Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 6 — 1970

УДК 538.116

С. А. НИКИТИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТИННОГО НАМАГНИЧИВАНИЯ ФЕРРИМАГНЕТИКОВ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

На основе термодинамического метода Ландау исследуется поведение ферримагнетика вблизи точки Кюри. Установлено, что кубическое уравнение для описания истинного намагничивания вблизи точки Кюри, полученное ранее для ферромагнетиков, применимо также и для ферримагнетиков; однако в парамагнитной области восприимчивость подчиняется не закону Кюри—Вейсса (как в случае ферромагнетиков), а закону Нееля. Показано, что как ниже, так и несколько выше температуры Кюри процесс истинного намагничивания в ферримагнетике характеризуется тем, что при изменении поля I_1 и I_2, намагниченности первой и второй подрешеток, оставаясь антипараллельными, изменяются пропорционально друг другу: $I_2 = -\xi I_1$, где $\xi > 0$ коэффициент, не зависящий от поля.

При изучении явлений вблизи точек фазовых переходов в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках большую роль сыграла термодинамическая теория фазовых переходов второго рода Ландау [1—3]. В основе этой теории лежит метод разложения термодинамического потенциала по четным степеням параметра упорядочения, за который принимается намагниченность или электрическая поляризация. Хотя законность такого разложения в самой точке фазового перехода подвергается сомнению [3], тем не менее аналитические соотношения, вытекающие из указанного разложения, с успехом используются [3—5] для описания намагничивания и электрической поляризации, а также сопутствующих им явлений в окрестности точек Кюри ферромагнетиков и сегнетоэлектриков (за исключением узкой области температур непосредственно в окрестности этой точки).

Метод разложения термодинамического потенциала по параметру упорядочения был успешно применен для описания магнитной структуры в неколлинеарных антиферромагнетиках (так называемого слабого ферромагнетизма) [6—8]. При использовании этого метода для ферритов была получена [9] температурная зависимость самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри θ. Однако поведение намагниченности при наличии магнитного поля в области точки Кюри (при $T \leqslant \theta$ и $T > \theta$) до сих пор не было рассмотрено.

В настоящем сообщении мы показываем, что кубическое уравнение для намагниченности при $H \neq 0$, полученное ранее [3—5] для ферромагнетиков вблизи точки Кюри и вытекающее из разложения Ландау, применимо также и для ферримагнетиков (в том числе и для ферритов); однако в парамагнитной области восприимчивость подчиняется не закону Кюри — Вейсса (как в случае ферромагнетиков), а закону Нееля [10].

В настоящем сообщении рассматривается простейший тип ферримагнитного кристалла, который можно разбить на две вставленные друг в друга подрешетки; спины первой подрешетки направлены вправо, а спины второй — влево, так что спины атомов ближайших соседей всегда антипараллельны. Термодинамический потенциал вблизи точки Кюри ферримагнетика запишем в форме, аналогичной случаю антиферромагнитного вещества [1], с тем только различием, что магнитные подрешетки не эквивалентны и их магнитные моменты не равны друг другу:

$$\Phi = \frac{a_1}{2} I_1^2 + \frac{b_1}{4} I_1^4 + \frac{a_2}{2} I_2^2 + \frac{b_2}{4} I_2^4 + nI_1 I_2 - (I_1 + I_2) H. \qquad (1)$$

Здесь I_1 и I_2 — намагниченности подрешеток, которые вблизи точки Кюри θ предполагаются малыми, a_1, a_2, b_1, b_2 — термодинамические коэффициенты, зависящие от температуры и давления для первой и второй подрешеток, nI_1I_2 — энергия обменного взаимодействия подрешеток. В разложении (1) не учитываются анизотропные члены, которые для многих ферримагнетиков с кубической решеткой малы. Минимизируя потенциал (1), получим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial I_1} = a_1 I_1 + b_1 I_1^3 + nI_2 - H = 0, \qquad (2)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial I_2} = a_2 I_2 + b_2 I_2^3 + nI_1 - H = 0. \qquad (3)$$

Эти уравнения описывают поведение намагниченностей подрешеток в равновесном состоянии вблизи точки перехода.

При понижении температуры намагниченность подрешеток ферримагнетика, равная нулю в парамагнитной фазе в отсутствие магнитного поля, начинает непрерывным образом возрастать при некоторой температуре θ, которая и является точкой фазового перехода: парамагнетизм — ферримагнетизм. При $H=0$ в точке перехода, т. е. в точке Кюри, намагниченность, хотя и отлична от нуля, но очень мала, поэтому здесь должны выполняться уравнения, вытекающие из (2) и (3) при отбрасывании членов, содержащих I_1^3 и I_2^3:

$$a_1 I_1 + nI_2 = 0, \qquad (4)$$

$$a_2 I_2 + nI_1 = 0. \qquad (5)$$

Для того чтобы система линейных однородных уравнений имела решения, отличные от нуля, необходимо равенство нулю определителя:

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 & n \\ n & a_2 \end{vmatrix} = 0. \qquad (6)$$

Далее будем предполагать, что везде

$$a_1 > 0,\ a_2 > 0,\ b_1 > 0,\ b_2 > 0,\ n > 0. \qquad (7)$$

Такой выбор знаков, как будет показано ниже, позволяет достичь согласия теоретической модели с экспериментальными данными для ферримагнетиков. Из соотношения (6) и очевидного преобразования $\Delta = (\sqrt{a_1 a_2} - n)(\sqrt{a_1 a_2} + n)$ следует, что в точке Кюри

$$\delta = \sqrt{a_1 a_2} - n = 0. \tag{8}$$

Для рассмотрения поведения ферримагнетика преобразуем уравнения (2) и (3). Найдем для равновесного состояния из (2) и (3) намагниченность первой подрешетки в функции намагниченности второй подрешетки и магнитного поля:

$$I_1 = -\frac{1}{n}(a_2 I_2 + b_2 I_2^3 - H). \tag{9}$$

Таким же образом имеем для намагниченности второй подрешетки:

$$I_2 = -\frac{1}{n}(a_1 I_1 + b_1 I_1^3 - H). \tag{10}$$

Подставив (9) в (2), а (10) в (3), получим два уравнения, каждое из которых будет содержать магнитное поле и либо I_1, либо I_2, что в принципе позволяет представить намагниченность каждой подрешетки только в функции магнитного поля. Эти уравнения весьма сложны, что не позволяет найти решения, поддающиеся какому-либо анализу, однако полученные уравнения сильно упрощаются, если рассматривать случай слабых магнитных полей, которые значительно меньше обменных полей:

$$\begin{gathered} nI_1 \gg H, \quad nI_2 \gg H, \\ a_1 I_1 \gg H, \quad a_2 I_2 \gg H, \\ \frac{a_1^3}{3b_1} \gg H, \quad \frac{a_2^3}{3b_2} \gg H. \end{gathered} \tag{11}$$

Тогда при подстановке (9) в (2), а (10) в (3), отбрасывая члены, содержащие намагниченность в степени большей, чем третья, и учитывая, что вблизи $\theta\ \sqrt{a_1 a_2} \approx n$, получим приближенные уравнения, содержащие только одну из намагниченностей подрешеток и магнитное поле:

$$2\xi \frac{\sqrt{a_1 a_2} - n}{1 - \xi} I_1 + \frac{b_1 + b_2 \xi^4}{1 - \xi} I_1^3 = H, \tag{12}$$

$$-2\xi \frac{\sqrt{a_1 a_2} - n}{1 - \xi} \frac{I_2}{\xi} - \frac{b_1 + b_2 \xi^4}{1 - \xi} \frac{I_2^3}{\xi^3} = H, \tag{13}$$

где $\xi = \sqrt{\frac{a_{1\theta}}{a_{2\theta}}} > 0$ ($a_{1\theta}$ и $a_{2\theta}$ значения термодинамических коэффициентов a_1 и a_2 в точке Кюри). Отсюда следует, что при изменении температуры и поля антипараллельные вектора намагниченностей первой и второй подрешеток меняются в первом приближении прямо пропорционально друг другу:

$$I_1 = -\frac{I_2}{\xi}. \tag{14}$$

В случае $H=0$ корни уравнений (12) и (13) образуют две системы решений

$$I_1 = 0, \quad I_2 = 0; \tag{15}$$

$$I_{1s}^2 = -\frac{2\xi(\sqrt{a_1 a_2} - n)}{b_1 + b_2 \xi^4}, \quad I_{2s}^2 = -\xi^2 \frac{2\xi(\sqrt{a_1 a_2} - n)}{b_1 + b_2 \xi^4}. \tag{16}$$

Для решения вопроса об устойчивости найденных решений вычислим вторые производные от термодинамического потенциала по I_1 и I_2:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial I_1^2} = a_1 + 3b_1 I_1^2, \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial I_2^2} = a_2 + 3b_2 I_2^2, \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial I_1 \partial I_2} = n.$$

Как мы предположили ранее, $a_1>0$, $a_2>0$, $b_1>0$, $b_2>0$, $n>0$, поэтому все вторые производные положительны и устойчивость решений определяется знаком определителя

$$\Delta = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial I_1^2} & \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial I_1 \partial I_2} \\ \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial I_2 \partial I_1} & \dfrac{\partial^2\Phi}{\partial I_2^2} \end{vmatrix}.$$

Для корней, отличных от нуля (16), учитывая, что согласно (8) вблизи Θ $\sqrt{a_1 a_2} \simeq n$ получим

$$\Delta = (a_1 + 3b_1 I_1^2)(a_2 + 3b_2 I_2^2) - n \simeq -4n\delta,$$

а для корней, равных нулю (16), запишем

$$\Delta = (\sqrt{a_1 a_2} - n)(\sqrt{a_1 a_2} + n) \simeq 2n\delta.$$

Отсюда видно, что если $\delta = \sqrt{a_1 a_2} - n < 0$, то состояние равновесия, определяемое уравнением (17) и характеризуемое наличием самопроизвольной намагниченности, устойчиво, так как $\Delta>0$; решение $I_1=0$ и $I_2=0$ неустойчиво в этом случае, так как для него $\Delta<0$. При $\delta = \sqrt{a_1 a_2} - n > 0$ парамагнитное состояние является устойчивым $(\Delta>0)$, а состояние, характеризуемое самопроизвольной намагниченностью, неустойчиво $(\Delta<0)$. Разлагая для ферримагнетика вблизи точки Кюри величину δ в ряд по степеням $(T-\theta)$, получим

$$\delta = A(T-\theta) + \ldots, \tag{17}$$

где $A>0$.

Из (16) и (17) получим зависимость самопроизвольной намагниченности подрешеток и результирующей самопроизвольной намагниченности

$$I_{1s} = \sqrt{-\frac{2\xi A(T-\theta)}{b_1 + b_2\xi^4}}. \tag{18}$$

$$I_{2s} = -\xi\sqrt{-\frac{2\xi A(T-\theta)}{b_1 + b_2\xi^4}}, \tag{19}$$

$$I_s = (1-\xi)\sqrt{-\frac{2\xi A(T-\theta)}{b_1 + b_2\xi^4}}. \tag{20}$$

Уравнение для кривой намагниченности в точке Кюри найдем из уравнений (12) и (13), положив $\sqrt{a_1 a_2} - n = 0$:

$$I_1 = \sqrt[3]{\frac{1-\xi}{b_1 + b_2\xi^4}H}, \quad I_2 = -\xi\sqrt[3]{\frac{1-\xi}{b_1 + b_2\xi^4}H},$$
$$I = (1-\xi)\sqrt[3]{\frac{1-\xi}{b_1 + b_2\xi^4}H}. \tag{21}$$

В парамагнитной области членами с I_1^3 и I_2^3 в (2) и (3) можно пренебречь, поэтому при $T > \theta$ получим

$$a_1 I_1 + n I_2 = H,$$
$$n I_1 + a_2 I_2 = H. \tag{22}$$

Положим, что a_1 и a_2 линейные функции температуры:

$$a_1 = a_1' (T - \theta_1), \quad a_2 = a_2' (T - \theta_2). \tag{23}$$

Если $n=0$, т. е. в случае отсутствия взаимодействия между подрешетками, имеем для каждой подрешетки обычный закон Кюри—Вейсса:

$$I_1 = \frac{H}{a_1' (T - \theta_1)}, \quad I_2 = \frac{H}{a_2' (T - \theta_2)}.$$

Знак a_1 и a_2 должен быть положительным для согласия с экспериментом. Отсюда $a_1' > 0$, $a_2' > 0$, $T > \theta_1$, $T > \theta_2$. Для ферримагнетика при $n > 0$, решая систему уравнений (22), получим

$$I_1 = \frac{a_2 - n}{a_1 a_2 - n^2} H, \quad I_2 = \frac{a_1 - n}{a_1 a_2 - n^2} H. \tag{24}$$

Отсюда, используя (23), получим известный закон Нееля [10] для парамагнитной восприимчивости ферримагнетика

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \tag{25}$$

где параметры C, χ_0, σ, θ выражаются через термодинамические коэффициенты:

$$C = \frac{1}{a_1'} + \frac{1}{a_2'}, \tag{26}$$

$$\chi_0 = \frac{\dfrac{1}{a_1'} + \dfrac{1}{a_2'}}{\dfrac{a_1'\theta_1 + a_2'\theta_2 + 2n}{a_1' + a_2'} - (\theta_1 + \theta_2)},$$

$$\theta = \frac{a_1'\theta_1 + a_2'\theta + 2n}{a_1' + a_2'},$$

$$\sigma = -\frac{a_1' a_2'}{a_1' + a_2'} \left[\frac{a_1'\theta_1 + a_2'\theta_2 + 2n}{a_1' + a_2'} \left(\frac{a_1'\theta_1 + a_2'\theta_2 + 2n}{a_1' + a_2'} - \theta_1 - \theta_2 \right) + \theta_1\theta_2 - \frac{n^2}{a_1' a_2'} \right].$$

Таким образом, термодинамическая теория позволяет объяснить основные особенности поведения ферримагнитных веществ в области точки Кюри как в парамагнитном, так и ферримагнитном состояниях. Наряду с обоснованием известного закона Нееля для парамагнитной восприимчивости [10], на основе термодинамической теории может быть получено экспериментально установленное уравнение для описания истинного намагничивания вблизи точки Кюри в оксидных ферримагнетиках — ферритах [11, 12, 14]:

$$\alpha + \beta I^2 = \frac{H}{I}. \tag{27}$$

Действительно, из уравнений (12) и (13) для результирующей намагниченности ферримагнетика $I = (1 - \xi) I_1$ можно найти

$$\frac{2\xi}{(1-\xi)^2}\left(\sqrt{a_1 a_2} - n\right) I + \frac{b_1 + b_2\xi^4}{(1-\xi)^4} I^3 = H. \tag{28}$$

Это уравнение совпадает с (27), если положить для экспериментально определяемых α и β:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\xi}{(1-\xi)^2}\left(\sqrt{a_1 a_2} - n\right) = \frac{2\xi}{(1-\xi)^2} A (T - \theta), \\ \beta &= \frac{b_1 + b_2\xi^4}{(1-\xi)^4}. \end{aligned} \tag{29}$$

Кривые намагничивания ферримагнетика подчиняются вблизи точки Кюри тому же уравнению, которое следует из термодинамической теории [4, 5] и экспериментальных данных [12, 13] для ферромагнетиков. Однако процесс истинного намагничивания, как следует из наших результатов, довольно специфичен и имеет ферримагнитный характер.

Увеличение магнитного поля приводит к возрастанию направленного по полю вектора намагниченности первой подрешетки I_1, одновременно имеет место пропорциональное увеличение направленного против поля вектора намагниченности второй подрешетки I_2:

$$\Delta I_2 = -\xi \Delta I_1.$$

Это следует из уравнений (12) и (13), из которых видно, что не только при изменении температур, но и поля намагниченности первой и второй подрешеток, оставаясь все время антипараллельными, изменяются пропорционально друг другу. Таким образом, ферримагнитное состояние с антипараллельно ориентированными векторами намагниченностей подрешеток сохраняется и при наложении поля вблизи точки Кюри. Роль магнитного поля сводится лишь к индуцированию значительно больших по величине антипараллельных молекулярных полей nI_1 и nI_2, обусловливающих ферримагнитное состояние. Конечно, такое поведение ферримагнетика должно наблюдаться только тогда, когда приложенные поля значительно меньше молекулярных полей (этот случай и был рассмотрен нами).

Ферримагнитный порядок при наличии поля сохраняется и при $T > \theta$ вплоть до некоторой температуры T_0, благодаря тому, что непосредственно выше точки Кюри молекулярные поля значительно больше приложенного магнитного поля. Поскольку очень близко от точки перехода $\xi^2 = \frac{a_1}{a_2} < 1$ и $n^2 \simeq a_1 a_2$, то $a_2 > n$, а $a_1 < n$. Отсюда и из уравнений (24) следует, что при $T > \theta$, но близко к точке Кюри $I_1 > 0$, а $I_2 < 0$. При дальнейшем возрастании температуры термодинамические коэффициенты a_1 и a_2 меняются, согласно (23), а вектор намагниченности подрешетки, антипараллельный полю уменьшается и при некоторой температуре $T_0 = \frac{n}{a_1'} + \theta_1$, обращается в нуль, после чего I_2 становится параллельным магнитному полю (ферримагнитный порядок при $T > T_0$ и $H \neq 0$ заменяется ферромагнитным).

В заключение приношу благодарность проф. К. П. Белову за постановку задачи и ценные замечания по работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Landay L. D. Sow. Phys., 4, 675, 1933.
2. Ландау Л. Д. ЖЭТФ, 7, 19, 1937.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.— Л., Физматгиз, 1951.
4. Вонсовский С. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., **11**, 485, 1947.
5. Гинзбург В. Л. ЖЭТФ, **17**, 833, 1947
6. Дзялошинский И. Е. ЖЭТФ, **32**, 1547; **33**, 1545, 1957.
7. Туров Е. А. Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
8. Боровик-Романов А. С. Сб. «Антиферромагнетизм и ферриты». М., Изд-во АН СССР, 1962.
9. Сирота Н. Н. Сб.: «Ферриты». Минск, Изд-во АН БССР, 1960, стр. 72.
10. Neel L. Ann, de phys., **3**, 137, 1948.
11. Белов К. П., Большова К. М., Елкина Т. А. «Изв. АН СССР», сер. физич., **21**, 1047, 1957.
12. Белов К. П. Магнитные превращения. М., Физматгиз, 1959.
13. Белов К. П., Горяга А. Н. «Физика металлов и металловедение», **2**, 441, 1956.
14. Белов К. П., Никитин С. А. и др. ЖЭТФ, **55**, 53, 1968.

Поступила в редакцию
1. 12 1969 г.

Кафедра
общей физики для биологов