Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 3—1959

К. П. БЕЛОВ, Р. З. ЛЕВИТИН

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Антиферромагнитное превращение является фазовым переходом второго рода и может быть достаточно полно описано термодинамической теорией [1]. В простейшем случае антиферромагнетик можно представить состоящим из двух подрешеток A и B, удельные намагниченности которых в отсутствие поля равны и направлены противоположно друг другу. Разложение термодинамического потенциала вблизи точки Кюри с учетом упругих напряжений для этого случая имеет следующий вид:

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{\alpha_1}{2}(\sigma_A^2 + \sigma_B^2) + \alpha_2\sigma_A\sigma_B + \frac{\beta}{4}(\sigma_A^4 + \sigma_B^4) +$$
$$+ \frac{\gamma_1}{2}(\sigma_A^2 + \sigma_B^2)P + \gamma_2\sigma_A\sigma_B P - \frac{\mu}{2}P^2 - H(\sigma_A + \sigma_B). \quad (1)$$

Здесь σ_A и σ_B — удельные намагниченности подрешеток, P — давление, α_1, α_2 и β — коэффициенты, зависящие от температуры, γ_1 и γ_2 — магнитострикционные константы (имеется в виду магнитострикция за счет обменных сил), μ — коэффициент упругости. В разложении (1) не учитывается магнитная анизотропия, которая обычно мала вблизи температуры магнитного превращения. Учет магнитной анизотропии значительно усложняет расчет, не приводя в общем случае к существенно новым результатам.

Из условий равновесия

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_A} = 0 \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_B} = 0 \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\sigma_A^2} > 0 \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\sigma_B^2} > 0$$

получаем следующие два уравнения для описания намагничивания антиферромагнетиков вблизи точки Кюри:

$$(\alpha_1 + \gamma_1 P)\sigma_A + (\alpha_2 + \gamma_2 P)\sigma_B + \beta\sigma_A^3 - H = 0, \quad (2)$$
$$(\alpha_1 + \gamma_1 P)\sigma_B + (\alpha_2 + \gamma_2 P)\sigma_A + \beta_B^3 - H = 0.$$

Аналогичные выражения были получены для поляризации антисегнетоэлектриков [2].

Самопроизвольная намагниченность и точка Кюри. Так как в антиферромагнетиках при $H=0$ $(\sigma_A)_S = -(\sigma_B)_S = \sigma_s$, то из (2) получаем соотношение для самопроизвольной намагниченности подрешеток (при наличии давления P):

$$\sigma_S^2 = -\frac{\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P}{\beta}. \quad (3)$$

При этом $\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P < 0$ $(T < \Theta)$.
При $\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P > 0$ $\sigma_S = 0$ $(T < \theta)$.
Отсюда антиферромагнитная точка Кюри определяется из условия:

$$\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P = 0. \quad (4)$$

Если $P=0$, то

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 0. \quad (5)$$

Вблизи точки Кюри $\alpha_1 - \alpha_2$ можно разложить в ряд по степени $T - \Theta$, где Θ — точка Кюри в отсутствие упругих напряжений. Ограничиваясь первыми степенями разложения, можно написать:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha'_\Theta (T - \Theta). \quad (6)$$

Подставляя (6) в (4), мы можем определить смещение точки Кюри антиферромагнетика при действии упругих напряжений:

$$\alpha^1_\Theta (\Theta_p - \Theta) + (\gamma_1 - \gamma_2) P = 0,$$

где Θ — точка Кюри при наличии давления. Обозначая величину смещения точки Кюри через $\Delta\Theta = \Theta_p - \Theta$ и изменение напряжения через $\Delta P = P$, получаем

$$\frac{\Delta\Theta}{\Delta P} = -\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\alpha'_\theta}. \quad (7)$$

Магнитная восприимчивость. Продифференцировав 2) по H, получаем (при $P=0$)

$$\alpha_1 \frac{\partial\sigma_A}{\partial H} + \alpha_2 \frac{\partial\sigma_B}{\partial H} + 3\beta\sigma_A^2 \frac{\partial\sigma_A}{\partial H} = 1,$$

$$\alpha_1 \frac{\partial\sigma_B}{\partial H} + \alpha_2 \frac{\partial\sigma_A}{\partial H} + 3\beta\sigma_B^2 \frac{\partial\sigma_B}{\partial H} = 1.$$

Если H мало, то можно положить, что $\sigma_A^2 \approx \sigma_B^2 \approx \sigma_S^2$ и что восприимчивость $\chi = \frac{\partial\sigma_A}{\partial H} + \frac{\partial\sigma_B}{\partial H}$.

Тогда имеем

$$\chi_{T<\Theta} = \frac{1}{2\alpha_2 - \alpha_1}, \quad (8)$$

$$\chi_{T>\Theta} = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2}.$$

Учитывая (6), найдем

$$\chi_{T<\Theta} = \frac{1}{\alpha_2 + \alpha'_\theta (\Theta - T)},$$

$$\chi_{T>\Theta} = \frac{1}{2\alpha_2 + \alpha'_\theta (T - \Theta)}. \quad (9)$$

Последнюю формулу можно представить в обычном для антиферромагнетика виде:

$$\chi_{T>\Theta} = \frac{C_{\text{кв.}}}{T+\Theta_C}, \tag{10}$$

где

$$C_{\text{кв.}} = \frac{2}{\alpha'\Theta}; \quad \Theta_C = \frac{2\alpha_2}{\alpha'_\Theta} - \Theta.$$

Скачок теплоемкости. При $H=0$ и $P=0$ термодинамический потенциал (1) при учете соотношений (3) и (6) запишется в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{(\alpha_1-\alpha_2)^2}{2\beta} = \Phi_0 - \frac{\alpha'^2_\Theta}{2\beta}(T-\Theta)^2, \quad (T<\Theta).$$

При $T>\Theta$ имеем $\Phi=\Phi_0$.

Так как теплоемкость $C=-T\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}$, то получаем

$$C_{T<\Theta} = T\frac{\partial^2\Phi_0}{\partial T^2} + T\frac{\alpha'^2_\Theta}{\beta},$$

$$C_{T>\Theta} = -T\frac{\partial^2\Phi_0}{\partial T^2}.$$

Для скачка теплоемкости в антиферромагнитной точке Кюри $\Delta C = C_{T<\Theta} - C_{T>\Theta}$ имеем

$$\Delta C = \Theta\frac{\alpha'^2_\Theta}{\beta}. \tag{11}$$

Самопроизвольная деформация решетки, скачок теплового расширения. Дифференцируя (1) по P при $H=0$ и учитывая, что $\sigma_A = -\sigma_B = \sigma_S$, получаем соотношение для объемной деформации решетки:

$$\omega = -\frac{\partial\Phi}{\partial P} = -(\gamma_1-\gamma_2)\sigma_s^2 + \mu P. \tag{12}$$

Здесь первый член справа $\omega_{\text{анти}} = -(\gamma_1-\gamma_2)\sigma_S^2$ представляет обьемную деформацию решетки антиферромагнетика, обусловленную возникновением самопроизвольной намагниченности при приближении к точке Кюри; второй член — обычная упругая всесторонняя деформация $\omega_0 = \mu P$. Дифференцируя (12) по температуре, найдем выражение для коэффициента линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{\partial\omega}{\partial T} = -\frac{1}{3}(\gamma_1-\gamma_2)\frac{\partial\sigma_S^2}{\partial T} + \frac{1}{3}\frac{\partial\omega_0}{\partial T}.$$

Принимая во внимание (3), имеем:

$$\alpha_{T<\Theta} = \frac{1}{3}\frac{\partial\omega_0}{\partial T} + \frac{1}{3}(\gamma_1-\gamma_2)\frac{\alpha'_\Theta}{\beta},$$

$$\alpha_{T>\Theta} = \frac{1}{3}\frac{\partial\omega_0}{\partial T}.$$

Следовательно, скачок теплового расширения в точке антиферромагнитного превращения равен

$$\Delta\alpha = \frac{1}{3}(\gamma_1 - \gamma_2)\frac{\alpha_0'}{\beta}. \tag{13}$$

Скачок коэффициента всестороннего сжатия. Из (12) найдем выражение для коэффициента всестороннего сжатия

$$\varkappa = \frac{\partial\omega}{\partial P} = -(\gamma_1 - \gamma_2)\frac{\partial(\sigma_S^2)}{\partial P} + \mu.$$

Подставляя значение σ_s из (3), получим

$$\varkappa_{T<\Theta} = \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\beta} + \mu.$$

$$\varkappa_{T>\Theta} = \mu.$$

Откуда для скачка коэффициента всестороннего сжатия в антиферромагнитной точке Кюри имеем:

$$\Delta\varkappa = \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\beta}. \tag{14}$$

Известно, что коэффициент всестороннего сжатия связан с модулем Юнга E и модулем сдвига G соотношением $\varkappa = \frac{9}{E} - \frac{3}{G}$. В первом приближении можно положить, что в точке Кюри $\Delta G = 0$, тогда скачок модуля Юнга в точке Кюри равен

$$\Delta\frac{1}{E} = \frac{1}{9}\frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\beta}. \tag{15}$$

Соотношение между скачками в точке Кюри. Формулы (7), (11), (13), (14) позволяют установить соотношения между скачками различных величин в антиферромагнитной точке Кюри.

Связь между скачками коэффициента всестороннего сжатия и линейного теплового расширения дается формулой

$$\Delta\varkappa = -3\frac{d\Theta}{dP}\Delta\alpha, \tag{16}$$

где $d\Theta/dP$ — смещение точки Кюри антиферромагнетика под действием давления. Связь между скачком удельной теплоемкости, скачком коэффициента всестороннего сжатия и скачком коэффициента линейного расширения имеет вид

$$\Delta C = \frac{9\Theta(\Delta\alpha)^2}{\Delta\varkappa}. \tag{17}$$

Наконец, можно написать соотношение, связывающее величину $d\Theta/dP$ со скачками теплоемкости и коэффициентом линейного расширения

$$\frac{d\Theta}{dP} = -\frac{3\Theta\Delta\alpha}{\Delta C}. \tag{18}$$

Формулы (16)—(18) совпадают с соотношениями Эренфеста для фазовых переходов второго рода.

Сравнение с экспериментом. В настоящее время затруднительна проверка написанных выше соотношений из-за отсутствия данных измерений величин ΔC, $\Delta\alpha$, $\Delta\varkappa$ и т. д. на одном и том же образце. Приближенная оценка, однако, может быть осуществлена, если воспользоваться данными измерений на различных образцах, опубликованными в литературе.

В качестве примера рассмотрим антиферромагнитную закись кобальта CoO. Скачок коэффициента теплового расширения закиси кобальта вблизи точки Кюри, по данным [3], равен $\Delta\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$. Модуль Юнга при переходе через точку Кюри меняется от $E_{T<\Theta} = 6{,}3 \cdot 10$ дин/см^2 до $E_{T>\Theta} = 17 \cdot 10$ дин/см^2 [4], что соответствует скачку коэффициента сжимаемости $\Delta\varkappa = 0{,}9 \cdot 10^{11}$ см^2/дин. Подставив величины $\Delta\varkappa$ и $\Delta\alpha$ в (17), получим $\Delta C = 0{,}25$ кал/г·град, что по порядку величины совпадает с измеренным значением для скачка теплоемкости CoO [5] ($\Delta C = 0{,}07$ кал/г·град). Величина смещения точки Кюри от давления определяется из (18): $d\Theta/dP = 0{,}16$ град/(кг/см^2). Таким образом, точка Кюри CoO значительно сильнее смещается под действием давления, чем у ферромагнетиков, для которых $d\Theta/dP = 10^{-4} - 10^{-3}$ град$^{-1}$/(кг/см^2). Надо отметить, что у антиферромагнитного теллурида марганца величина $d\Theta/dP$ (по данным прямых измерений [6]) того же порядка, что у ферромагнитных инварных сплавов ($2 \cdot 10^{-3}$ град/(кг/см^2)).

Наконец, представляет интерес оценить для антиферромагнетика величину магнитострикционной постоянной $\gamma_4 - \gamma_2$. Из (11) и (13) получаем:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3\Theta \alpha_\Theta^{'} \Delta\alpha}{\Delta C}. \tag{19}$$

Термодинамический коэффициент $\alpha_\Theta^{'}$ вычисляется по формуле (10) из данных работы [7]. Он равен $\alpha_\Theta^{'} = 0{,}53 \cdot 10^2$ г/см^3·град. Подставляя в правую часть (19) численные значения всех величин, найдем, что $\gamma_1 - \gamma_2 = 30 \cdot 10^{-7}$ э$^{-2}$, т. е. на порядок больше, чем для ферромагнитных инварных сплавов [8]. Это, однако, не означает, что объемная магнитострикция в антиферромагнитном CoO будет также больше, чем в инварных сплавах. Магнитострикция антиферромагнетика может быть вычислена из соотношения

$$\omega = (\gamma_1 - \gamma_2)\,\sigma^2 \approx (\gamma_1 - \gamma_2)\,\varkappa^2 H^2. \tag{20}$$

Вблизи температуры Кюри восприимчивость CoO примерно равна $60 \cdot 10^{-6}$ [7]. Если поле $H = 10\,000$ э, то из (20) получаем, что объемная магнитострикция закиси кобальта $\omega = 10 \cdot 10^{-7}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, 1948.
2. Kittel C. Phys. Rev., **82**, 729, 1951. Смоленский Г. А., Козловский В. Х. ЖЭТФ, т. 26, 684, 1954.
3. Foex M. C. r., **209**, 106, 1939.
4. Fine M. Phys. Rev., **87**, 1143, 1952.
5. Hölzl I. I. Z. Phys., **151**, 220, 1958.
6. Гражданкина Н. П. ЖЭТФ, **33**, 1524, 1957.
7. Tromb M. I .Phys., **12**, 170, 1951.
8. Панина И. К. Диссертация. МГУ, 1957.

Поступила в редакцию
3.3 1959 г.

Кафедра общей физики
для биолого-почвенного
факультета