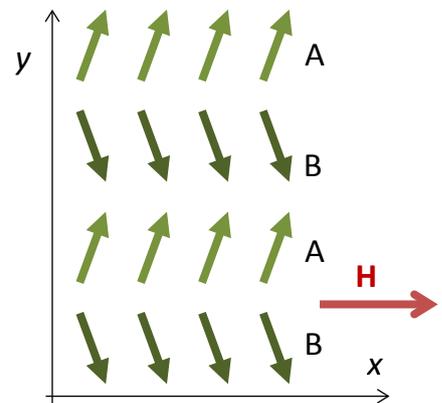


Рис. 27. Поворот спинов при намагничивании антиферромагнетика перпендикулярно спиновой оси.

$$\frac{H_{A,x}}{H_{A,y}} = \frac{H + H_{mA,x}}{H_{mA,y}} = \frac{H + (w_1 + w_2)M_{A,x}}{(w_1 - w_2)M_{A,y}} = \frac{M_{A,x}}{M_{A,y}}$$

Исключая из последнего равенства $M_{A,y}$ получаем

$$H + (w_1 + w_2)M_{A,x} = (w_1 - w_2)M_{A,x}$$

$$M_{A,x} = -\frac{H}{2w_2}$$

Отсюда для восприимчивости χ_{\perp} имеем

$$\chi_{\perp} = \frac{M_x}{H} = \frac{M_{A,x} + M_{B,x}}{H} = -\frac{1}{w_2},$$

что совпадает с выражением для χ_{\max} при температуре Нееля, откуда можно заключить, что значение χ_{\perp} остается постоянным от Θ_N и вплоть до $T \rightarrow 0$ (рис. 26, 26). В поликристаллическом образце содержатся кристаллиты с различной ориентацией, и значение % получается в результате усреднения χ_{\perp} и χ_{\parallel} . Эта восприимчивость изображена на рис. 26, 26 в виде χ_{poly} .

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Выше некоторой температуры (Θ_N) антиферромагнетики ведут себя как обычные парамагнетики. При $T > T_N$ магнитная восприимчивость изменяется с температурой по закону Кюри-Вейса: $\chi = C / (T - \Theta_a)$. Характерной особенностью почти всех антиферромагнетиков является отрицательное значение Θ_a (условная точка Кюри), а также тот факт, что Θ_a обычно больше T_N по абсолютной величине $|\Theta_a|/T_N > 1$.
2. Отличительной особенностью антиферромагнетиков является очень резкая анизотропия магнитной восприимчивости.

Ферримагнетики

В антиферромагнетиках, подрешеточные намагниченности обычно равны по абсолютной величине и противоположны по направлению, вследствие чего они взаимно компенсируются и не могут привести к большой намагниченности. Однако в некоторых магнетиках (табл. 5) магнитные атомы, занимающие узлы А и В решетки, отличаются по виду или по количеству (рис. 28), поэтому, хотя намагниченности в узлах А и В антипараллельны, образуется макроскопическая разностная спонтанная намагниченность. Такое упорядочение моментов, называемое ферримагнитным, впервые теоретически исследовал Неель. В принципе термин ферримагнетик употребляется в более широком смысле – когда есть несколько не эквивалентных подрешеток.

Табл. 5. Некоторые ферримагнитные соединения.

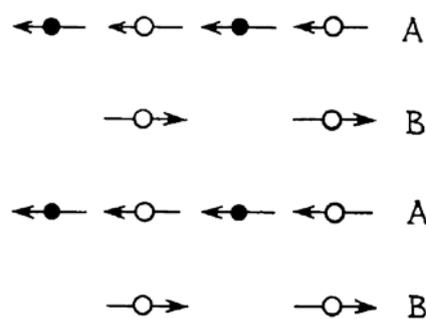


Рис. 28. Ферримагнитная спиновая структура ($2N = 12$, $\lambda = 2/3$, $\nu = 1/3$).

Соединение	T_c , К	Соединение	T_c , К	Соединение	T_c , К
Fe_2O_3	948	CuOFe_2O_3	728	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	560

FeOFe ₂ O ₃	858	MgOFe ₂ O ₃	713	
NiOFe ₂ O ₃	858	MnOFe ₂ O ₃	573	

Для упрощения задачи примем, что в образовании ферримагнитного порядка участвуют $2N$ атомов одного сорта с магнитным моментом M_{at} , причем атомы распределены между узлами А и В в отношении $\lambda:v$ ($\lambda + v = 1$). Считаем, что в каждой группе узлов А и В магнитные моменты атомов строго параллельны, тогда $M_A = 2N\lambda M_{at}$, $M_B = -2NvM_{at}$ и результирующая спонтанная намагниченность будет равна $M = M_A + M_B = 2NM_{at}(\lambda - v)$. При конечных температурах, однако, такое параллельное упорядочение нарушается, а иногда в силу некоторых условий оно не реализуется даже при 0 К. Положим

$$\begin{aligned} M_A &= \lambda M_a & M_a &= 2N \langle M_{at,A} \rangle \\ M_B &= \nu M_b & M_b &= 2N \langle M_{at,B} \rangle \end{aligned},$$

где M_a и M_b средние магнитные моменты в соответствующем узле решетки, умноженные на $2N$.

Будем считать, что молекулярное поле, действующее на магнитный атом в каждом узле, состоит из компоненты, образующейся за счет намагниченности той же самой подрешетки, и компоненты, определяемой намагниченностью другой подрешетки, т. е.

$$\begin{aligned} H_{mA} &= w_{1a}\lambda M_a + w_2\nu M_b = w(\alpha\lambda M_a - \nu M_b) \\ H_{mB} &= w_2\lambda M_a + w_{1b}\nu M_b = w(\beta\nu M_b - \lambda M_a) \end{aligned}$$

Здесь через w обозначена абсолютная величина отрицательного коэффициента молекулярного поля, действующего между обеими подрешетками А и В, а через α и β – коэффициенты молекулярного поля внутри подрешеток, выраженные в единицах w . Используя стандартный статистический подход, можно получить термодинамически равновесные значения намагниченностей подрешеток, на которые действуют данные эффективные молекулярные поля и внешнее магнитное поле H :

$$\begin{aligned} M_a &= 2NM_{at} \text{La} \left(\frac{M_{at}\mu_0 (H + w(\alpha\lambda M_a - \nu M_b))}{k_B T} \right) \\ M_b &= 2NM_{at} \text{La} \left(\frac{M_{at}\mu_0 (H + w(\beta\nu M_b - \lambda M_a))}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

Для парамагнитного состояния выше точки Кюри ($\alpha \rightarrow 0$) $\text{La}'_\alpha(\alpha) \rightarrow \frac{1}{3}$, $\text{La}'_H(0) = \text{La}'_\alpha(\alpha)|_{(\alpha=0)} \cdot \alpha'_H(H)|_{(H=0)}$ имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial M_a}{\partial H} = \frac{2}{3} \frac{NM_{at}\mu_0 M_{at}}{k_B T} \left(1 + w \left(\alpha\lambda \frac{\partial M_a}{\partial H} - \nu \frac{\partial M_b}{\partial H} \right) \right) \\ \frac{\partial M_b}{\partial H} = \frac{2}{3} \frac{NM_{at}\mu_0 M_{at}}{k_B T} \left(1 + w \left(\beta\nu \frac{\partial M_b}{\partial H} - \lambda \frac{\partial M_a}{\partial H} \right) \right) \end{cases} \quad (5)$$

Решая эти уравнения относительно $\partial M_a/\partial H$ и $\partial M_b/\partial H$, получаем

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_A}{\partial H} + \frac{\partial M_B}{\partial H} = \lambda \frac{\partial M_a}{\partial H} + \nu \frac{\partial M_b}{\partial H} =$$

$$= C \frac{T - Cw\lambda\nu(\alpha + \beta + 2)}{T^2 - Cw(\alpha\lambda + \beta\nu)T + C^2w^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1)},$$

где $C = \frac{2N\mu_0 M_{at}^2}{3k_B}$. Это выражения можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \Theta}, \quad (6)$$

где

$$\frac{1}{\chi_0} = w(2\lambda\nu - \lambda^2\alpha - \nu^2\beta)$$

$$\sigma = Cw^2\lambda\nu(\lambda(\alpha + 1) - \nu(\beta + 1))^2$$

$$\Theta = Cw\lambda\nu(\alpha + \beta + 2)$$

Если представить $1/\chi(T)$ графически, прежде всего очевидно, что при $T \rightarrow \infty$ третий член уменьшается настолько, что его можно опустить и мы получаем кривую приближающуюся к асимптоте, тангенс угла наклона которой равен $1/C$ и которая пересекает ось ординат в точке $1/\chi_0$ (рис. 29). С другой стороны, при постепенном понижении T из области высоких температур и приближении ее к Θ все более возрастает абсолютное значение третьего члена, кривая $1/\chi(T)$ отклоняется от асимптоты и в конце концов при некоторой температуре $T = \Theta_f$ величина $1/\chi$ обращается в нуль. Точка пересечения асимптоты с осью абсцисс называется асимптотической точкой Кюри; она определяется выражением $\Theta_a = -C/\chi_0$.

Точка Θ_f , в которой $1/\chi$ фактически обращается в нуль, является ферримагнитной или просто точкой Кюри. Поскольку $1/\chi = 0$ при $T = \Theta_f$, то из (6) следует

$$0 = \frac{\Theta_f}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{\Theta_f - \Theta}$$

$$\Theta_f^2 - Cw(\alpha\lambda + \beta\nu)\Theta_f + C^2w^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1) = 0$$

$$\Theta_f = \frac{Cw}{2} \left(\alpha\lambda + \beta\nu \pm \sqrt{(\alpha\lambda - \beta\nu)^2 + 4\lambda\nu} \right)$$

$$0 = \frac{\Theta_f}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{\Theta_f - \Theta}$$

$$\Theta_f^2 - Cw(\alpha\lambda + \beta\nu)\Theta_f + C^2w^2\lambda\nu(\alpha\beta - 1) = 0$$

$$\Theta_f = \frac{Cw}{2} \left(\alpha\lambda + \beta\nu \pm \sqrt{(\alpha\lambda - \beta\nu)^2 + 4\lambda\nu} \right) \quad (7)$$

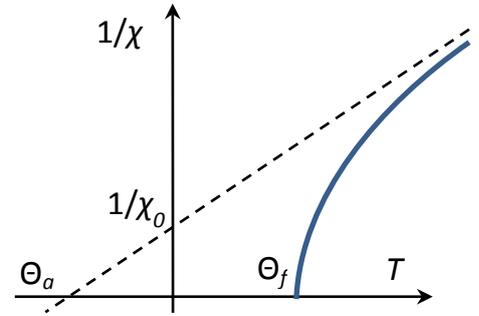


Рис. 29. Зависимости обратной восприимчивости ферримагнетика от температуры.

Если $\Theta_f < 0$, то мы имеем парамагнитное состояние во всем температурном интервале вплоть до абсолютного нуля, а когда $\Theta_f > 0$, то $\chi \rightarrow \infty$ при $T = \Theta_f$, а при $T < \Theta_f$ появляется спонтанная намагниченность. Ее величина равна $M_s = \lambda M_a + \nu M_b$, причем M_a и νM_b можно найти, решая уравнения (5).

Условие при котором $\Theta_f = 0$ легко получить из уравнения (7):

$$(\alpha\lambda + \beta\nu)^2 = (\alpha\lambda - \beta\nu)^2 + 4\lambda\nu$$

$$4\alpha\lambda\beta\nu = 4\lambda\nu$$

$$\alpha\beta = 1$$

Наиболее примечательная особенность ферримагнетизма заключается в том, что зависимости спонтанной намагниченности от температуры могут иметь самый различный вид, определяемый возможными комбинациями параметров α , β , λ , ν (рис. 30). Существенная особенность, присущая именно ферримагнетизму и наблюдаемая иногда на этих кривых, заключается в том, что при повышении температуры может произойти изменение знака намагниченности M_s . Например, если при $T = 0$ К намагниченность $M_s > 0$, т. е. $M_A > M_B$, то в предположении более легкого разрушения упорядоченности магнитных моментов в подрешетке А за счет тепловых колебаний может оказаться, что в некоторой точке соотношение между намагниченностями станет $M_A < M_B$, т. е. $M_s < 0$ (рис. 31).

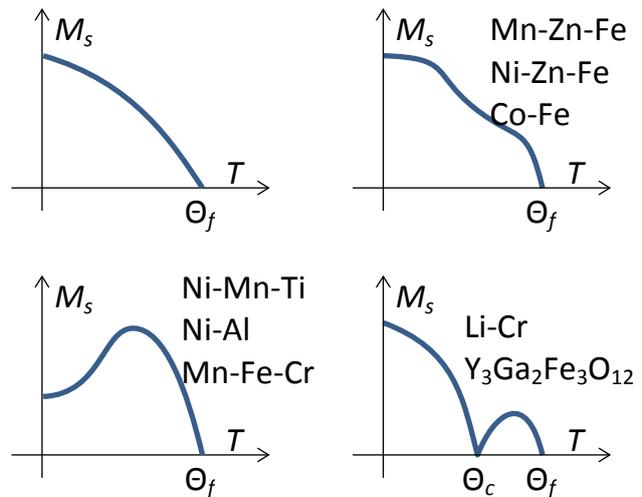


Рис. 30. Различные зависимости спонтанной намагниченности от температуры для ферримагнетика.

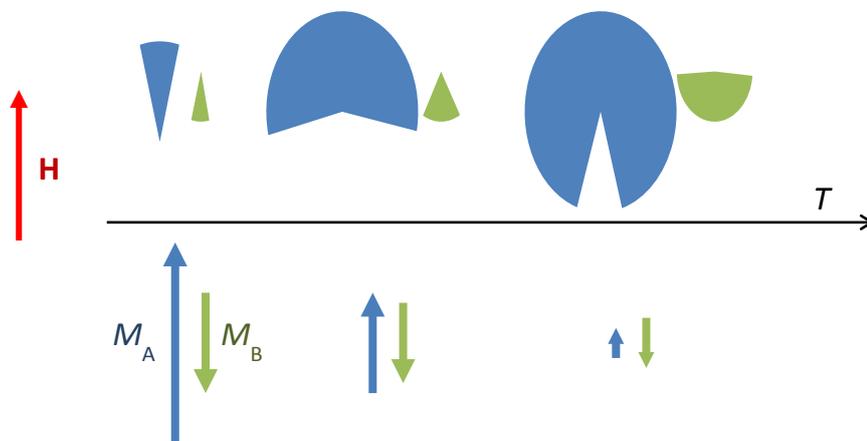


Рис. 31. Схематическое изображение эффекта смены знака намагниченности.

Геликоидальный магнетизм

Геликоидальным называют такое упорядочение спинов, при котором в магнетике, имеющем слоистую структуру, спины атомов в отдельных слоях ориентированы параллельно и образуют ферромагнитное упорядочение, а при переходе от одного слоя к другому их общая спиновая ось понемногу поворачивается (рис. 32). Если при этом мысленно соединить концы спиновых векторов, то получится круговая спираль, вследствие чего такая структура носит название геликоидальной, или винтовой. В такой структуре средняя намагниченность по кристаллу, содержащему множество атомных слоев, равна нулю и спонтанной намагниченности не возникает. Иногда геликоидальную структуру рассматривают как одну из разновидностей антиферромагнитной структуры.

Подобное упорядочение спинов существует практически у достаточно большого числа магнетиков. Геликоидальная структура наблюдается, например, в оксиде MnO_2 , сплаве $MnAu_2$, а также в редкоземельных металлах. Например в эрбии (Er) в диапазоне от 80 до 52 К моменты ориентированы параллельно оси c и их амплитуды модулируются по синусоиде с полупериодом в 7 атомных слоев. Магнитное упорядочение тулия (Tm) в интервале 56-40 К аналогично эрбию Er, спины изменяются по величине осциллирующим образом с полупериодом в 7 атомных слоев, при температуре ниже 40 К образуется ферромагнитное упорядочение, при котором в 4 слоях спины смотрят вверх, а в следующих 3 слоях – вниз.

Образование геликоидальной структуры можно объяснить, предположив, что обменный интеграл J между спинами в соседних плоскостях положителен (как и в пределах одной плоскости), а взаимодействие между спинами следующей плоскости – отрицательно. Тогда образование произвольной геликоидальной структуры будет наблюдаться, когда отрицательное обменное взаимодействие между спинами вторых по порядку ближайших атомных плоскостей больше некоторой величины. Продемонстрируем этот эффект на примере простой модели. Энергию обменного взаимодействия между плоскостями можно записать в виде

$$F_{exch} = -2NS^2 \left(J_1 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + J_2 \cos\left(2\frac{2\pi}{n}\right) \right),$$

где N – число атомов в единице объема, S – спин, n – число атомных плоскостей, приходящееся на один полный оборот спинов (это число можно также назвать шагом геликоидальной структуры). Чтобы определить шаг устойчивой геликоидальной структуры, минимизируем относительно n :

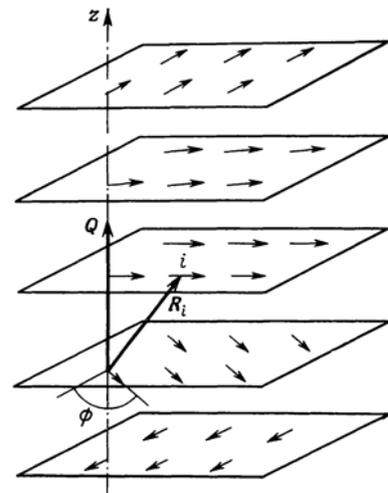


Рис. 32. Геликоидальная спиновая структура.

$$\frac{\partial F_{exch}}{\partial n} = \frac{4\pi NS^2}{n^2} \left(J_1 \sin \frac{2\pi}{n} + 2J_2 \sin \frac{2 \cdot 2\pi}{n} \right) = 0$$

$$J_1 \sin \frac{2\pi}{n} + 4J_2 \sin \frac{2\pi}{n} \cos \frac{2\pi}{n} = 0$$

Это уравнение имеет два решения

$$\sin \frac{2\pi}{n} = 0 \quad (*) \quad \cos \frac{2\pi}{n} = -\frac{J_1}{4J_2} \quad (**)$$

Уравнение (*) имеет решения $n = 1$ и $n = 2$, при которых $\sin(2\pi/n) = 0$. Эти решения соответствуют ферромагнитному и антиферромагнитным состояниям.

Уравнение (**) имеет решения относительно n при условии

$$\left| \frac{J_1}{4J_2} \right| < 1 \text{ или } |J_2| > \frac{1}{4} J_1.$$

Таким образом, условие образования геликоидальной структуры состоит в том, чтобы модуль обменного взаимодействия между спинами вторых по порядку ближайших атомных плоскостей должен быть больше некоторой величины. В частности при $|J_2| \gg J_1/4$ значение $n \rightarrow 4$, при $J_2 \rightarrow -J_1/4$ величина $n \rightarrow \infty$, а при $J_2 = \frac{1}{2}J_1$ шаг $n = 3$.

Паразитный ферромагнетизм

Первоначально для обозначения небольшого ферромагнитного момента, который налагался на типично антиферромагнитное поведение окисла железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Неель воспользовался термином "паразитный ферромагнетизм". Дело выглядело так, что кривая намагничивания этого соединения состоит из двух компонент, одна из которых, насыщается в некотором магнитном поле, а другая пропорциональна H (рис. 33). В то же время температурный ход восприимчивости χ имеет характерный для антиферромагнетика максимум; интересно при этом, что ферромагнитная спонтанная намагниченность I_s исчезает в точке Нееля (рис. 34). Таким образом, создается впечатление, что механизм образования ферромагнитного момента тесно связан с наличием антиферромагнитного упорядочения.

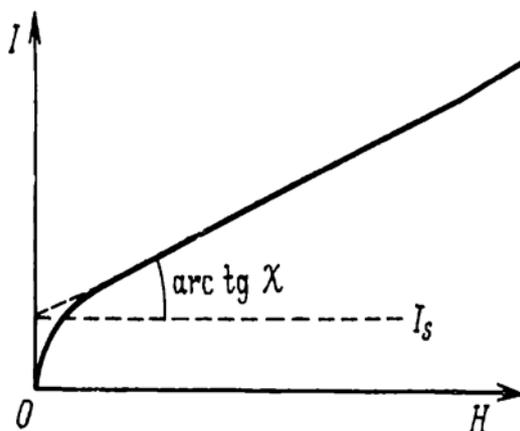


Рис. 33. Кривая намагничивания слабого ферромагнетика.

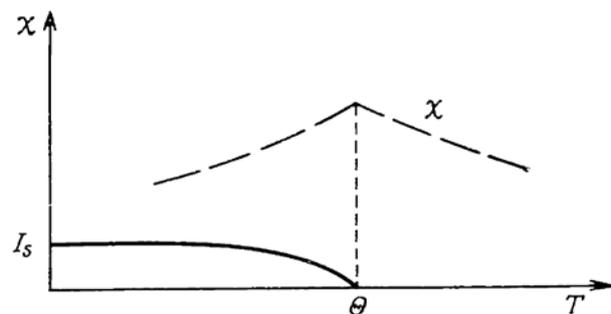


Рис. 34. Совпадение точки Кюри, при которой исчезает спонтанная намагниченность слабого ферромагнетика, и антиферромагнитной точки Нееля, обнаруживаемой по максимуму восприимчивости.

Неель предположил, что ферромагнетизм $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обязан своим происхождением включениям Fe_3O_4 , которые выделяются в этом кристалле и имеют с ним общие плоскости решетки, однако впоследствии, как будет описано ниже, это явление было интерпретировано в рамках иного механизма. Оказалось, что ферромагнетизм в данном случае связан с антисимметричным взаимодействием между спинами \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 , которое пропорционально их векторному произведению. Это взаимодействие можно записать в виде $E_D = \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2)$. Если $D < 0$, то энергия понижается, когда угол между \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 имеет конечное значение, отличное от 0 или π . Появление векторного энергетического параметра \mathbf{D} с точки зрения физики можно объяснить как результат примешивания к основному состоянию возбужденных, возникающих при внутри и межатомном спин-орбитальном взаимодействии, а величина D связана с интегралом косвенного обменного взаимодействия $J_{\text{косв}}$ соотношением $D \approx (\Delta g/g) \cdot J_{\text{косв}}$, где Δg – отклонение g-фактора от 2. Величина $\Delta g/g$ в случае 3d-ионов составляет около $10^{-2} - 10^{-3}$, и, поскольку при косвенном обмене спины \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 стремятся установиться антипараллельно, влияние D сводится к тому, что спины отклоняются от этой ориентации всего лишь на угол $\sim 1^\circ$.

Кроме того, \mathbf{D} — вектор, и симметрия кристалла налагает известные ограничения на его ориентацию. Так, например, для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ направление \mathbf{D} совпадает с осью c . Спины \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 , направленные перпендикулярно c , в соседних плоскостях в первом приближении упорядоченные антиферромагнитно, на самом деле образуют между собой угол 179.75° . Таким образом, упорядочение спинов является почти антиферромагнитным, но вследствие составляющей, обусловленной наклоном \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 , в плоскости c возникает небольшая спонтанная намагниченность. В результате появляется слабый ферромагнетизм.

В случае $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ природа прибегает к одной уловке. Дело в том, что при температуре ниже 250 К, называемой точкой Морина, слабая спонтанная намагниченность внезапно исчезает. Это объясняется тем, что при более высоких температурах спины \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 находились в плоскости c , но, поскольку в точке Морина происходит смена знака константы магнитной анизотропии, спины при $T < 250$ К ориентируются вдоль оси c . Допустим теперь, что спины \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 несколько отклонились от этой оси. Тогда, поскольку вектор $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$ остается лежать в плоскости c , его скалярное произведение с вектором \mathbf{D} , направленным по оси c , будет равно нулю, и, следовательно, никакого отклонения направления спинов от оси c не должно быть. В

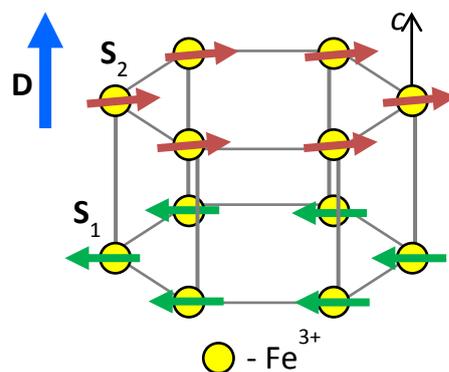


Рис. 35. Схематическая спиновая структура $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Табл. 6. Сравнение отклонения спинов от антипараллельности $\Delta S/S$ для типичных веществ с паразитным ферромагнетизмом.

Вещество	$\Delta S/S, 10^{-3}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.4
MnCO_3	2 – 6
CoCO_3	20 – 60
CrF_3	10
FeF_3	2

табл. 6 для ряда типичных кристаллов, в которых эффективен описанный выше механизм, проводится сравнение отношения спиновой компоненты ΔS , дающей вклад в слабый ферромагнетизм, к S .

Миктомагнетизм

Термин «миктомагнетизм», в котором префикс «микто» по-гречески означает «смешиваться», был введен Бекон (в 70-х годах 20-го века) для целого класса магнетиков, характеризующихся набором различных видов обменных взаимодействий. При понижении температуры в таких веществах не устанавливается дальнего спинового порядка типа ферро-, ферри- или антиферромагнетизма, а возникает сложная магнитная структура с замороженными направлениями спинов. Подобный магнетизм обнаруживается, например, в сплавах Cu-Mn, Fe-Al, Ni-Mn. В них миктомагнетизм реализуется в определенной области составов, когда в зависимости от вида атомных пар между спинами имеет место ферро- или антиферромагнитное взаимодействие (рис. 36).

Соседние ферромагнитные спины, которые выстраиваются преимущественно по полю, взаимодействуют с антиферромагнитно упорядоченными спинами, фиксированными в пространстве в произвольном направлении независимо от магнитного поля. Это взаимодействие приводит к сильной локальной разупорядоченности спинов. Их направление в каждой точке зависит от небольших отличий в J_{ij} или диполь-дипольного взаимодействия).

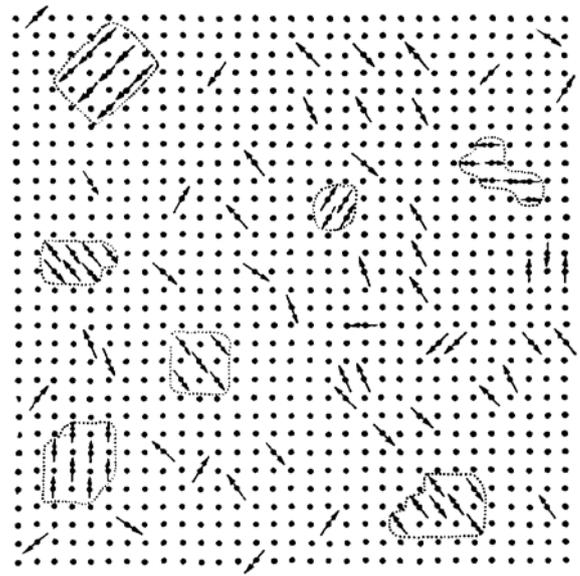


Рис. 36. Спиновая структура миктомагнетика.

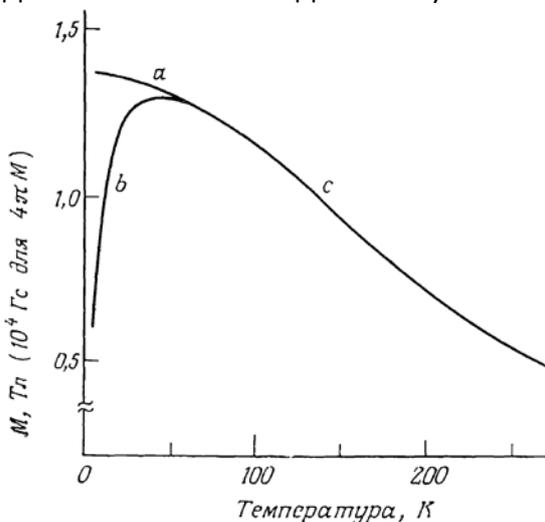


Рис. 37. Зависимость намагниченности для сплава

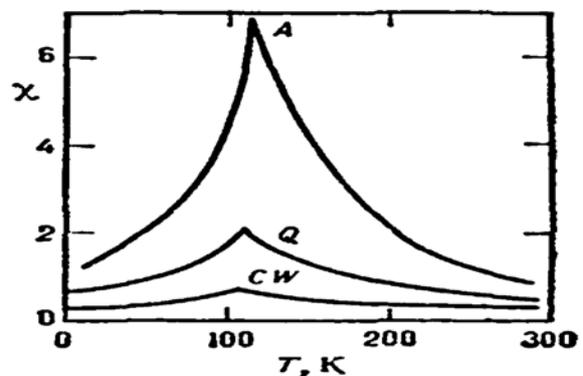


Рис. 38. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости сплава Cu₇₆Mn₂₅ измеренная в переменном поле с частотой 200 Гц и среднеквадратичным

$Ni_{75.4}Mn_{24.6}$ от температуры; ca – охлаждение в магнитном поле 8 кЭ, равном полю измерений, bc – охлаждение без поля.

значением напряжённости 2,3 Э, для состаренного при длительном низкотемпературном отжиге (A), закалённого (Q) и пластически деформированного (CW) образцов.

Для микромагнетиков свойственно сочетание:

- 1) Наличия остаточной намагниченности после выключения внешнего магнитного поля при температурах ниже T_f – температуры размораживания (рис. 37). (Типично для ферромагнетиков).
- 2) Наличие характерного излома в зависимости $\chi(T)$ (рис. 38). (Типично для антиферромагнетиков).

Спиновое стекло

Спиновое стекло представляет собой металл, содержащий магнитные атомы в еще меньшей концентрации, чем в только что описанном случае; такое состояние характеризуется замораживанием беспорядочно ориентированных благодаря взаимодействию РККИ. В спиновых стеклах, в отличие от микромагнетиков, отсутствуют ферро-, антиферромагнитные кластеры.

Для спинового стекла типично наличие острого максимума на температурных кривых восприимчивости, измеренных в крайне слабых полях (рис. 39).

Однако вид зависимостей температуры T_c максимума $\chi(T)$ от концентрации C магнитной примеси для спинового стекла и микромагнетика существенно отличается (рис. 40).

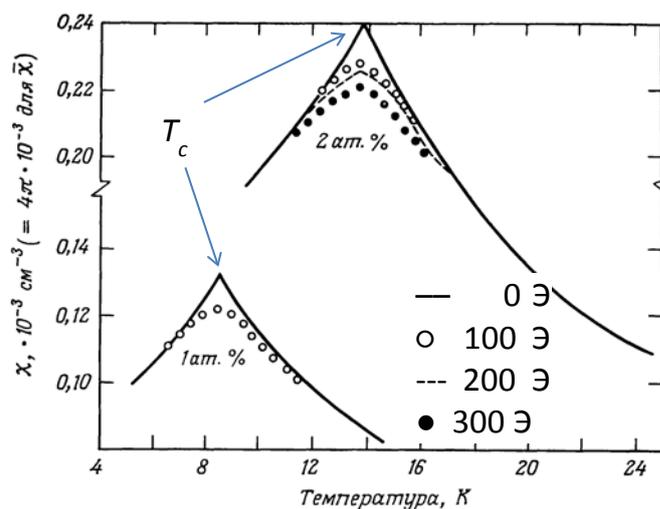


Рис. 39. Зависимость восприимчивости сплавов $Fe_{0.01}Au_{0.99}$ и $Fe_{0.02}Au_{0.98}$ от температуры.

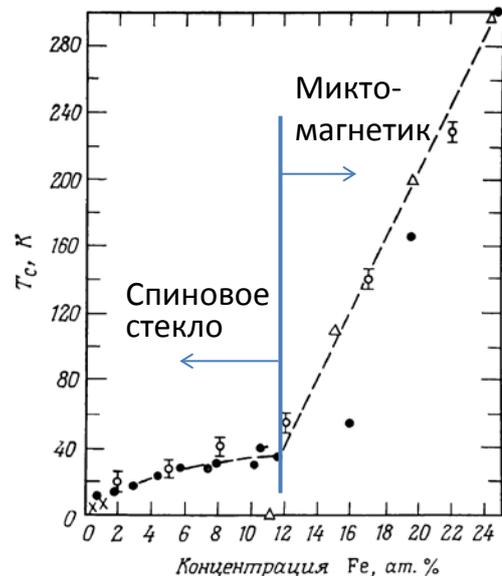


Рис. 40. Зависимость температуры T_c от состава для сплава Fe-Au.

Взаимодействие РККИ

РККИ-обменное взаимодействие (взаимодействие Рудермана - Киттеля - Касуя - Иосиды) - *косвенное* обменное взаимодействие между магнитными ионами, осуществляемое через поляризованные коллективизированные электроны проводимости. Оно возникает в металлах и полупроводниках, где коллективизированные электроны проводимости выступают посредниками обменного взаимодействия ионов, обладающих локализованными спинами, незаполненных *d*- и *f*- оболочек. В частности, это взаимодействие наблюдается в редкоземельных металлах, их сплавах. Из-за сильной локализации электронов 4*f*-оболочек перекрытие волновых функций электронов соседних ионов слишком мало и прямое обменное взаимодействие в таких веществах не может обеспечивать наблюдаемое магнитное упорядочение. РККИ-обменное взаимодействие определяет магнитные свойства и в сильно разбавленных сплавах, в которых концентрация магнитных ионов мала.

Поляризация электронов проводимости в точке, расположенной на расстоянии *r* от спина *S*, изменяется вместе с *r*: $\sigma(r) \sim Sf(2k_F r)$. Здесь k_F – волновое число поверхности Ферми, а функцию *f*(*x*) можно представить в виде $f(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$. Она описывает затухающие осцилляции по мере увеличения *x* (рис. 41). Энергия взаимодействия между спинами *S* в *i*-м и *j*-м узлах магнитной подрешётки равна

$$E_{ij} = \frac{J^2}{\mu_0 (g\mu_B)^2} \sigma_i(r) S_j$$

Именно это осциллирующее взаимодействие и приводит к образованию геликоидального магнитного упорядочения. Магнитная анизотропия и магнитострикция оказывают влияние на шаг спирали и вызывают ее искажения.

Суперпарамагнетизм

Впервые понятие о суперпарамагнитном поведении малых магнитных частиц было введено Неелем в 1949 году. Оказалось, что суперпарамагнитное поведение является причиной эффективного уменьшения намагниченности наноразмерных магнетиков. Впоследствии суперпарамагнитное поведение наблюдалось в большом круге объектов: в магнитных жидкостях; в стеклах, допированных ионами переходных металлов; в наноразмерных магнетиках, диспергированных в диамагнитных матрицах, а также инкапсулированных в различных пористых материалах; в нанесенных металлических структурах и во многих других системах.

Суперпарамагнетизм можно определить, как эффект быстрых тепловых переориентаций магнитного момента, которые приводят к эффективному уменьшению наблюдаемого макроскопического магнитного момента.

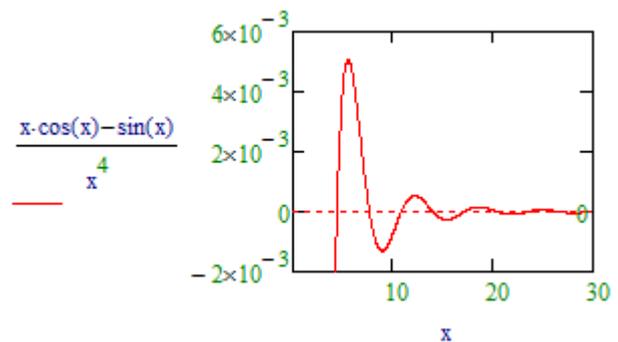


Рис. 41. График функции $f(x) = (x \cos x - \sin x)/x^4$.

Поскольку каждый метод имеет свое характерное время измерения, то суперпарамагнитное поведение, которое наблюдается одним методом, может не регистрироваться другим. Поэтому суперпарамагнитным называется поведение, при котором наблюдается уменьшение магнитного момента связанное с тепловыми переориентациями магнитного момента за время, которое меньше характерного времени данного метода исследования. Например, при исследовании наночастиц методом ФМР в X-диапазоне ($\lambda \approx 3$ см, $\nu \approx 10^{10}$ Гц) будет зафиксировано их суперпарамагнитное поведение, только если характерное время переориентации магнитного момента (размагничивания) τ окажется меньше чем 10^{-10} сек. Оценить τ можно следующим образом

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right). \text{ Из этого выражения видно, что характер суперпарамагнитного}$$

поведения может сильно зависеть от магнитных характеристик вещества, температуры и размеров частицы. Для сферических никелевых частиц ($K_a = 4 \cdot 10^4$ эрг/см³) при $\nu = 10^{11}$ сек⁻¹ комнатной температуре условие $\tau < 10^{-10}$ будет выполняться при $r < 8$ нм, что согласуется с экспериментом.

Иногда более важным оказывается даже не возрастание интенсивности тепловых флуктуаций, а тот факт, что сами магнитные характеристики ферромагнетиков быстро меняются с температурой. Так, например, константа магнитной кристаллографической анизотропии кобальта при 300 К на порядок больше, чем та, которую имеет никель. Поэтому частицы Ni того же размера при этой температуре «менее суперпарамагнитны». Однако при температуре ~ 550 К константа анизотропии кобальта уменьшается настолько, что он становится близок по этому параметру к никелю. Таким образом, изучение суперпарамагнитного поведения позволяет измерять не только размер частиц, но и исследовать магнитные характеристики малых частиц.

Суперпарамагнитное поведение может меняться при изменении концентрации магнитных частиц за счет появления дополнительного анизотропного взаимодействия, например, диполь-дипольной природы. Для нанесенных частиц может возникать дополнительная анизотропия, связанная с наличием подложки.

Суперпарамагнетизм ярко проявляется в ферромагнитных жидкостях (феррофлюидах). Как правило, феррофлюиды представляют собой коллоиды магнитных наночастицы с характерным размером ~ 10 нм. Благодаря своим малым размерам и суперпарамагнитному характеру поведения магнитные частицы не оседают ни в гравитационном поле Земли, ни в слабом внешнем магнитном поле. Однако для предотвращения слипания и агломерации магнитных частиц в качестве стабилизаторов используют различные поверхностно активные вещества – сульфактанты, а также соответствующие растворители. Типичный коммерческий образец феррофлюидов содержит ~ 10 % об. магнитного материала. По состоянию на сегодняшний день исследование реологических свойств суспензий магнитных частиц, в том числе так называемых ферромагнитных жидкостей, является крайне востребованным во многом благодаря их биомедицинским приложениям. Особенностью таких систем являются свойства, не характерные для ньютоновской жидкости, которыми

можно управлять, например, с помощью внешнего магнитного поля. Эксперименты последнего времени показали, что в ферромагнитных жидкостях может происходить формирование организованных структур, что оказывает существенное влияние на вязкость жидкости. Зависимость формирования таких структур от величины магнитного поля приводит к возможности контроля свойств феррофлюидов и делает возможным создание ферромагнитных жидкостей с особыми динамическими характеристиками.

Магнетизм поверхности

Суперпарамагнетизм проявляется в малых наноразмерных частицах, для которых свойственно большое отношение количества поверхностных атомов к тем, что находятся в объеме. Существует еще один большой класс объектов, в которых относительная доля поверхностных атомов велика – низкоразмерные структуры, например, поверхности, размерность которых равна 2.

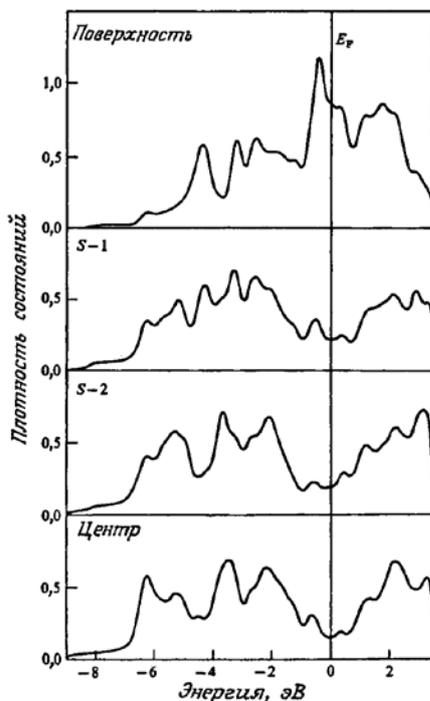


Рис. 42. Результаты расчета локальной плотности состояний для $W(100)$ для модели слоистой структуры.

Магнетизм представляет собой квантовомеханическое явление и сложным образом зависит от электрон-электронного взаимодействия в твердых телах. К числу величин, определяющих это явление, относятся, прежде всего, внутриатомная энергия кулоновского взаимодействия U , с которой связано известные правила Хунда для атомов, и энергия межатомного обменного взаимодействия J . Поскольку окружение атомов на поверхности отличается от окружения атомов в объеме, можно предположить, что магнитные свойства поверхности кристалла также будут существенно отличаться от объемных.

Известно, что локальные поверхностные состояния, например, переходных металлов могут существенно отличаться от значений в объеме (рис. 42). Следовательно, поверхность может обнаруживать новые свойства, отличные от объемных. Чтобы анализировать магнетизм поверхности, необходимо знать плотность электронных состояний для поверхности переходных металлов с незаполненными $3d$ оболочками и значение параметра внутриатомного обменного взаимодействия, которые подбираются так, чтобы воспроизвести объемный магнитный момент.

Когда мы рассматривали парамагнетизм Паули (свободных электронов), то получили, что парамагнитная восприимчивость металла в магнитном поле пропорциональна плотности электронных состояний на уровне Ферми. Положительное обменное взаимодействие приводит к возрастанию магнитной восприимчивости системы коллективизированных электронов, а при некоторых

условиях к возникновению их ферромагнитного упорядочения. Эти эффекты хорошо описывает модель Стонера.

В рамках этой модели предполагается, что энергетические подзоны электронов с противоположно направленными спинами в результате обменного взаимодействия раздвигаются на величину 2Δ (рис. 43). Это приведет после выравнивания уровней энергии электронов в подзонах к увеличению числа электронов на $\delta n = \Delta \cdot \rho(E_F)/2 = \rho\Delta/2$ в одной подзоне и уменьшению на δn в другой.

Число электронов (на один атом) с моментом, направленным вдоль направления намагниченности станет равным $n_+ = n/2 + \delta n$, а против $n_- = n/2 - \delta n$, где $n = n_+ + n_-$ – общее число электронов, приходящееся на один атом. Заметим, что при этом $n_+ - n_- = 2\delta n$.

При этом можно показать, что при $\rho \sim E^{1/2}$ произойдет увеличение кинетической энергии электронов (в расчёте на один атом) на величину $\delta E_k = \delta n \Delta / 2 = \delta n^2 / \rho$

Изменение магнитной энергии (в расчёте на один атом) при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное равно $\delta E_m = U n_+ n_- - U \cdot n/2 \cdot n/2 = U(n/2 + \delta n)(n/2 - \delta n) - U n^2 / 4 = -U \delta n^2$, где U – параметр обменного взаимодействия.

Таким образом, полное изменение энергии равно $\delta E = \delta E_k + \delta E_m = \delta n^2 / \rho - U \delta n^2 = \delta n^2 (1 - U\rho) / \rho$.

Если выполняется неравенство $U\rho < 1$, то состоянию с наименьшей энергией будет соответствовать $m = 0$ и система окажется в парамагнитном состоянии. В противном случае минимуму энергии будет соответствовать ферромагнитное состояние. При наличии внешнего магнитного поля полное изменение энергии, учитывающее зеемановское слагаемое, будет иметь вид:

$$\delta E = \frac{\delta n^2}{\rho} (1 - U\rho) - 2\delta n \mu_B H$$

Равновесное состояние системы соответствует условию $d(\delta E)/d(\delta n) = 0$, откуда следует, что $\delta n = \mu_B H \rho / (1 - U\rho)$. Таким образом, магнитная восприимчивость (в расчёте на атом) имеет вид: $\chi = M/H = 2\delta n \mu_B / H = 2\mu_B^2 \rho / (1 - U\rho) = \chi_p / (1 - \lambda \chi_p)$, где $\chi_p = 2\mu_B^2 \rho$ – значение магнитной восприимчивости в данной модели для системы невзаимодействующих электронов, $\lambda = U/2\mu_B^2$.

Из формулы для магнитной восприимчивости обменно усиленного парамагнетика с коллективизированными электронами следует, что, если обменное взаимодействие достаточно велико и выполняется соотношение $\lambda \chi_p = 1$, называемое критерием Стонера, то восприимчивость стремится к бесконечности. Это означает, что обменное взаимодействие приводит к самопроизвольному (в нулевом магнитном поле) ферромагнитному упорядочению в системе коллективизированных электронов.

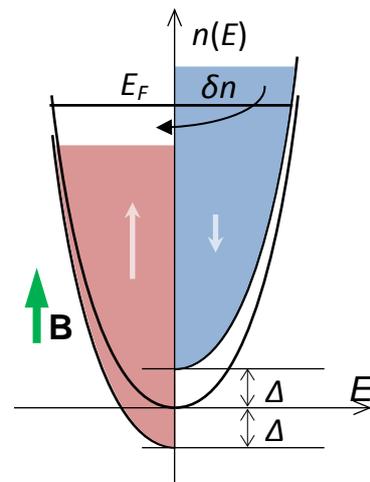


Рис. 43. Изменение энергетических подзон электронов при обменном взаимодействии.

Таким образом, ферромагнетизм в системе коллективизированных электронов является пороговым явлением – он возникает только при выполнении критерия Стонера, то есть при сравнительно больших величинах параметра обменного взаимодействия и плотности состояний на уровне Ферми. Физическая причина такой ситуации заключается в том, что при возникновении ферромагнитного упорядочения повышается кинетическая энергия электронной системы, так как часть электронов, переходя из одной энергетической подзоны в другую, занимает более высокие энергетические уровни. Поэтому ферромагнетизм возникнет только в том случае, если обменная энергия достаточно высока, чтобы скомпенсировать это возрастание кинетической энергии.

Теоретический анализ позволил предсказать, что у железа, кобальта и никеля их магнитные моменты сохраняются на поверхности. Поверхности парамагнетика ванадия и антиферромагнетика хрома характеризуются ферромагнитными свойствами. Рассчитанная величина магнитного момента на поверхностном узле составляет примерно $3\mu_B$. Для сравнения магнитный момент в объеме равен $2.25\mu_B$. Такой результат не слишком удивителен. При простейшем рассмотрении можно считать, что свойства поверхностных атомов представляют собой некую интерполяцию между свойствами атомов в объеме кристалла и свободных атомов. Магнитный момент свободного атома железа равен $4\mu_B$.

Экспериментальное доказательство существования поверхностного магнетизма дает, прежде всего, электронная спектроскопия. Непосредственные измерения локальной намагниченности основаны на использовании собственного спина электрона. Речь идет об экспериментах УФЭС с энергетическим, угловым и спиновым разрешением. Например, для определения спиновой поляризации фотоинжектированных электронов, можно использовать известный из ядерной физики детектор Мотта, если их предварительно ускорить до энергии порядка 100 кэВ.

Типичная схема эксперимента с детектором Мотта представлена на рисунке. Ускоренные электроны после рассеяния под углами $\theta \sim \pm 120^\circ$ на фольге 2 регистрируются детекторами 3 и 4. По разнице показаний этих детекторов можно определить степень поляризации исходного пучка электронов.

Физическая природа рассеяния мотта состоит в следующем: Пусть в системе покоя электронов, в которой определено направление их спинов, движется рассеивающий заряженный центр со скоростью v . Ток, соответствующий движению этого центра, создаёт магнитное поле $H = Ev/c$, где E – напряжённость электрического поля, создаваемого центром. Таким образом, в системе отсчёта, движущейся вместе с электроном, на его спин действует эффективное магнитное поле, созданное током, т.е. рассеивающим заряженным центром. Это приводит к изменению энергии электрона на величину $\mu_B H$. Пусть две траектории электронов 1 и 2 проходят на минимальном расстоянии x от положительно заряженного кулоновского центра C (рис. 44).

В зависимости от того, слева ($x < 0$) или справа ($x > 0$) от центра проходит электрон, он рассеивается соответственно направо или налево. Если спин

электрона направлен вдоль оси y , его магнитный момент μ_B направлен против оси y (т. к. $e < 0$). На спины электронов, движущихся слева и справа от кулоновского центра, действуют противоположно направленные магнитные поля, индуцированные относительным движением этого центра. Это приводит к различному изменению потенциальной энергии электронов на траекториях 1 и 2. Для траектории 1 энергия спин-орбитального взаимодействия $\mu_B H$ прибавляется к энергии электростатического взаимодействия; для траектории 2 вычитается. Таким образом, суммарная потенциальная энергия оказывается нечётной функцией. При этом электронам, пролетающим слева от C , соответствует больший рассеивающий потенциал, чем для электронов, пролетающих на том же расстоянии справа от C . Различие в потенциалах приводит к увеличению интенсивности рассеяния вправо по сравнению с интенсивностью рассеяния влево. Очевидно, что при изменении ориентации спинов (или скоростей) на противоположную знак асимметрии изменится.

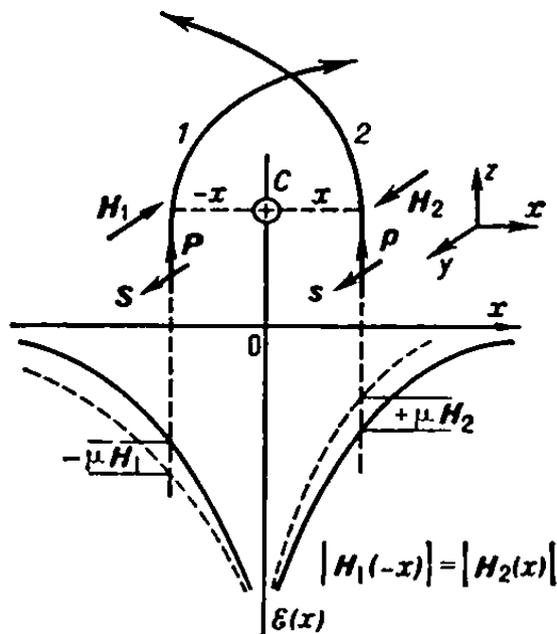


Рис. 44. Асимметрия моттовского рассеяния:

вверху – траектории электронов (поляризованных перпендикулярно плоскости чертежа), пролетающих слева и справа от кулоновского центра – C ;

внизу – зависимость потенциальной энергии электронов E от расстояния x до C . Сплошные линии соответствуют электростатической энергии; пунктир – полной энергии, включающей энергию спин-орбитального взаимодействия

Асимметрия Моттовского рассеяния приводит к поляризации исходно неполяризованных электронов, рассеиваемых в заданном направлении. При этом поляризация электронов $P = S(\vartheta)n$, где n – единичный вектор вдоль нормали к плоскости рассеяния, включающей начальный p и конечный p' импульсы, ϑ – угол между p и p' , $S(\vartheta)$ – так называемая функция Шермана. Эта функция определяет степень поляризации электронов: $P = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$, где n_+ , n_- – числа электронов с противоположно направленными спинами. Направо рассеиваются преимущественно электроны со спинами, ориентированными вдоль оси $+y$, налево – вдоль $-y$. При этом величина $S(\vartheta)$ для рассеянных налево и направо электронов составляет $+S$ и $-S$. Эта же функция $S(\vartheta)$ определяет величину асимметрии рассеяния частично поляризованных вдоль n электронов: $A = (N_l - N_{пр})/(N_l + N_{пр})$. Здесь N_l и $N_{пр}$ – числа электронов, рассеянных налево и направо. Зная $S(\vartheta)$ по измеряемой величине $A(\vartheta)$ определяется начальная поляризация электронов P_0 . На этом принципе работает детектор Мотта. Таким образом, анализирующая и поляризующая способности Моттовского рассеяния характеризуются функцией Шермана. Зная $S(\vartheta)$, можно определить

поляризацию электронов, рассеиваемых атомными ядрами на достаточно большие углы, когда можно пренебречь эффектами экранировки кулоновского барьера ядра. Величина S растёт с ростом заряда ядра. Степень поляризации электронов, рассеянных на золоте, может достигать 40-50%.

На рис. 45 представлены полученные таким способом данные со спиновым разрешением. Видно, что число электронов с основной ориентацией спина (ниже E_F) не равно числу электронов с неосновной ориентацией спина. Это различие и ответственно за остаточный магнетизм поверхности Fe(100). Величина экспериментально определенной энергии обменного расщепления U хорошо согласуется с расчетами зонной структуры.

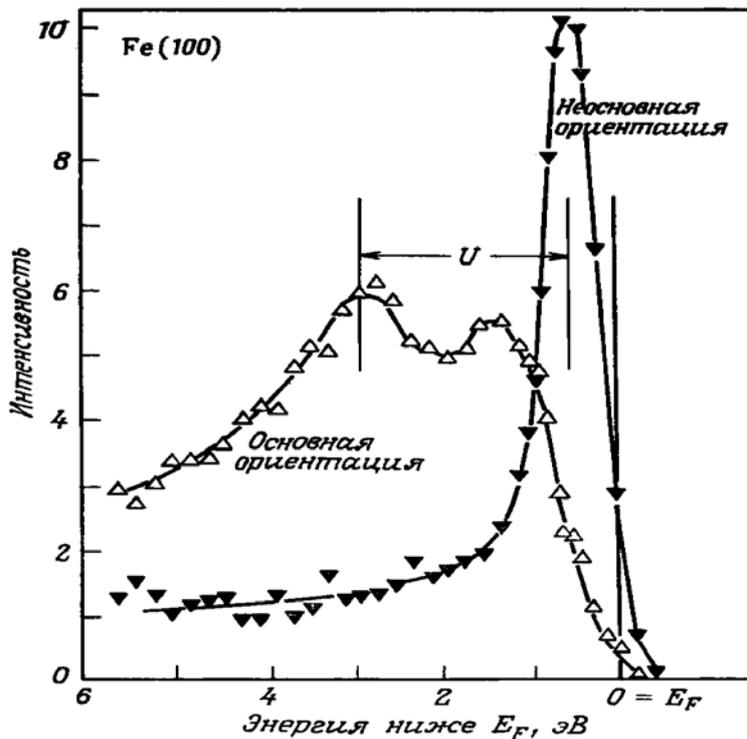


Рис. 45. УФЭС-спектры со спиновым и угловым разрешением для поверхности Fe(100) при низкой температуре ($T/T_c = 0.3$). Разделение кривых энергетического распределения для основной (светлые треугольники) и неосновной (черные треугольники) ориентации спинов обусловлено обменным расщеплением энергии, равным U .

Если речь идет о фазовых переходах, то после установления факта намагниченности поверхности необходимо изучить температурную зависимость намагниченности. Для этого сосредоточим внимание на любом одном из

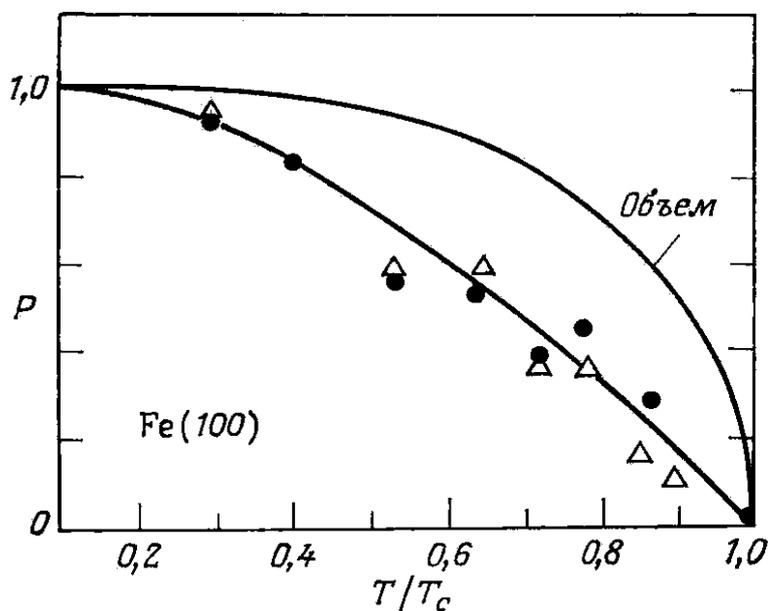


Рис. 46. Температурная зависимость спиновой поляризации фотоэлектронов, эмитированных с поверхности Fe(100). Для сравнения приведена кривая, полученная путем расчета для объема.

исходных энергетических состояний на рисунке. Обозначим через $I_+(T)$ и $I_-(T)$ интенсивности фотоэмиссии из состояний с основной и неосновной ориентациями спинов при этой энергии соответственно. Разумно предположить, что поверхностная намагниченность пропорциональна нормированному значению некомпенсированной спиновой поляризации: $P(T) = (I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$. Проанализировав таким образом данные УФЭС со спиновым разрешением для различных температур, приходим к неожиданному результату: поверхностная намагниченность уменьшается до нуля практически линейно при приближении T к T_c (рис. 46). Такая зависимость существенно отличается от обычно наблюдаемой температурной зависимости объемной намагниченности насыщения описываемой моделью Вейсса. Воспроизвести ее на основе теоретического анализа, можно используя модель Гейзенберга (обобщение модели Изинга, учитывающее зависимость энергии обменного взаимодействия от взаимного направления спинов).

Аналогичный эффект наблюдался и для грани (0001) гадолиния. Кроме того, данная поверхность имеет еще одно интересное свойство. Температурная зависимость намагниченности поверхности поликристаллического гадолиния приведена на рис. 47. Эти эксперименты были выполнены посредством комбинирования чувствительного к поверхности рассеяния ионов и контроля спиновой поляризации. Опишем эксперимент подробнее. Пучок дейтронов с энергией 10 кэВ рассеивался на поверхности при чрезвычайно малых углах скользящего падения (0.2°). Некоторые из падающих дейтронов нейтрализовались при захвате поверхностного электрона, спин которого параллелен или антипараллелен оси намагниченности образца. За счет сверхтонкого взаимодействия информация о спиновой поляризации электрона «передается» ядру дейтерия. Поляризация последнего определяется стандартными методами ядерной физики.

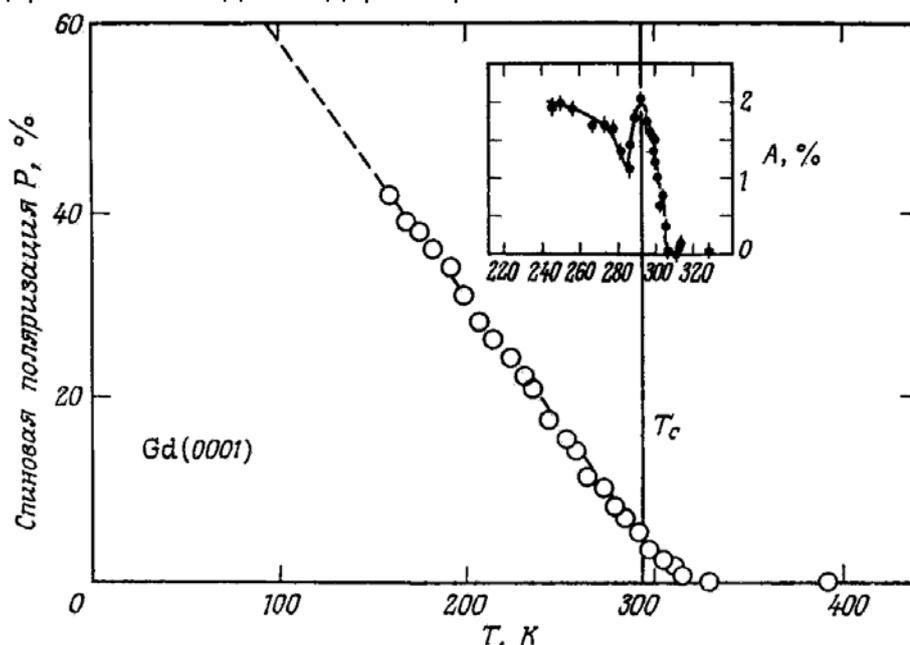


Рис. 47. Температурная зависимость величины поверхностной намагниченности для грани Gd(0001), полученная из данных по относительной поляризации ядер дейтронов, возникающей при захвате электронов. На вставке

изображена асимметрия сигнала дифракции медленных электронов (ДМЭ) со спиновой поляризацией в критической области.

Результаты такого эксперимента свидетельствуют, что для гадолиния, также как и для железа, $M_s \propto T_c - T$ при температурах, лежащих существенно ниже критической точки. Однако оказалось, что намагниченность сохраняется и при температурах выше объемной критической точки. Такой вывод подтверждается измерениями спектров дифракции медленных электронов (ДМЭ) с высоким разрешением спиновой поляризации. Данные показывают, что T_{cs} более чем на 20 К, превышает величину T_c . Это означает, что на этой поверхности наблюдается значительное усиление межатомного обменного взаимодействия по сравнению с его величиной в объеме.

Влияние адсорбции на магнитные свойства веществ

Когда говорится о магнетизме поверхности, идет речь о чистой поверхности. Однако известно, что при адсорбции происходит изменение магнитных свойств поверхности. Давно и надежно установлено, что адсорбция приводит к изменению магнитного состояния вещества. Такие экспериментальные данные были впервые получены Селвудом в начале 60-х годов прошлого века.

В его работах, посвященных исследованию адсорбции водорода различными магнитными методами (включая ФМР) на нанесенных гетерогенных катализаторах типа $Me/\text{носитель}$, где $Me - Fe, Ni, Co$, было установлено, что адсорбция водорода подавляет магнетизм малых частиц. Применение магнитных методов для исследования процессов хемосорбции возможно только в том случае, если отношение числа поверхностных атомов к объемным составляет значительную величину. Это условие соблюдается для кристаллов Ni , размер которых меньше 50 \AA , т. е. для кристаллов в магнитном отношении ведущих себя как суперпарамагнетики. Такие размеры кристаллов Ni необходимы и при исследовании хемосорбции методом ферромагнитного резонанса. Наиболее благоприятным катализатором для этого является Ni , нанесенный на SiO_2 , или алюмосиликат, поскольку на этих носителях удастся получить кристаллы Ni размером $10 - 50 \text{ \AA}$. Именно такие катализаторы и были использованы Селвудом для исследования хемосорбции H_2 методом ферромагнитного резонанса. Катализаторы с содержанием $1 - 50\% Ni$ были получены пропиткой SiO_2

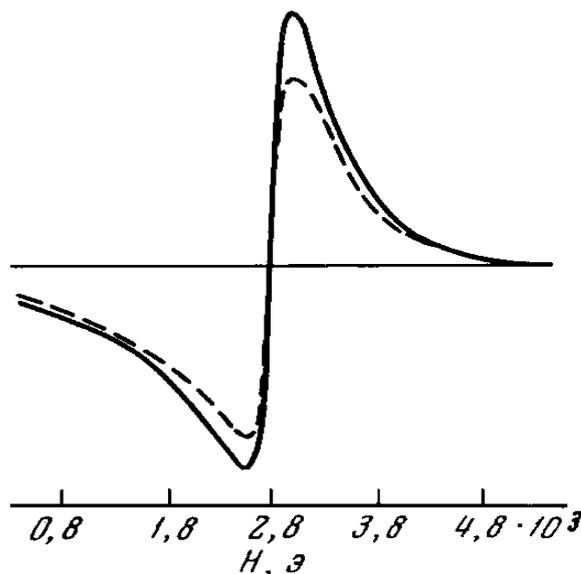


Рис. 48. Изменение интенсивности линии ферромагнитного резонанса при адсорбции водорода на $10\%Ni/SiO_2$. Сплошная линия – до адсорбции, пунктир – после адсорбции.

раствором нитрата никеля с последующим высушиванием и восстановлением при 350 °С. Хемосорбированный в процессе восстановления водород, откачивался при 350 °С. Спектр ферромагнитного резонанса записывался до и после пуска водорода. Спектр ферромагнитного резонанса катализатора, содержавшего 10% Ni со средним размером частиц 15 Å до и после адсорбции водорода приведен на рис. 48. Ширина линии и g-фактор равный 2.22 в пределах ошибки опыта не меняется, а амплитуда сигнала уменьшается на ~ 18%. Как и следовало ожидать, уменьшение амплитуды зависело от размера частиц Ni. Так, для промышленного катализатора со средним размером частиц никеля 40 Å уменьшение амплитуды составляло только 6%. Было также показано, что уменьшение амплитуды происходило линейно с увеличением количества хемосорбированного водорода.

В последнее время в литературе появились интересные данные о влиянии адсорбции воды на динамику доменных стенок. С использованием магнитооптического метода высокого пространственного разрешения было обнаружено, что характерное время релаксации 180° доменных стенок аморфного магнетика $\text{Fe}_{76.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_6$ увеличивается при комнатной температуре на порядок при изменении давления паров воды с 10^5 до 10^3 Па. Авторы объяснили наблюдаемый эффект влиянием магнитных дефектов, обусловленных давлением на стенки микропор, присутствующих на поверхности аморфного ферромагнетика. Давление индуцировано водородными связями адсорбированных кластеров молекул воды. Таким образом, магнитные свойства поверхности отличаются от свойств объема, причем модификация поверхности приводит к дополнительному изменению ее магнитных свойств и, следовательно, системы в целом.

Термодинамика магнетиков

Термодинамику магнитных явлений обычно рассматривают с чисто макроскопической точки зрения. Рассмотрим сведения, которые можно получить о магнитных явлениях из общих законов термодинамики. Остановимся лишь на их особенностях, связанных с учетом магнитных явлений.

Из электродинамики известно, что энергия единицы объема тела в магнитном поле определяется соотношением

$$w_H = \frac{BH}{8\pi} = \frac{B}{8\pi} \frac{B}{\mu} = \frac{B^2}{8\pi\mu}$$

Поскольку $\frac{dw_H}{dB} = \frac{2B}{8\pi\mu} = \frac{H}{4\pi}$, то изменение плотности энергии будет равно

$$dw_H = \frac{HdB}{4\pi} = \frac{H(dH + 4\pi dM)}{4\pi} = d\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + HdM.$$

M может быть произвольной функцией H , однако, мы исключим из рассмотрения необратимые процессы (гистерезис) и будем считать M однозначной функцией H при заданных прочих параметрах (T , V). Кроме того, будем считать тело изотропным, т. е. $M \parallel H$. Учет анизотропии тела приведет лишь к усложнению ряда формул, не меняя их сути.

Член $d(H^2/8\pi)$ представляет собой энергию магнитного поля в вакууме и поэтому при рассмотрении работы, затрачиваемой на намагничивание тела, может быть опущен. Рассмотрим некоторое тело, имеющее объем V , находящееся при температуре T в однородном магнитном поле H .

Работу, совершаемую телом, условимся считать положительной. Она состоит из двух частей: $dA' = PdV$ – работы, связанной с изменением объема, и $dA'' = -Hdm$ – работы, связанной с изменением намагниченности ($m = MV$ – магнитный момент тела). Таким образом, полный элемент работы $dA = PdV - Hdm$, а первый закон термодинамики запишется в виде $dQ = dU + dA = dU + PdV - Hdm$, где, как всегда, dQ – количество тепла, сообщенное телу, dU – изменение его внутренней энергии.

Задача теории полностью решена, если определены так называемые уравнения состояния тела:

$$U = U(T, V, H) \text{ – калорическое уравнение состояния}$$

$$P = P(T, V; H) \text{ – термическое}$$

$$m = m(T, V, H) \text{ – магнитное}$$

Какие три из шести величин U , P , m , T , V , H считать независимыми переменными, зависит от условий решаемой задачи, и приведенный выше выбор является лишь частным случаем. Непосредственно из законов термодинамики нельзя установить вид уравнений состояния, для этого требуются дополнительные предположения.

Идеальные парамагнетики

Первое приложение термодинамики к рассмотрению магнитных явлений было осуществлено Ланжевенем. Согласно второму закону термодинамики приращение энтропии

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + dA}{T} = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{H}{T} dm$$

является полным дифференциалом. Ланжевен предположил, что существуют вещества, у которых не только суммарное dS , но и отдельные слагаемые в формуле являются полными дифференциалами. Тогда из определения полного дифференциала следует, что коэффициент при dm должен быть функцией только m , то есть $H/T = f(m)$ или $m = f(H/T)$. В малых полях $m \propto H$ и $\chi = C/T$. Как мы уже знаем, таким свойством обладают парамагнетики.

Магнето-термические и магнето-калорические соотношения

Как уже говорилось, без дополнительных предположений термодинамика не может дать вид уравнений состояния. Однако она может указать ряд полезных связей между величинами. Преимуществом этих соотношений является то, что они не связаны с какими-либо ограничивающими предположениями.

При рассмотрении термодинамических явлений широко используются так называемые термодинамические потенциалы. Их определение легко обобщить для магнетиков, если обратить внимание на то, что выражение для работы, совершаемой идеальным газом $dA = PdV$, переходит в работу совершаемую магнетиком $dA = -Hdm$, если провести замену $P \rightarrow H$ и $V \rightarrow -m$. Следовательно, в присутствии магнитного поля $dU = TdS - PdV + Hdm$. Термодинамический

потенциал равен $\Phi = U - TS + PV - Hm$, а $d\Phi = TdS - PdV + Hdm - TdS - SdT + PdV + VdP - Hdm - mdH = -SdT + VdP - mdH$.

Поскольку Φ – функция состояния, а $d\Phi$ – полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_{PH} = -S \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_{TH} = V \quad \left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right)_{TP} = -m$$

Продифференцировав эти соотношения, можно составить уравнения, связывающие производные. Например,

$$\begin{aligned} +\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{TP} &= \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right) \\ -\left(\frac{\partial m}{\partial P}\right)_{TH} &= \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial H}\right) \end{aligned}, \text{ откуда } \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{TP} = -\left(\frac{\partial m}{\partial P}\right)_{TH}.$$

Аналогично получаются и другие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{TH} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PH} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{TP} &= \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{PH} \end{aligned} \quad (8)$$

Рассмотрим адиабатический процесс ($dS = \delta Q/T = 0$). Будем считать, что независимыми являются переменные T , P и H , а $S = S(P, T, H)$. Поскольку dS – полный дифференциал, то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PH} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{TH} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{TP} dH = 0$$

Поскольку $C_{PH} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T}\right)_{PH} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PH}$ и учитывая (8) получим

$$dS = \frac{C_{PH}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{PH} dP + \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{PH} dH = 0$$

Для процесса при постоянном давлении ($dP = 0$)

$$\left(\frac{dT}{dH}\right)_{SP} = -\frac{T}{C_{PH}} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{PH}$$

Для классических диамагнетиков $(\partial m/\partial T)_{PH} = 0$ и значит $(dT/dH)_{SP} = 0$. Для парамагнитных тел $(\partial m/\partial T)_{PH} < 0$, а $(\partial m/\partial T)_{PH} > 0$, т.е. у парамагнетиков, намагничиваемых без притока тепла, должно наблюдаться повышение температуры, а при размагничивании – её понижение. Последний эффект – понижение температуры при адиабатическом размагничивании – используется для получения очень низких температур ($10^{-2} - 10^{-3}$ К).

Магнетокалорический эффект

Магнетокалорический эффект – изменение температуры, вызванное адиабатическим изменением напряженности магнитного поля. Адиабатическое магнитное охлаждение. Адиабатическое размагничивание намагниченных до насыщения парамагнетиков позволяет получить экстремально низкие температуры. Действительно, в парамагнетике, охлажденном жидким гелием до 1-2 К и расположенном в сильном магнитном поле $\mu_B H/kT \sim 2-3$, магнитные моменты атомов направлены по полю и намагниченность близка к насыщению. Если охлажденный и намагниченный парамагнетик теплоизолировать (рис. 49) и

сравнительно медленно уменьшать магнитное поле до нуля, ориентация магнитных моментов атомов за счет их тепловых колебаний будет принимать хаотическое, произвольное положение в пространстве. Поскольку размагничивание происходит в адиабатических условиях за счет тепловых колебаний атомов парамагнетиков, то его температура понижается. Таким способом можно понизить температуру от нескольких градусов кельвинов до температуры в несколько тысячных долей градуса выше абсолютного нуля.

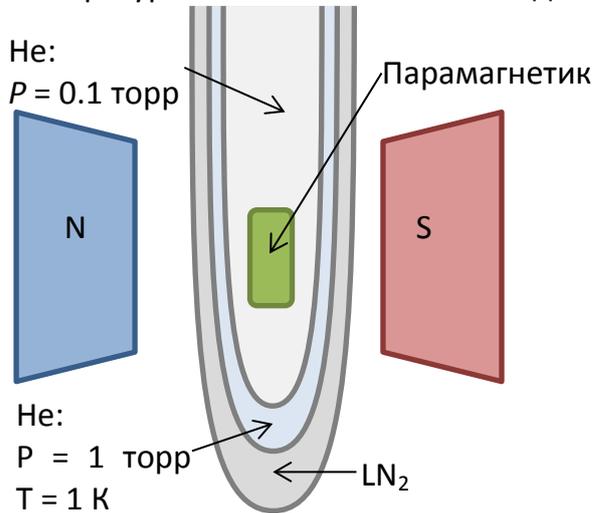


Рис. 49. Схема метода охлаждения адиабатическим размагничиванием

Хотелось бы обратить внимание на некоторую особенность рассмотренного процесса. Эта особенность связана со скоростью уменьшения магнитного поля. Если магнитное поле было бы выключено мгновенно, то переход магнитных моментов в хаотическое расположение из упорядоченной структуры происходил бы при $H = 0$ и, следовательно, без затраты энергии решетки, поскольку энергия парамагнитных невзаимодействующих атома при отсутствии внешнего магнитного поля не зависит от направления его магнитного момента. Случайное

распределение магнитных моментов установится без изменения температуры парамагнетика.

Если же магнитное поле выключается медленно, тогда повороты магнитных моментов, нарушение ориентационной структуры их, происходят при наличии магнитного поля и необходимо совершать определенную работу, затрачиваемую на преодоление сил магнитного поля. Этот процесс осуществляется за счет тепловых колебаний атомов, и, следовательно, температура тела будет понижаться. Достигнув методом адиабатического размагничивания парамагнетика столькой низкой температуры, можно еще более понизить ее, используя тот же метод, но в применении к магнитным моментам ядер. Известно, что собственный магнитный момент электрона, магнетон Бора, определяется выражением $e\hbar/2m_e$. Собственный магнитный момент ядра μ_N примерно в $m_e/m_p \sim 10^3$ раз меньше, поэтому даже при низких температурах отношение $\mu_N H/k_B T \ll 1$ и его обычно можно не учитывать в намагничивании атомов. Однако если температура при адиабатическом размагничивании парамагнетика превышает абсолютный нуль лишь на несколько тысячных долей градуса, то это отношение может быть больше единицы. Следовательно, можно реализовать насыщение ядерного магнетизма и при его адиабатическом размагничивании получить еще более низкую температуру. Таким образом, можно достичь температур $\sim 10^{-6}$ К.

Литература

- [1]. Акулов Н.С., Ферромагнетизм, Гос.Изд.Технико-теор.Лит., 1939
- [2]. Тикадзуми С., Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества, Мир, 1983
- [3]. Вонсовский С.В., Магнетизм, Наука, 1971
- [4]. Боровик Е.С., Еременко В.В., Мильнер А.С., Лекции по магнетизму, ФизМатЛит, 2005
- [5]. Зенгуил Э., Физика поверхности, гл.5 Фазовые переходы, § Магнетизм, Мир, 1990, с.151-167
- [6]. Кравченко А.Ф., Магнитная электроника, СО РАН, 2002, с.1-84

С.Н. Трухан, О.Н. Мартьянов

Магнитные свойства вещества. Основы строения

(1-я часть курса лекций)

Подписано в печать 04.12.2012. Заказ №109. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5. Тираж 30 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательства Института катализа СО РАН 630090,
Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5