

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНЕТИКОВ

1.1. Магнитный момент

- Аналогично тому, как в любом веществе, помещенном в электрическое поле, возникает **электрический дипольный момент P** , в любом веществе, внесенном в магнитное поле, возникает **магнитный момент P_m** .
- Магнитный момент создается не системой точечных зарядов, а электрическими токами, текущими внутри системы. **Магнитный момент замкнутого плоского контура с током равен произведению силы тока на площадь витка и направлен вдоль его правой нормали.**
- В атомных масштабах движение электронов и протонов создает орбитальные микротоки, связанные с движением этих частиц в атомах или атомных ядрах. Наличие у микрочастиц спина обуславливает существование у них спинового магнитного момента. **Магнитный момент тела векторно складывается из элементарных магнитных моментов слагающих его частиц.** Из магнитных моментов ядра и электронов складывается магнитный момент атома.
- **Все вещества подвержены влиянию магнитного поля и обладают магнитными свойствами, т. е. являются магнетиками.**

1.2. Намагниченность и магнитная индукция

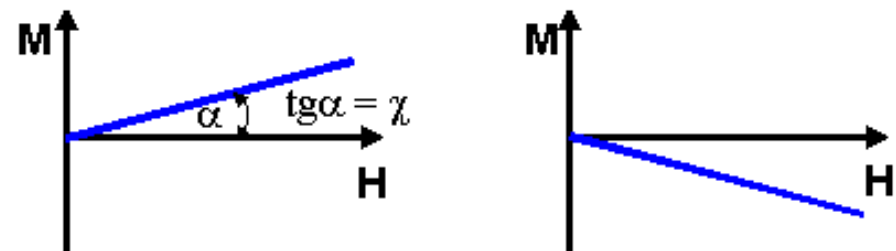
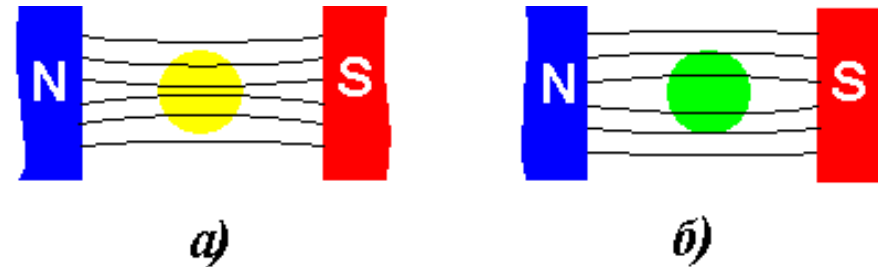
- Магнитное взаимодействие пространственно разделенных тел осуществляется магнитным полем с напряженностью H .
- Намагниченность M – магнитный момент единицы объема вещества: $M = P_m / V$.
- Намагниченность возрастает с увеличением напряженности магнитного поля: $M = \chi H$, где χ – магнитная восприимчивость.
- Магнитное поле создает магнитную индукцию B . В вакууме магнитная индукция связана с напряженностью магнитного поля через магнитную проницаемость вакуума (магнитную постоянную) $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м: $B = \mu_0 H$.
- Магнитная индукция, создаваемая в присутствии вещества, складывается из векторов напряженности внешнего магнитного поля и намагниченности вещества: $B = \mu_0(H + M) = \mu\mu_0 H$, где μ – относительная магнитная проницаемость.

1.3. Магнитные проницаемость и восприимчивость

- **Относительная магнитная проницаемость μ** означает во сколько раз при заданном распределении макроскопических токов магнитная индукция в рассматриваемой точке поля в данном веществе больше, чем в вакууме.
- Таким образом, напряженность **H** характеризует **внешнее магнитное поле**, а индукция **B** – **внутреннее магнитное поле в веществе**. Поэтому μ показывает **чувствительность (коэффициент усиления)** вещества к внешнему магнитному полю.
- Если внешнее магнитное поле изменяется, то μ характеризует **скорость** изменения магнитного поля в веществе $\mu_d = \mu_0^{-1}(dB / dH)$ – дифференциальная магнитная проницаемость.
- Из связи между магнитной индукцией **B** и намагниченностью **M** следует, что $\chi = \mu - 1$.
- Для изотропных веществ χ и μ – скаляры. Для **анизотропных веществ** направления векторов **B** и **H** могут не совпадать. В этом случае μ и χ являются тензорами.

1.4. Поведение вещества в магнитном поле

- Магнитная восприимчивость χ может быть как положительной, так и отрицательной. Вещества с $\chi < 0$, которые ослабляют магнитное поле, называются диамагнетиками. Вещества с $\chi > 0$, усиливающие магнитное поле, называют парамагнетиками.



a – парамагнетики; *б* – диамагнетики

Существуют вещества, обладающие спонтанной намагниченностью (магнитоупорядоченные вещества), т. е. имеющие $M \neq 0$ даже в отсутствие магнитного поля (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики).

1.5. Классификация магнетиков

Свойство	Знак χ	$ \chi $	$\chi(H)$	$\chi(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	Причина магнетизма
Диа-магнетизм	—	$10^{-6} \div 10^{-5}$	Нет	H ₂ O: $-0,72 \cdot 10^{-6}$; Bi: $-14 \cdot 10^{-6}$	Прецессия спаренных электронов $[\uparrow\downarrow]$
Пара-магнетизм	+	$10^{-5} \div 10^{-2}$	Нет	O ₂ : $0,15 \cdot 10^{-6}$; W: $14 \cdot 10^{-6}$	Собственный P_m неспаренного электрона $[\uparrow]$
Ферро-магнетизм	+	$10^2 \div 10^4$	Есть	Fe: < 650 ; Sm _{1-x} Pr _x Co ₅ : < 8000	Кооперативное $[\uparrow][\uparrow]$ выстраивание спинов неспаренных электронов
Антиферро-магнетизм	+	$10^{-4} \div 10^{-2}$	Есть	MnO: $< 10^{-2}$	Антипараллельное выстраивание спинов неспаренных электронов двух подсистем $[\uparrow][\downarrow]$
Ферри-магнетизм	+	$10^1 \div 10^3$	Есть	BaFe ₂ O ₄ : < 60	Антипараллельное $[\uparrow][\downarrow]$ выстраивание спинов неспаренных электронов двух разных подсистем

1.6. Диамагнетики

- Под действием внешнего магнитного поля электроны в заполненных электронных оболочках начинают *прецессировать*. Электронную прецессию можно рассматривать как круговые токи. Это индуцированное движение электрического заряда вызывает магнитное поле, которое, по правилу Ленца, будет направлено так, чтобы уменьшить воздействие со стороны внешнего поля.
- Индуцированный магнитный момент и есть диамагнитный момент, который существует до тех пор, пока существует внешнее поле.
- Диамагнетизм свойствен всем веществам, кроме атомарного водорода, так как у всех остальных веществ имеются спаренные электроны и заполненные электронные оболочки.
- Диамагнетики характеризуются малой отрицательной намагниченностью. К ним относятся, например, благородные газы, некоторые металлы (Cu, Be, Zn, Pb и др.), полупроводники (Si, Ge), диэлектрики (полимеры, стекло).

1.7. Парамагнетики

- Парамагнетизм обусловлен неспаренными электронами, магнитный момент (спин) которых не уравновешен (спины спаренных электронов противоположны). В магнитном поле спины стремятся выстроиться по направлению поля, усиливая его. Этот порядок нарушается **хаотическим тепловым движением**. Поэтому парамагнитная восприимчивость χ зависит от температуры T : чем ниже T , тем выше χ .
- В слабых полях и при высоких температурах эта зависимость выражается законом Кюри– Вейсса: $\chi = C / (T - \theta)$, где θ – поправка Вейсса, связанная с появлением ферромагнетизма или антиферромагнетизма.

1.7.1. Группы парамагнетиков

- Атомы и молекулы, имеющие **нечетное число электронов** (например, свободные атомы щелочных металлов, молекула окиси азота NO, некоторые свободные органические радикалы).
- Свободные атомы и ионы, имеющие **недостроенные внутренние подуровни** (например, переходные элементы Cr, Mn, Fe, Co, Ni, металлы подгрупп Pd и Pt, а также редкоземельные элементы). В ряде случаев парамагнетизм обнаруживается и в твердых телах, состоящих из указанных атомов (например, солях этих металлов).
- Некоторые молекулы с четным числом электронов (например, O₂ и S₂). В них тоже имеется магнитный момент, связанный с **нескомпенсированностью спинов двух электронов**.
- Дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов. Например F-центры в щелочно-галогидных кристаллах, вакансии и дивакансии в Si и т.д.
- В металлах дополнительный вклад в парамагнетизм обусловлен электронами проводимости, который не зависит от температуры.

1.8. Ферромагнетики

- Ферромагнетизм обнаруживают кристаллы только девяти химических элементов: 3d-металлы (Fe, Ni, Co) и 4f-металлы (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Однако имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений.
- Общий признак для всех ферромагнетиков – недостроенные d- и f-электронные подуровни атомов. Такие атомы имеют нескомпенсированный магнитный момент.
- Наличие спонтанной намагниченности свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов ориентированы упорядоченно (параллельно) друг другу. Ферромагнетизм связан с упорядочением спиновых магнитных моментов.
- В ферромагнетиках магнитное упорядочение имеет место в интервале температур от 0 К до некоторой критической T_C – температуры Кюри. При температуре Кюри происходит фазовый переход 2-го рода: превращение ферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик.
- При $T > T_C$ магнитная восприимчивость описывается законом Кюри–Вейсса, где поправка Вейсса равна T_C .

1.8.1. Ферромагнетизм

- **Ферромагнетизм** – особое свойство системы электростатически взаимодействующих электронов. При сильном электростатическом взаимодействии энергетически выгодным оказывается состояние с параллельной ориентацией спинов, т. е. намагниченное состояние.
- При перевороте спина в соответствии с **принципом Паули** электрон вынужден занять уровень с большей энергией.
- В электростатическое взаимодействие наряду с классической кулоновской энергией дает вклад так называемая **энергия обменного взаимодействия**, зависящая от взаимной ориентации спиновых моментов электронов. В простейшем случае двух электронов обменную энергию $E_{\text{обм}}$ можно представить в виде $E_{\text{обм}} = -A(\underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2)$, где A – обменный интеграл; $\underline{S}_1$ и $\underline{S}_2$ – единичные векторы спинов. Если $A > 0$, то минимуму энергии соответствует $(\underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2) = 1$ – параллельная ориентация спинов. При $A < 0$ минимум энергии наблюдается при $(\underline{S}_1 \cdot \underline{S}_2) = -1$ – антипараллельная ориентация.

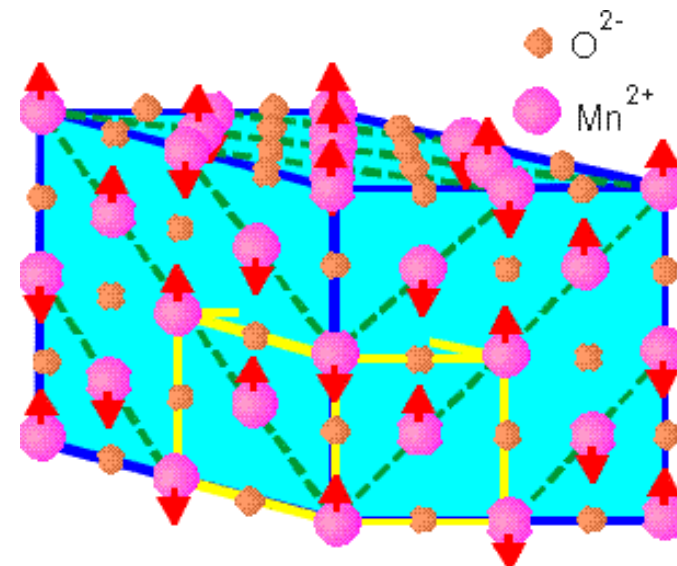
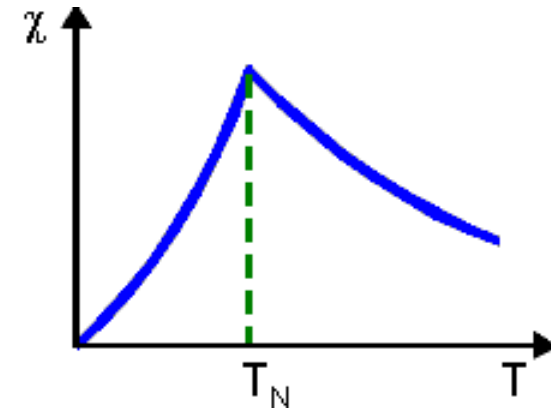
1.8.2. Условия, благоприятные для возникновения ферромагнетизма

- **Наличие локализованных магнитных моментов**, например, в атомах с недостроенными d- или f-электронными подуровнями.
- **Положительный обменный интеграл** .
- **Большая плотность квантовых электронных состояний в d- или f-зонах**. Это необходимо для того, чтобы возрастание кинетической энергии, связанное с заполнением электронами более высоких свободных уровней (принцип Паули), не превысило уменьшения энергии за счет обменного взаимодействия.

1.9. Антиферромагнетизм

- Антипараллельная ориентация спиновых моментов возникает при отрицательном обменном взаимодействии ($A < 0$). Как и в ферромагнетиках, антипараллельное магнитное упорядочение имеет место в интервале температур от 0 К до некоторой критической T_N – **температуры Нееля**. При температуре Нееля происходит **фазовый переход 2-го рода: превращение антиферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик**. При $T > T_N$ магнитная восприимчивость описывается **законом Кюри–Вейсса**, где поправка Вейсса равна T_N .

Магнитная структура антиферромагнетика MnO : стрелками показаны направления спина



1.9.1. Антиферромагнетики

- Антиферромагнетизм наблюдается в кристаллических Cr, α -Mn, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, а также в многочисленных соединениях (оксидах, сульфидах Fe, Ni, Mn и других элементов), сплавах (Fe_3Mn , CrPt и др.) и аморфных веществах, содержащих атомы переходных элементов. Кристаллическая решетка этих веществ разбивается на две или более магнитные подрешетки, в которых векторы **спонтанной намагниченности** $\mathbf{M}_s$ либо антипараллельны (коллинеарная магнитная атомная структура), либо направлены под отличным от π углом друг к другу (неколлинеарная структура).
- Магнитная подрешетка – совокупность кристаллографически эквивалентных атомов кристалла (занимающих эквивалентные узлы элементарной ячейки), атомные магнитные моменты которых равны и параллельны.
- В антиферромагнетиках различают $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ – магнитные восприимчивости вдоль и поперек оси антиферромагнетизма – направления, в котором ориентируются векторы $\mathbf{M}_s$ магнитных подрешеток при $T < T_N$.
- Скомпенсированный антиферромагнетизм имеет место при полной компенсации магнитного момента, т. е. когда результирующая намагниченность кристалла равна нулю.

1.10. Ферримагнетики

- Нескомпенсированный антиферромагнетизм называется ферримагнетизмом. В ферримагнетиках имеются магнитные ионы двух или более типов разной химической природы или одной природы, но разной валентности (например, Fe^{2+} и Fe^{3+} в магнетите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), либо ионы одной химической природы и одной валентности, но имеющие в магнитных подрешетках разное число узлов в единице объема образца.
- Ферримагнетизм реализуется главным образом в кристаллах окислов d-металлов с решетками типа шпинели (MgAl_2O_4), граната, перовскита и др. (так называемых **ферритах** – двойных окислах металлов $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где М – двухвалентный металл: Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и др.).
- Ферриты по электрическим свойствам, как правило, являются полупроводниками или диэлектриками, а по магнитным свойствам похожи на ферромагнетики (высокие значения μ и намагниченности насыщения M_S с некоторыми отличиями зависимостей $H_S(T)$, $\chi(T)$), что позволяет применять их в технике сверхвысоких частот.