

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ 1970 г. \*)

538.22

**МАГНЕТИЗМ И ЛОКАЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛЯ \*\*)*****Л. Неель*****1. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОЛЕ ВЕЙССА**

Уже давно известно, что ферромагнетизм связан с взаимодействием между атомными магнитными моментами, стремящимися вопреки тепловому движению расположиться параллельно друг другу. Для количественного объяснения экспериментальных данных Пьер Вейсс предположил<sup>1a, b</sup>, что ферромагнетик ведет себя как чистый парамагнетик, т. е. как парамагнетик с независимыми носителями моментов, намагниченность которого определяется выражением  $J=f(H/T)$ , и что эффект взаимодействия эквивалентен взаимодействию с фиктивным магнитным полем  $h_m$ , называемым *молекулярным полем*, пропорциональным намагниченности:

$$h_m = nJ,$$

которое прибавляется к внешнему приложенному полю  $H$ . Таким образом, при достаточно малой напряженности поля  $H$  получается закон намагничения, называемый законом Кюри — Вейсса:

$$J = \frac{CH}{(T-\Theta)}, \quad (1)$$

где  $\Theta = nC$ . Для положительных значений  $\Theta$  восприимчивость  $J/H$  становится бесконечной, когда температура опускается ниже точки Кюри  $\Theta$ . Начиная с этой температуры  $\Theta$ , вплоть до абсолютного нуля, вещество обладает некоторой *спонтанной намагниченностью*  $J_s$ , возникшей под действием молекулярного поля  $h_m = nJ_s$ .

В этой модели молекулярное поле рассматривается как *однородное поле*, существующее внутри ферромагнитного образца. Кроме того, чтобы придать своей теории более законченный вид, Вейсс ввел *энергетическое молекулярное поле*, определяемое из внутренней энергии  $U$  посредством соотношения

$$H_m = -\frac{\partial U}{\partial J},$$

\*) Copyright the Nobel Foundation 1971.

\*\*) Louis Néel, Magnétisme et champ moléculaire local. Conférence Nobel, 11 décembre 1970. Reimpression de Les prix Nobel en 1970, Stockholm, 1971, pp. 57—177. Перевод Л. М. Коврижных.

и корректирующее молекулярное поле  $h_m$ , фигурирующее в уравнении состояния и определяемое, как было указано выше, с помощью соотношения

$$J = f((H + h_m)/T).$$

Термодинамика показывает, что между этими двумя полями имеет место соотношение

$$H_m = h_m - T \frac{\partial h_m}{\partial T}.$$

Подобная теория позволяет весьма просто и красиво объяснить энергетические свойства ферромагнитных тел. Однако однородность молекулярного поля и все вытекающие отсюда последствия (в частности, линейный характер изменения обратной восприимчивости при изменении температуры) рассматривались в ней как очевидные, что, несомненно, задержало дальнейшее развитие теории.

## 2. ЛОКАЛЬНОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОЛЕ

С другой стороны, Вейсс не смог дать удовлетворительное решение вопроса о природе молекулярных полей, и только в 1928 г. В. Гейзенберг нашел механизм взаимодействия, дающий удовлетворительный порядок величины. Для нас здесь достаточно будет заметить, что речь идет о взаимодействии на очень малых расстояниях, существенном лишь для непосредственно соседних атомов и пренебрежимо малом для более удаленных атомов.

Таким образом, для смеси, состоящей из двух сортов атомов, А и В, расположенных совершенно случайно, окружение разных атомов может быть совершенно различно и, следовательно, предположение о едином молекулярном поле, приводящее к одинаковому взаимодействию для всех атомов, оказывается совершенно неудовлетворительным. Проблема строгого теоретического описания подобного взаимодействия и сегодня еще далека от разрешения. Однако, сохранив простоту теории, основанной на представлении о молекулярном поле, можно ее существенно улучшить, если ввести понятие локального молекулярного поля.

Если обозначить через  $J_A$  и  $J_B$  намагниченности атомов типа А и В соответственно, то согласно Вейссу энергию  $E_c$  системы атомов А и В следует записать в виде

$$E_c = -n(J_A + J_B)^2/2.$$

В действительности, поскольку эта энергия равна сумме энергий взаимодействия непосредственных соседей А — А, В — А и В — В, она будет равна

$$E_c = -(n_{AA}J_A^2 + 2n_{AB}J_AJ_B + n_{BB}J_B^2)/2.$$

Таким образом, мы приходим к необходимости отбросить понятие единого молекулярного поля и ввести локальные молекулярные поля  $h_A = n_{AA}J_A^2 + n_{AB}J_AJ_B$  и  $h_B = n_{AB}J_AJ_B + n_{BB}J_B^2$ , действующие на атомы типа А и В соответственно.

Впервые этот метод был развит<sup>2а</sup> мною в 1932 г., когда я показал, что восприимчивость  $\chi$  смеси, состоящей из атомов двух типов, А и В, равна

$$\begin{aligned} \chi = T(PC_A + QC_B) - PQC_AC_B(n_{AA} + n_{BB} - 2n_{AB}) \times \\ \times [T^2 - T(Pn_{AA}C_A + Qn_{BB}C_B) + PQC_AC_B(n_{AA}n_{BB} - n_{AB}^2)]^{-1}, \end{aligned}$$

где  $C_A$  и  $C_B$  — постоянные Кюри для атомов сорта А и В соответственно, а  $P$  и  $Q$  — их относительные количества в смеси. Отсюда, в частности, следует, что зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi$  от температуры представляется уже не прямой линией, а гиперболой.

Эта теория была использована мною для объяснения свойств сплава платины и кобальта, а несколько позже<sup>2г</sup> — сплавов железа и кобальта, железа и никеля и кобальта и никеля.

В то время подобная интерпретация была встречена без энтузиазма. Существование прямых Кюри — Вейсса, выражающих зависимость  $\chi^{-1}(T)$ , представлялось столь твердо установленным, что, даже когда эксперимент давал кривую линию, ее пытались представить в виде последовательности прямых отрезков, каждый из которых соответствовал своему магнитному состоянию, подчиняющемуся закону Кюри — Вейсса.

### 3. ФЛУКТУАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ ВЕЙССА

Согласно элементарной теории Вейсса коэффициент  $n$ , которому пропорционально молекулярное поле, и температура Кюри  $\Theta$  являются положительными величинами, и легко понять, что это молекулярное поле, имея конечное и положительное значение, когда все атомные моменты расположены параллельно друг другу, может вызвать это упорядоченное состояние. Однако Вейсс со своими сотрудниками вскоре пришел к выводу, что парамагнитные свойства некоторых солей могут быть удовлетворительно описаны формулой, аналогичной (1), но с отрицательной постоянной  $\Theta$ , т. е. при отрицательных значениях молекулярного поля. Но невозможно себе представить, как подобное поле могло бы создать упорядоченность при низких температурах.

С другой стороны, теория Вейсса оказалась неспособной объяснить свойства таких парамагнитных металлов, как марганец, хром, магнитная восприимчивость которых почти не зависит от температуры и слишком велика, чтобы ее можно было объяснить парамагнетизмом Паули, т. е. парамагнетизмом электронов.

Примерно таково было положение дел в 1930 г., когда я заинтересовался различием между двумя точками Кюри, т. е. причиной того, почему парамагнитная точка Кюри  $\Theta_p$ , определенная из закона Кюри — Вейсса, отличается от ферромагнитной точки  $\Theta_f$  Кюри, т. е. температуры, при которой исчезает спонтанная намагниченность, тогда как согласно теории Вейсса эти температуры должны быть равны друг другу:  $\Theta_f = \Theta_p$ . Для объяснения этого различия я ввел понятие тепловых флуктуаций молекулярного поля, существование которогоказалось очевидным, поскольку именно оно приводит к взаимодействию между соседними атомами. Эти тепловые флуктуации являются временными флуктуациями, однако изучение их привело меня к исследованию также пространственных флуктуаций и к анализу следствий, вытекающих из закона элементарного магнитного взаимодействия, а именно, к выводу о существовании энергии связи между двумя непосредственно соседними атомами, равной  $w \cos \alpha$ , где  $\alpha$  — угол между их магнитными моментами.

### 4. ПОСТОЯННЫЙ ПАРАМАГНЕТИЗМ

Постоянная  $w$  может быть как отрицательной, так и положительной; первый случай соответствует ферромагнетизму, второй — отрицательному молекулярному полю. В этом последнем случае использование молекулярного поля, допустимое при высоких температурах, когда расположение всех атомов в среднем одинаково, не является возможным при низких

температурах, поскольку атомы при этом стремятся сгруппироваться в пары с антипараллельными моментами.

Таким образом, мною было замечено<sup>(2)</sup>, стр. 64), что в объемно-центрированной кубической решетке, состоящей из двух взаимно проникающих простых кубических подрешеток, устойчивое равновесие при низких температурах соответствует некоторой ориентации атомных моментов одной подрешетки и противоположной ориентации атомных моментов другой подрешетки, как это показано на рис. 1 в случае плоской решетки.

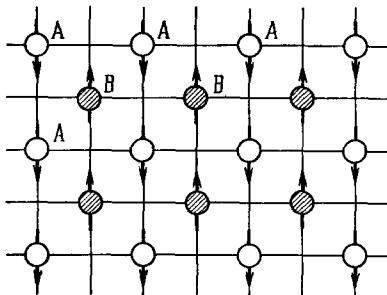


Рис. 1. Разложение плоской решетки на две подрешетки, намагниченные антипараллельно.

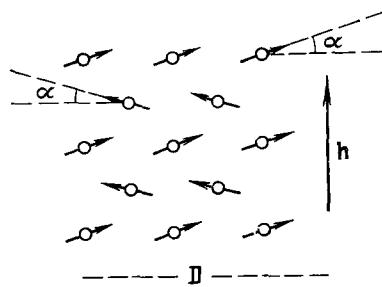


Рис. 2. Изменение системы из антипараллельных моментов под действием поля  $h$ .

Под действием магнитного поля ориентация атомов меняется (рис. 2) и система приобретает индуцированную намагниченность, средняя величина которой, рассчитанная на один атом, определяется выражением

$$\bar{\mu} = \mu^2 H / 6pr,$$

где  $\mu$  — магнитный момент атома, а  $2r$  — число его соседей. Таким образом, получается *постоянный парамагнетизм*, т. е. магнитная восприимчивость, не зависящая от напряженности поля и температуры.

Однако при достаточно высоких температурах мы снова должны получить закон Кюри — Вейсса, подобный (1).

Чтобы проанализировать переход от постоянного парамагнетизма к парамагнетизму Кюри — Вейсса, я предположил, для простоты, что все атомы можно сгруппировать в независимые между собой пары, внутренняя энергия каждой из которых равна  $w \cos \alpha$ . Таким образом, получаем

$$\bar{\mu} = (\mu^2 H / 3w) \{ [1 - (2w/kT)] / (e^{2w/kT} - 1) \}.$$

График зависимости обратной восприимчивости от температуры представлен на рис. 3. При изменении температуры от 0 до  $\Theta$  восприимчивость меняется всего лишь на 1,4 %.

В другой работе<sup>(2)</sup>, появившейся почти в то же время, этот механизм был использован мною для объяснения постоянного парамагнетизма марганца и хрома; при этом значения постоянных  $\Theta$  были взяты равными  $-1720^\circ$  К и  $-4150^\circ$  К соответственно. Для подтверждения этого механизма я показал, что при разбавлении марганца и хрома медью, серебром или золотом наблюдается последовательный переход от постоянного парамагнетизма к парамагнетизму Кюри — Вейсса, как этого и следовало ожидать согласно изложенной выше теории при уменьшении взаимодействия, т. е. величины  $\Theta$ .

В 1936 г. я снова обратился<sup>(2b)</sup> к теории отрицательных взаимодействий в области низких температур, учтя связь атомных моментов с кристаллической решеткой. Энергия связи была взята равной  $w' \cos 2\Theta$ , где  $\Theta$  — угол между магнитным моментом атома и некоторым выделенным

направлением  $D$  в кристалле. В этом случае, как можно показать, магнитная восприимчивость оказывается весьма сложной функцией величины магнитного поля  $H$  и угла  $\beta$  между  $H$  и  $D$ . Для различных значений  $\beta$  она изображена на рис. 4.

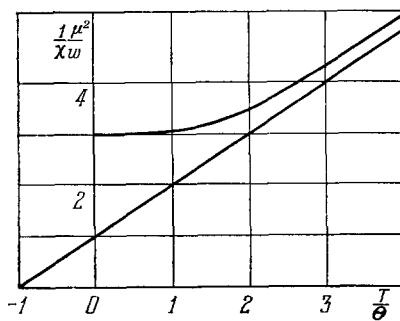


Рис. 3. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для системы, состоящей из пар атомов с антипараллельными моментами, ориентированными случайным образом.

В частности, если магнитное поле параллельно выделенному направлению  $D$ , то восприимчивость, равная нулю при достаточно слабых полях, при  $H = H_0 = (8\pi\mu''/\mu^2)^{1/2}$  испытывает скачок и принимает постоянное значение, равное  $\chi_m = \mu^2/4\pi\mu$ : когда поле  $H$  достигает значения  $H_0$ , атомные моменты, параллельные вначале  $D$  и  $H$ , внезапно ориентируются в перпендикулярном направлении. Впервые это явление наблюдали Гортер с сотрудниками<sup>3</sup> пятнадцать лет спустя, в 1951 г., в экспериментах с хлористым соединением  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  при температуре  $4,1^\circ K$ .

Таким образом, из этой теории следует, что для смешанного кристаллического образца, состоящего из большого числа частей со случайными направлениями  $D$ , в слабых полях восприимчивость меньше, чем в сильных полях, и меняется при изменении температуры примерно так, как показано на рис. 5. Можно заметить, что температуры перехода при этом не существует: переход от постоянного парамагнетизма к парамагнетизму Кюри — Вейсса осуществляется непрерывным образом.

##### 5. ОТКРЫТЫЕ ТОЧКИ ФЕРРОМАГНИТНОГО ПЕРЕХОДА

В том же 1936 г. у меня возникла мысль<sup>26</sup> применить теорию локального молекулярного поля к системе, использованной мною в предыдущих работах и состоящей из двух подрешеток, А и В, с намагнченностями  $J_A$  и  $J_B$  (причем для достаточно низких температур и при

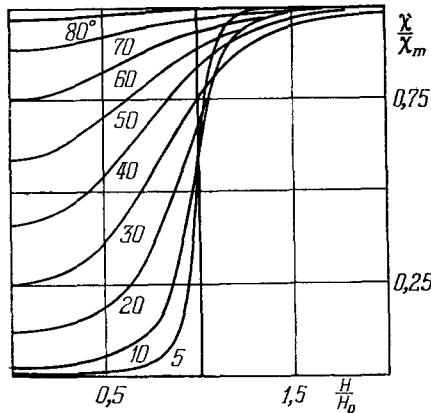


Рис. 4. Зависимость восприимчивости от магнитного поля и направления магнитных моментов в кристаллической решетке для системы антипараллельных моментов.

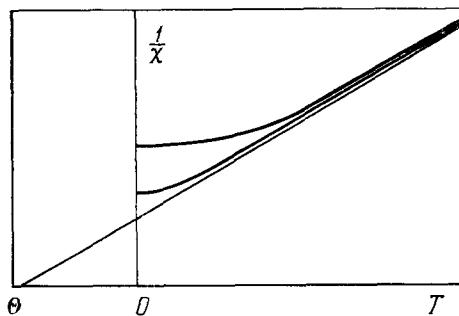


Рис. 5. Влияние величины магнитного поля на восприимчивость системы из антипараллельных моментов.

$H = 0$   $J_A = -J_B$ ) и представить взаимодействие с помощью фиктивных полей  $H_A$  и  $H_B$ .

Из этой теории следовало, что две подрешетки должны приобретать спонтанную намагниченность в противоположных направлениях, исчезающую при некоторой температуре  $\Theta_N$ . По предложению Гортера это значение температуры принято называть теперь температурой Нееля. Таким образом, было открыто магнитное вещество нового типа, состоящее из двух идентичных взаимно проникающих ферромагнетиков с противоположно направленными спонтанными намагниченностями. При этом величины, зависящие от квадрата спонтанной намагниченности, такие, например, как удельная теплоемкость, должны иметь для него такой же ход, как и для обычных ферромагнитных веществ.

При отсутствии связи с кристаллической решеткой восприимчивость остается постоянной при  $0 < T < \Theta_N$ , а затем при  $T > \Theta_N$  изменяется согласно закону Кюри — Вейсса, оставаясь непрерывной в точке Кюри.

Спустя два года Скир, Бизет и Тсай обнаружили<sup>4</sup>, что MnO обладает предсказанными свойствами и, в частности, температурой перехода, равной  $\Theta_N = 116^\circ\text{K}$ .

Позднее, в 1949 г. Шалл и Смарт<sup>5</sup>, используя метод дифракции нейтронов, показали, что, как и предсказывала теория, атомные моменты действительно имеют противоположные направления.

Ф. Биттер развел теорию дальше и рассчитал вплоть до точки перехода  $\Theta_N$  восприимчивость тела, находящегося в магнитном поле, параллельном направлению  $\Delta$  антипараллельных моментов<sup>6</sup>. Он предложил назвать этот новый тип магнитных веществ *антиферромагнетиками*<sup>4</sup>).

В 1941 г. Ван-Флек обобщил полученные результаты<sup>7</sup>.

Окончательно, в зависимости от ориентации магнитного поля  $\mathbf{H}$  по отношению к направлению  $\Delta$  антиферромагнетизма, т. е. по отношению к выделенному направлению в кристаллической решетке, которому в отсутствие внешнего магнитного поля параллельны или антипараллельны атомные моменты, имеет место следующая ситуация. Если поле  $\mathbf{H}$  направлено перпендикулярно к  $\Delta$ , получаем кривую 1<sup>2</sup> рис. 6; если  $\mathbf{H}$  параллельно  $\Delta$ , — кривую 2<sup>6</sup>. Наконец, для смешанного кристаллического образца получаем среднюю кривую 3, из которой видно, что в точке  $\Theta_N$ , соответствующей температуре Нееля, восприимчивость имеет острый максимум, сопровождаемый также резким максимумом удельной теплоемкости. При температурах меньше критической температуры  $\Theta_N$  имеет место антиферромагнитная структура, которая может быть обнаружена по дифракции нейтронов.

В настоящее время известно чрезвычайно большое число различных ферромагнитных веществ; в основном это переходные металлы, содержащие кислород или серу. Они очень интересны с теоретической точки зрения, но не имеют особого значения для практических приложений.

<sup>4)</sup> Существование антиферромагнетиков было предсказано теоретически в 1933 г. Л. Д. Ландау. (Прим. ред.)

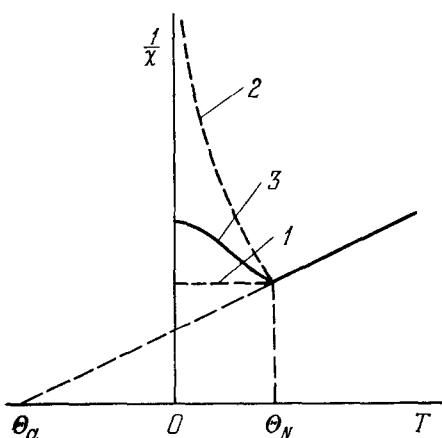


Рис. 6. Зависимость обратной восприимчивости антиферромагнитного вещества от температуры.

## 6. ДРУГИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МАГНЕТИЗМА

Необходимо отметить, что теория, которую я развивал с 1930 по 1938 г., ставила своей целью определение энергии элементарного взаимодействия  $w$  между двумя одинаковыми или различными атомами, находящимися в непосредственной близости один к другому. Тогда представлялось возможным найти некоторый универсальный закон, определяющий  $w$  как функцию только расстояния между рассматриваемыми атомами.

Разумеется, такая точка зрения была несколько упрощенной и надежды оказались тщетными. Тем не менее, на этом пути удалось получить определенные результаты, которые позволили обнаружить интересные корреляции между аномалиями при расширении, влиянием давления и тепловыми вариациями молекулярного поля. Эти вопросы еще и поныне остаются на повестке дня.

Как бы то ни было, в 1938 г. я на восемь лет оставил проблему взаимодействия и локальные молекулярные поля и посвятил себя другим вопросам. Основными из них были: закон Рэлея, мелкие зерна и влияние внутренних полей рассеяния.

Проблема защиты кораблей от магнитных мин с помощью предложенного мною метода, заключавшегося в сообщении кораблю постоянной намагниченности, равной и противоположной намагниченности, индуцируемой магнитным полем Земли, привлекла мое внимание к закону намагничивания ферромагнетиков в слабых полях  $^{2c}$ , носящему название закона Рэлея.

Я изучал также весьма подробно роль, которую играют размагничивающие внутренние поля или поля рассеяния, вплоть до их пренебрежимо малых значений. Таким образом, удалось более строго с учетом случайной ориентации кристаллитов  $^{2k}$  и присутствия полостей или немагнитных включений  $^{2e}$  описать закон приближения к насыщению при намагничивании и построить более общую теорию коэрцитивного поля, учитывающую как нерегулярность внутренних механических напряжений, так и наличие полостей или немагнитных включений  $^{2u}, t$ . Идя в том же направлении, я развивал теорию  $^{2p}$  намагничивания кристаллов различного типа, каждый из которых характеризуется своим числом фаз, т. е. числом различных видов элементарных областей с параллельными намагниченностями. Эта теория, оказавшаяся в полном согласии с экспериментальными данными, разрешила вопрос, остававшийся до тех пор не ясным.

Наконец, в 1942 г. я показал, что достаточно малые ферромагнитные зерна должны состоять только из одного элементарного домена и вести себя, в зависимости от размеров, либо как суперпарамагнитное вещество, либо как совокупность маленьких постоянных магнитов; при этом макроскопически они должны характеризоваться гистерезисным циклом с повышенным значением коэрцитивного поля. Таким образом, открылась возможность создания постоянных магнитов с помощью зерен из мягкого железа, обладающих только анизотропией формы. Подобные свойства и их приложения были изучены Л. Вейлем. Публикация всех этих результатов задержалась до 1947 г.  $^{2k}$ , что было связано с немецкой оккупацией и необходимостью сохранить в тайне техническую документацию.

## 7. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛЕВЫХ ФЕРРИТОВ

В 1947 г. после изучения работы Вервея и Хейлмана  $^8$  о структуре ферритов, я снова обратился к их изучению. Эти ферриты, имеющие структуру шпинеля, т. е. типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$ , где M — некоторый двухвалентный металл, по своим магнитным свойствам делятся на две категории: *парамагнитные ферриты*, когда M представляет собой цинк или кадмий,

и *ферромагнитные ферриты*, когда М представляет собой марганец, кобальт, никель. Эти последние представляют большой практический интерес, поскольку они являются электрическими изоляторами, и не меньший теоретический интерес, так как эти ферриты обладают интересными свойствами, сильно отличающимися от свойств классических ферромагнетиков. Так, например, их молекулярный момент при насыщении, меняющийся от  $1\mu_B$  до  $5\mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), гораздо меньше, чем суммарный магнитный момент всех ионов, содержащихся в молекуле и изменяющийся от  $10\mu_B$  до  $15\mu_B$ . Кроме того, ниже точки Кюри изменение обратной восприимчивости при изменении температуры носит весьма необычный характер и имеет вид гиперболы, вогнутой в направлении оси температур, причем асимптота этой гиперболы со стороны высоких температур пересекает ось температур в точке, соответствующей отрицательному значению абсолютной температуры.

А. Серп, которой мы обязаны рядом красивых экспериментов по изучению ферритов, объясняла<sup>9</sup> ход кривой  $\chi^{-1}(T)$  как результат наложения парамагнетизма, не зависящего от температуры и связанного с ионами трехвалентного железа, подобными входящим в соединения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Но поскольку этот парамагнетизм не является атомным свойством, непонятно, почему ионы трехвалентного железа сохраняют в ферритах тот же постоянный парамагнетизм, что и в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В кристаллических структурах ионы металла, расположенные между узлами кубической решетки ионов кислорода, занимают положения А, в котором они окружены четырьмя ионами  $\text{O}^{2-}$ , и положения В, где они окружены шестью ионами  $\text{O}^{2-}$ . Существуют две категории ферритов: *нормальные ферриты*, у которых два иона  $\text{Fe}^{3+}$  молекулы занимают положения А, а ион  $M^{2+}$  — положение В. В *обращенных ферритах* один из ионов  $\text{Fe}^{3+}$  занимает положение А, а два других — положения В. Из опытов с рентгеновскими лучами Вервей и Хейлман сделали вывод, что ферромагнитные ферриты представляют собой обращенные ферриты, а парамагнитные ферриты — нормальные.

## 8. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ФЕРРИМАГНЕТИЗМА

Для объяснения магнитных свойств я предположил<sup>2B</sup>, что преобладающим взаимодействием является взаимодействие между ионами, занимающими положения А, и ионами, занимающими положения В, причем энергия этого взаимодействия существенно отрицательна. При абсолютном нуле силы взаимодействия вызывают такую ориентацию магнитных моментов ионов, что все ионы, находящиеся в положениях А, имеют параллельные друг другу моменты, причем их суммарный момент  $M_{as}$  противоположен суммарному моменту  $M_{bs}$  ионов, находящихся в положениях В, которые также направлены параллельно друг другу. При этом наблюдаемая спонтанная намагниченность равна разности  $|M_{as} - M_{bs}|$ .

Для изучения следствий, вытекающих из этого предположения, я применил введенное ранее<sup>2a</sup> понятие локального молекулярного поля к двум подрешеткам А и В. Предполагая все ионы, образующие каждую подрешетку, полностью идентичными, обозначим через  $\lambda$  и  $\mu$  ( $\lambda + \mu = 1$ ) относительные количества магнитных ионов, образующих соответственно решетки А и В, а через  $n$ ,  $n\alpha$  и  $n\beta$  — коэффициенты молекулярного поля соответствующие взаимодействиям АВ, АА и ВВ. Анализ показывает, что зависимость величины спонтанной намагниченности от температуры для таких систем имеет весьма необычную форму, изображенную схематически на рис. 7. Римские цифры соответствуют областям, обозначенным теми же цифрами на плоскости  $\alpha$ ,  $\beta$ , представленным на рис. 8; область

внизу слева соответствует парамагнетизму. Все типы кривых, представленных на рис. 7, в дальнейшем были обнаружены экспериментально.

Выше точки Кюри  $\Theta_p$  феррит становится парамагнетиком с восприимчивостью, определяемой соотношением

$$\chi^{-1} = TC^{-1} + \chi_0^{-1} - \sigma(T - \Theta)^{-1},$$

где

$$\chi_0^{-1} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta), \quad \sigma = nc^2\lambda\mu [\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2,$$

$$\Theta = nc\lambda\mu(2 + \alpha + \beta).$$

Таким образом, мы имеем вещества, ферромагнетизм которых связан (и это весьма примечательно) с отрицательным взаимодействием и

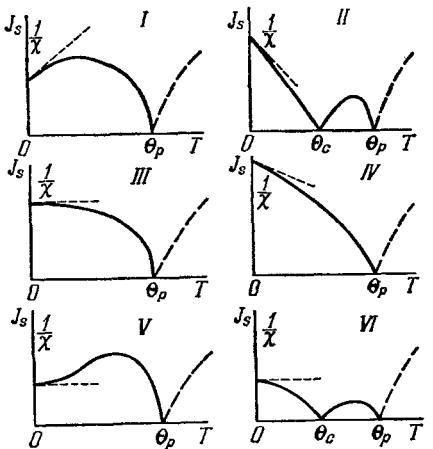


Рис. 7. Различные возможные типы зависимости спонтанной намагниченности и обратной восприимчивости ферримагнетика от температуры.

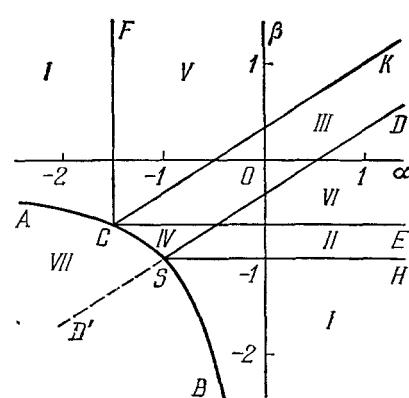


Рис. 8. Возможные типы кривых рис. 7 в плоскости  $\alpha, \beta$ .

свойства которых заметно отличаются от свойств классических ферромагнетиков. Они заслуживают специального названия, и я предложил называть их *ферримагнетиками*.

#### 9. СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эта теория позволяет непосредственно объяснить <sup>2в</sup> свойства ферритов из магния, свинца и кальция, таких, как магнетит  $Fe_3O_4$  и сурьмянистый марганец  $Mn_2Sb$ . Для примера на рис. 9—12 представлены экспериментальные и теоретические значения спонтанной намагниченности и обратной восприимчивости как функции температуры для соединений  $Fe_3C_4$  и  $Mn_2Sb$ . Поскольку это сравнение оказалось весьма обнадеживающим, а количество экспериментальных данных, имевшихся к тому времени, было явно недостаточно, вслед за этим был поставлен ряд новых экспериментов для проверки развитой теории.

В чистых обращенных ферритах типа  $Fe_2O_3MO$ , где  $M = Mn, Fe, Co, Ni$ , магнитный момент насыщения при абсолютном нуле должен быть просто равен магнитному моменту иона  $M$ , поскольку момент двух ионов  $Fe^{3+}$  полностью компенсируется из-за их различного положения в пространстве. Рис. 13 позволяет сравнить результаты теории и эксперимента. Точками отмечены экспериментальные данные <sup>10</sup>. Прямая представляет собой результаты теории, учитываяющей только лишь спиновые моменты.

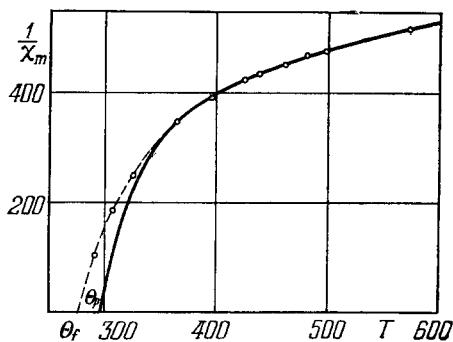


Рис. 9. Зависимость обратной магнитной восприимчивости магнетита от температуры (теоретическая кривая и экспериментальные точки; видно различие между ферромагнитной и парамагнитной точками Кюри).

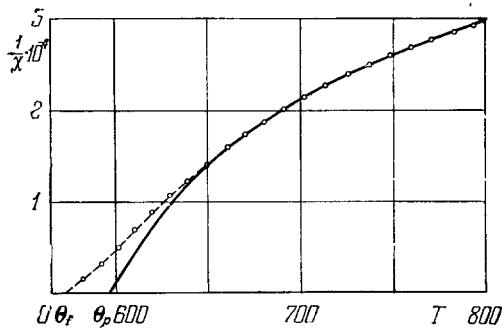


Рис. 11. Зависимость обратной восприимчивости сурьмянистого марганца от температуры (экспериментальные точки и теоретическая кривая).

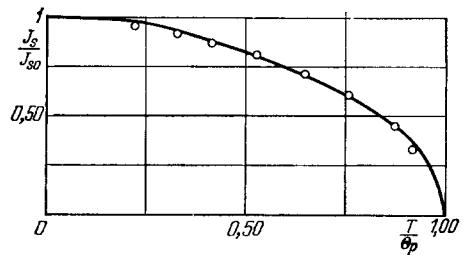


Рис. 10. Зависимость спонтанной намагниченности магнетита от температуры (экспериментальные точки и кривая, рассчитанная теоретически с коэффициентами молекулярного поля, вычисленными по восприимчивости).

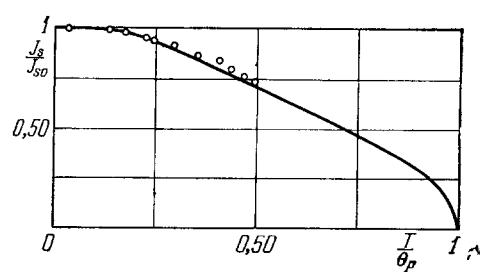


Рис. 12. Зависимость спонтанной намагниченности сурьмянистого марганца  $Mn_2Sb$  от температуры (экспериментальные точки и кривая, рассчитанная теоретически с коэффициентами молекулярного поля, вычисленными по восприимчивости).

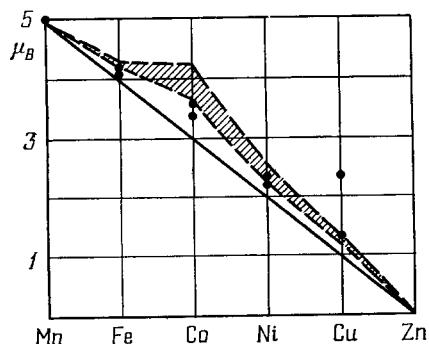


Рис. 13. Намагниченность некоторых ферритов при абсолютном насыщении для различных ионов М.

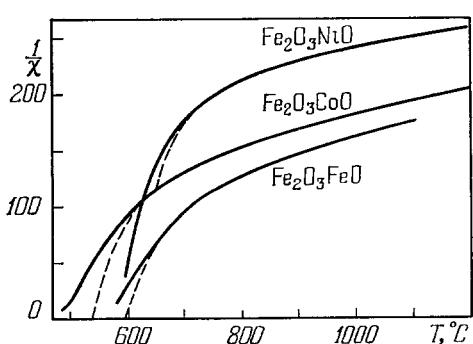


Рис. 14. Зависимость обратной восприимчивости различных ферритов от температуры (сплошные кривые построены по данным эксперимента, штриховые — теоретически вычисленные).

а заштрихованная область — результаты теории, исправленной с учетом орбитального момента, выведенного из эффективного момента соответствующих парамагнитных солей. Согласие между теорией и экспериментом весьма удовлетворительно. Для медного феррита, как показывают эксперименты, величина момента при насыщении зависит от теплового режима,

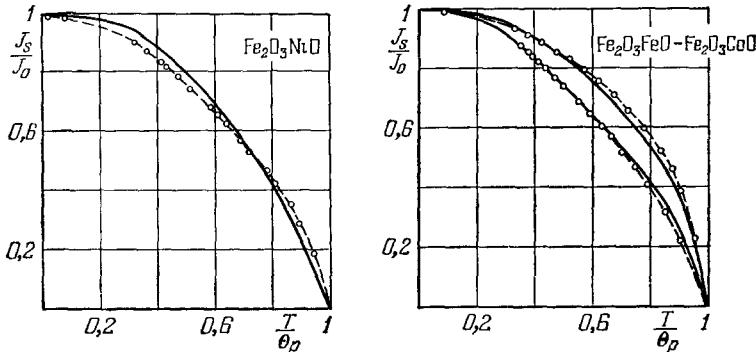


Рис. 15. Зависимость спонтанной намагниченности различных ферритов от температуры (экспериментальные точки и кривые, рассчитанные теоретически с коэффициентами молекулярного поля, вычисленными по восприимчивости).

в котором проводятся измерения. Будучи медленно охлажденным, этот феррит приобретает обращенную структуру, тогда как при высокой температуре ионы  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются случайно как в положениях A, так и в положениях B, поскольку разница между энергией нормальной и обращенной структурами не велика и равна по порядку величины  $kT$ . Подробный анализ этого явления показывает, что такая интерпретация является правильной и еще раз подтверждает теорию ферримагнетизма<sup>2</sup>. Для этого же класса ферритов удается также удовлетворительно объяснить экспериментальные результаты по измерению зависимости намагниченности<sup>11</sup> и восприимчивости от температуры ниже точки Кюри<sup>12</sup>. Рис. 14 и 15, на которых приведены кривые для ферритов железа, кобальта и никеля, иллюстрируют согласие между теорией и экспериментом.

Кроме того, изучая магнетит по расщеплению нейтронов, Шалл с сотрудниками показал<sup>13</sup>, что магнитные моменты атомов, находящихся в положениях A, действительно антипараллельны магнитным моментам атомов, занимающих положения B.

Теория ферримагнетизма позволяет также объяснить поведение смешанных ферритов, таких, например, как никель-цинковые, имеющие формулу  $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ . Атом цинка, заменяющий атом никеля, располагается в положении A, поскольку это положение предпочтительнее для цинка; одновременно ион  $\text{Fe}^{3+}$ , находившийся в положении A, переходит в положение B, занимая место, освободившееся в результате ухода иона никеля, и одновременно переворачивая свой момент,

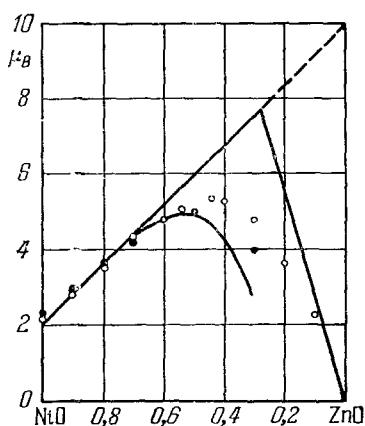


Рис. 16. Зависимость намагниченности при насыщении никель-цинковых ферритов от относительного содержания цинка (экспериментальные точки и расчетная кривая).

равный  $5\mu_B$ . Таким образом, чистое изменение момента насыщения будет равно разности между  $10\mu_B$ , возникшими из-за переворачивания, и  $2\mu_B$ , возникшими из-за ухода иона никеля  $Ni^{2+}$ , т. е.  $8\mu_B$ . Следовательно, тангенс начального угла наклона кривой намагниченности при насыщении как функции  $x$  должен быть равен  $8\mu_B$ . Экспериментальные данные подтверждают это предсказание (рис. 16).

#### 10. СЛУЧАЙ ПИРРОТИНА

Вскоре та же теория позволила разрешить загадку магнитного колчедана  $Fe_7S_8$  — ферромагнитного соединения, в течение долгого времени изучавшегося Вейссом<sup>6, 10a</sup> и обладавшего малым моментом насыщения порядка  $3\mu_B$ , тогда как согласно его формуле ожидалось значение почти в десять раз больше. Пирротин обладает той же кристаллической структурой, типа B8 по Эвалльду,

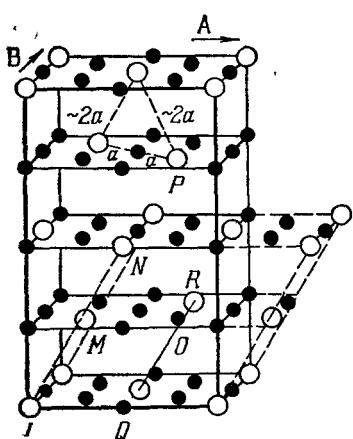
что и сернистое соединение  $FeS$ , являющееся типичным антиферромагнетиком. В этом последнем атомы железа, расположенные в последовательных плоскостях, перпендикулярных к диагональной оси, намагниченны так, что магнитные моменты всех атомов, находящихся в одной плоскости, направлены параллельно друг другу и антипараллельны магнитным моментам атомов, находящихся в следующей плоскости. Берто показал<sup>14</sup>, что в действительности пирротин представляет собой неполное соединение, формула которого должна иметь вид  $Fe_7S_8T$ , где Т означает вакантный узел в решетке, т. е. положение, которое должно было бы быть занято в соединении  $FeS$  ионом железа  $Fe^{2+}$  и которое здесь, т. е. в  $Fe_7S_8$ , остается незанятым. При низкой температуре вакантные узлы располагаются в определенном порядке и группируются, как это показано на рис. 17, в плоско-

Рис. 17. Кристаллическая структура пирротина при низких температурах (черными кружками изображены атомы железа, светлыми кружками — вакантные места; нечетные плоскости железа и атомы кислорода не изображены).

стях четного порядка, стараясь как можно дальше удалиться друг от друга. В плоскостях нечетного порядка все положения являются занятymi. Две подрешетки, являющиеся идентичными в случае  $FeS$ , становятся в случае  $Fe_7S_8$  различными, и мы получаем настоящий ферримагнетизм. Когда температура повышается и становится больше  $900^\circ K$ , упорядоченность вакантных узлов исчезает и две подрешетки становятся статистически одинаковыми. При этом парамагнитная восприимчивость пирротина принимает значения, близкие к значениям, полученным для  $FeS$ .

#### 11. ОТКРЫТИЕ ГРАНАТОВЫХ ФЕРРИТОВ

Однако наилучшей иллюстрацией ферримагнетизма являются, без сомнения, гранатовые ферриты. Эти вещества с общей формулой  $Fe_5M_3O_{12}$ , где М — один из трехвалентных редкоземельных ионов, образуют важный класс магнитных соединений, свойства которых просто и строго объясняются теорией ферримагнетизма с тремя подрешетками. Кроме того, поскольку ионы металла, входящие в состав этих веществ, могут быть замещены большим числом различных способов, эти соединения представляют весьма большой интерес для теоретического изучения взаимодействий.



С практической точки зрения они также имеют немаловажное значение, так как представляют собой великолепный изоляционный материал, могут быть приготовлены в виде кристаллов больших размеров и обладают очень узкими резонансными линиями; они нашли себе широкое применение в различного рода устройствах, используемых в технике сверхвысоких частот.

История открытия этих веществ началась в Страсбурге в 1950 г., когда Форестье и Гио-Гийэн, нагревая эквимолекулярную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}$  — редкоземельный элемент), получили <sup>15</sup> сильно ферромагнитные вещества, температуры Кюри которых находятся в интервале от 520 до  $740^\circ\text{K}$  и которым они приписали структуру типа перовскита <sup>16a</sup>. Несколько позже они обнаружили забавный факт: при  $\text{M} = \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Yd}, \text{Gd}$  или  $\text{Sm}$  эти соединения обладают двумя точками Кюри, разнесенными на величину порядка сотни градусов, регулярно изменяющуюся в зависимости от атомного номера <sup>15b, 16b</sup>.

Эти результаты привлекли внимание ученых Гренобля: Потенэ и Блюм <sup>17</sup> изготовили феррит из гадолиния и показали, что наряду с двумя точками Кюри  $\Theta_1 = 570^\circ\text{K}$  и  $\Theta_2 = 678^\circ\text{K}$  у этого соединения имеется третья температура перехода  $\Theta_3 = 306^\circ\text{K}$ , отождествленная с температурой компенсации в смысле теории ферримагнетизма, т. е. с температурой, при которой изменяется знак спонтанной намагниченности (типы *II* и *IV* на рис. 7).

Для объяснения этих фактов я предположил <sup>24</sup>, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют ферримагнитную подрешетку А со структурой, не зависящей от вида  $\text{M}$ , суммарная спонтанная намагниченность которой противоположна намагниченности ионов  $\text{M}^{3+}$  подрешетки В.

Молекулярное поле  $h_A$ , описывающее действие А на В, должно быть достаточно слабым, чтобы, во всяком случае, при температуре больше  $100^\circ\text{K}$  намагниченность В была равной  $C_B h_A/T$ ; температура  $\Theta_3$  представляет собой температуру, при которой намагниченность В равна по величине и противоположна по направлению намагниченности А. Отсюда, в частности, следует, что температура  $\Theta_3$  должна быть тем ниже, чем меньше постоянная Кюри  $C_B$  для ионов  $\text{M}^{3+}$ . В соответствии с этим предсказанием теории несколькими днями позже было показано <sup>18</sup>, что ферриты с диспрозием и эрбием также обладают температурой компенсации, равной соответственно  $246^\circ$  и  $70^\circ\text{K}$ . Однако, несмотря на эти успехи, описанные модели не годились для описания структуры перовскита с формулой  $\text{FeMO}_3$ .

По-видимому, мы имели дело с другим смешанным соединением типа перовскита. Исходя из этого предложения, Берто и Форра в январе 1956 г. показали <sup>19</sup>, что речь шла о кубическом соединении  $\text{Fe}_5\text{M}_3\text{O}_{12}$  пространственной группы  $O_h^1 1a3d$  с восемью молекулами в одной ячейке, структура которого идентична структуре драгоценных камней, называемых гранатами (рис. 18). Первичная ферримагнитная группа состоит из 24 ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающих положения *d*, окруженных 4 ионами  $\text{O}^-$  и 16 ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , находящимися в положениях А и окруженными 6 ионами  $\text{O}^-$ . Эта система, связанная сильным взаимодействием, обладает магнитными

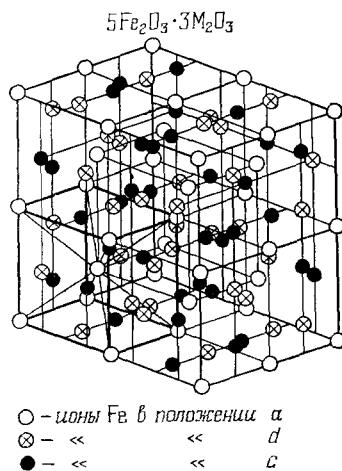


Рис. 18. Кристаллическая структура гранатовых ферритов.

свойствами, почти не зависящими от природы ионов  $M$ , с которыми она связана антиферромагнитно посредством слабого взаимодействия. Ее

магнитные свойства можно изучать изолированно, если выбрать в качестве  $M$  немагнитные ионы (например,  $Y$  или  $Lu$ ).

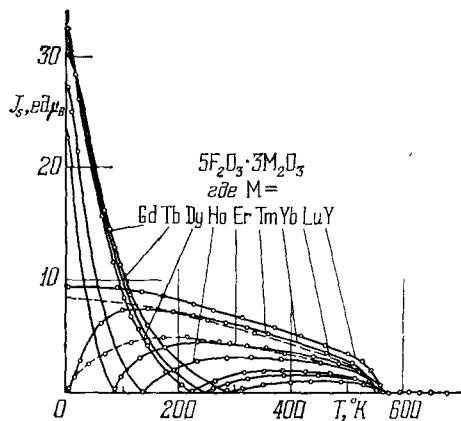


Рис. 19. Зависимость спонтанной намагниченности от температуры для некоторых гранатовых ферритов (видна зависимость температуры компенсации от атомного номера редкоземельного элемента).

также в гранатах различного вида. Почти одинаковые значения температур Кюри, полученные им, хорошо иллюстрируют тот факт, что природа ионов  $M$  не изменяет структуру ферримагнитной системы ионов  $Fe^{3+}$ .

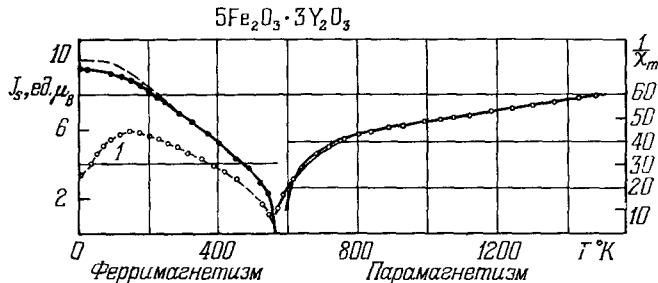


Рис. 20. Зависимость спонтанной намагниченности и обратной восприимчивости иттриевого граната от температуры (экспериментальные точки и кривые рассчитаны по тем же коэффициентам молекулярного поля; кривая 1 относится к иттриевому гранату, содержащему небольшое количество гадолиния).

Выше точки Кюри, в парамагнитной области, согласие теоретических и экспериментальных кривых также остается удовлетворительным (рис. 20).

### 13. СВЕРХОБМЕН

В том, что касается антиферро- и ферримагнетизма, описанная выше теория позволяет получить экспериментально найденные кривые и энергию элементарного взаимодействия  $w$  двух соседних магнитных атомов. Применение этой теории к спиновым ферритам и некоторым антиферромагнетикам, таким, например, как  $MnO$  или  $NiO$ , позволило обнаружить новые

### 12. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФЕРРИМАГНЕТИЗМА С ТРЕМЯ ПОДРЕШЕТКАМИ

Не представляет никакого труда обобщить теорию ферримагнетизма на случай трех подрешеток и описать взаимодействие с помощью девяти локальных молекулярных полей, шесть из которых являются независимыми. Как следует из рис. 19, согласие между теоретически вычисленными кривыми и данными эксперимента является вполне удовлетворительным. Экспериментальные точки взяты из работы Потенэ<sup>206</sup>, посвященной изучению зависимости спонтанной намагниченности от температуры в гранатах различного вида.

Почти одинаковые значения температур Кюри, полученные им, хорошо иллюстрируют тот факт, что природа ионов  $M$  не изменяет структуру ферримагнитной системы ионов  $Fe^{3+}$ .

явления<sup>2в, 20а</sup>. В э их веществах энергия взаимодействия двух соседних ионов железа оказывается отрицательной для таких взаимных расстояний, при которых для чистого металла или сплавов она является положительной. С другой стороны, было обнаружено, что имеется существенное взаимодействие между магнитными атомами, разделенными атомами кислорода, которые должны были бы играть роль экрана. Разрешение этого вопроса оказалось весьма неожиданным: в действительности существует так называемое *сверхобменное взаимодействие*, в котором атом кислорода, расположенный между двумя атомами железа, играет существенную роль. Хотя на принципиальную возможность подобного взаимодействия уже довольно давно было указано Крамерсом<sup>21</sup>, действительное существование этого взаимодействия было доказано достаточно убедительно лишь впервые.

Таким образом, в окислах и ферритах наряду с обычным классическим обменным взаимодействием типа  $M - M$  имеется также сверхобменное взаимодействие типа  $M - O - M$  и, следовательно, для проверки теории того или иного взаимодействия необходимо выбирать соответствующие вещества.

#### 14. ВЫВОДЫ

Несмотря на свою простоту и некоторую примитивность, метод локальных молекулярных полей привнес неоспоримые успехи, связав между собой большое количество уже известных экспериментальных фактов и приведя к открытию ряда новых явлений.

Следует, однако, отметить, что все рассмотренные нами выше структуры являлись *коллинеарными структурами*, т. е. все входящие в них атомные магниты в среднем (по времени) были параллельны либо антипараллельны одному и тому же направлению. Но метод локальных молекулярных полей может быть распространен также и на неколлинеарные системы, например, *гелимагнитные*, открытые совершенно неожиданно Иошимари и независимо Виллэном.

Несмотря на это, представляется нецелесообразным применять этот метод к более сложным структурам, например, зонтичной структуре, требующим разбиения основной кристаллической решетки на большое число подрешеток. Действительно, в этих условиях атом, принадлежащий какой-либо определенной подрешетке, имеет в каждой из остальных подрешеток очень малое число соседей, равное зачастую одному или двум. Следовательно, метод молекулярных полей, заключающийся в замене мгновенного действия атома действием некоторого *среднего атома*, имеет тем больше шансов привести к правильным результатам, чем к большему числу атомов он применяется. Возможно также, что он тем более строг, чем большее значение имеет атомный спин. Но даже вне зависимости от этих замечаний применение метода локальных молекулярных полей к большому числу подрешеток полностью лишает этот метод его основного преимущества — простоты.

Изложенный выше метод следует применять с некоторой осторожностью. Поскольку при разумном выборе параметров он позволяет рассчитать температурные зависимости спонтанной намагниченности или paramagnитной восприимчивости, блестящие совпадающие с полученными экспериментальным путем, можно было бы ожидать, что энергия элементарного взаимодействия, выведенная отсюда, должна совпадать с ее действительным значением с той же степенью точности. Однако это абсолютно не так: ошибка при этом зачастую может составлять 10—20%, а иногда и больше.

С другой стороны, использование метода локального молекулярного поля представляется необходимым, так как более строгие методы приводят

к непреодолимым трудностям. Действительно, даже в самом простейшем случае простой кубической решетки, состоящей из идентичных атомов со спином  $1/2$  и взаимодействием только между ближайшими соседними атомами, строгое решение задачи все еще не найдено. Что же можно сказать тогда о структурах типа граната, содержащих 160 атомов в элементарной ячейке, со спинами, достигающими  $5/2$ , и характеризуемых по меньшей мере шестью различными константами связи. Поэтому следует проявить снисхождение к несовершенствам метода локального молекулярного поля, особенно если принять во внимание простоту, с которой он позволил добиться успехов, о которых уже упоминалось выше.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Weiss, a) C.R.Ac. Sci. 143, 1137 (1906); J. de Phys. 6) Nr. 8, 542 (1899); Nr. 4, 469, 829 (1905); b) Nr. 6, 666 (1907).
2. L. Néel, Ann. de Phys. a) 17, 5 (1932); б) 5, 160 (1936); в) 3, 137 (1948); C.R.Ac. Sci. г) 198, 1311 (1934); д) 203, 304 (1936); 220, е) 738, ж) 814 (1948); и) 223, 198 (1946); к) 224, 1488, 1550; 225, 109 (1947); 230, л) 190, м) 375 (1950); н) 239, 8 (1954); J. de Phys. п) 3, 160 (1932), р) 5, 241, 265 (1944); Cahiers de Phys. с) Nr. 12, 1 (1942); Nr. 3, 181 (1943); т) Nr. 25, 21 (1944); Ann. de Univ. Grenoble 22, 299 (1946).
3. N. J. Poulic, J. van den Haendel, J. Ubink, J. A. Paulis, C. J. Gorter, Phys. Rev. 82, 52 (1951).
4. C. Quirke, H. Bizzette, B. Tsai, C.R.Ac. Sci. 207, 449 (1938).
5. C. G. Shull, S. J. Smart, Phys. Rev. 76, 1256 (1949).
6. F. Bitter, ibid. 54, 79 (1938).
7. J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 9, 85 (1941).
8. E. J. Verwey, E. L. Heilmann, ibid. 15, 174 (1947).
9. A. Serres, Ann. de Phys. 17, 53 (1932).
10. a) P. Weiss, R. Forrester, Ann. de Phys. 12, 279 (1929); б) C. Guillard, C.R.Ac. Sci. 229, 1133 (1949); E. W. Gorter, ibid. 230, 192 (1950).
11. R. Pauthenet, L. Bochiroi, J. de Phys. 12, 249 (1951).
12. M. Fallot, P. Maroni, ibid., p. 256.
13. C. G. Shull et al., Phys. Rev. 81, 483 (1951).
14. F. Berthaut, C.R.Ac. Sci. 234, 1295 (1952).
15. H. Forestier, G. Guiot-Guillain, ibid. а) 230, 1844 (1950); б) 235, 48 (1952).
16. G. Guiot-Guillain, H. Forestier, ibid. а) 231, 1832 (1951); б) 237, 1654 (1953).
17. R. Pauthenet, P. Blum, ibid. 239, 33 (1954).
18. G. Guiot-Guillain et al., ibid., p. 155.
19. F. Berthaut, F. Forgas, ibid. 242, 382 (1956).
20. R. Pauthenet, Ann. de Phys. а) 7, 710 (1952); б) 3, 424 (1958).
21. H. A. Kramers, Physica 1, 182 (1934).