Изучение температурной зависимости намагниченного никеля

Известно, что электрон имеет собственный момент количества движения - спин и связанный с ним магнитный момент. Кроме того, в атоме электрон обычно ¹ имеет орбитальные механические и магнитный моменты. Однако полный спин и полный магнитный момент полностью заполненной электронной оболочки равны нулю. Поэтому собственный магнитный момент имеют лишь так называемые парамагнитные ионы с частично заполненными оболочками. Это ионы группы железа редкоземельные ионы и ионы некоторых других групп периодической системы элементов.

В кристаллах существует сильное взаимодействие ионов между собой. Это взаимодействие, в частности, приводит к изменению магнитного момента ионов. Для ионов группы железа магнитный момент часто бывает близок к чисто спиновому магнитному моменту, в то время как у свободного иона полный момент равен векторной сумме спинового и орбитального магнитных моментов. Это явление получило название "замораживания" орбитального момента.

Для магнитных свойств вещества наиболее важным является обменное взаимодействие. Это специ-

 $^{^{1}}$ Орбитальные механический и магнитный моменты равны нулю для s-электронов, т.е. для электронов с орбитальным квантовым числом равным нулю

фически квантовое взаимодействие, связаное с принципом Паули. Поясним его на простом примере. Представим себе два парамагнитных иона. Каждый из них имеет определенное распределение электронной плотности в пространстве вокруг своего ядра. При сближении ионов происходит изменение этого распределения, вызванное, во-первых, кулоновским отталкиванием электронов, во-вторых, принципом Паули, т.е. неделанием электронов с одинаковыми спинами находиться в окрестности одной точки пространства. Изменение распределения электронной плотности приводит к изменению энергии взаимодействия. Через принцип Паули величина энергии взаимодействия зависит от относительной ориентации спинов. Вот эта часть энергии, зависящая от взаимной ориентации спинов, и получила название обменной.

В зависимости от волновых функций ионов, т.е. от характера распределения электронной плотности и от пространственной ориентации одного иона относительно другого наименьшей энергией обладает система с магнитными моментами, расположенными либо параллельно, либо антипараллельно ². Первые вещества называют ферромагнетиками, вторые антиферромагнетиками. Интересно отметить, что ферромагнетиками в подавляющем большинстве являются металлы и сплавы, а антиферромагнитеками неметаллы. Конкретный расчет обменного взаимодействия явля-

 $^{^{2}}$ Правда, бывают сложные системы, где магнитные моменты располагаются по отношению друг к другу под углом, отличным от нуля, либо π

ется чрезвычайно сложной задачей, ибо в реальном кристалле во взаимодействии участвуют не два, а много ионов, причем точное распределение электронной плотности для ионов неизвестно. К тому же, в обменном взаимодействии участвуют и электроны проводимости. Поэтому в настоящее время расчеты проводятся разного рода приближенными методами, и теория ферромагнетизма еще очень далека от завершения.

Существуют всего девять ферромагнетиков среди кристаллов чистых элементов. Это три металла с незаполненной 3d оболочкой: Fe, Ni, Co и шесть металлов с незаполненной 4f оболочкой: Gd, Dy, Tb, H_0 , Er, Tm. Однако число ферромагнитных сплавов практически необозримо. Среди них есть сплавы, не содержание упомянутых девяти элементов (парамагнитные ионы, конечно, в эти сплавы входят), например, сплавы Гейслера Mn - Cu - Al.

Величина намагниченности ферромагнетика определяется конкуренцией двух факторов: с одной стороны обменное взаимодействие стремится выстроить магнитные моменты парамагнитных ионов параллельно, с другой стороны тепловое движение стремится эту упорядоченность нарушить. Очевидно, что при низких температурах господствующим является первый фактор: при 0 К намагниченность, т.е. магнитный момент единицы объема образца \overrightarrow{M} будет равен n_0 $\overrightarrow{\mu}$, где n_0 - число парамагнитных ионов в единице объема образца, а $\overrightarrow{\mu}$ - магнитный момент одного парамагнитного иона. При повышении температуры \overrightarrow{M} начнет уменьшаться: вначале за счет колебательного

движения магнитных моментов, которое подобно звуковым волнам распространяется по кристаллу (спиновые волны), потом за счет более интенсивных хаотических изменений направления $\overrightarrow{\mu}$. В этом случае \overrightarrow{M} будет представлять в каждая данный момент некоторую векторную сумму всех магнитных моментов:

$$\overrightarrow{M} = \sum_{k=1}^{n_0} \overrightarrow{\mu_k} \tag{1}$$

где значок K нумерует все парамагнитные ионы в единице объема. Ясно, что \overrightarrow{M} , вычисленное по формуле (1) всегда меньше $n_0 \overrightarrow{\mu}$.

При определенной температуре \overrightarrow{M} становится равным нулю. Эта температура называется точкой Кюри и обозначается T_c . Выше точки Кюри ферромагнетик является парамагнетиком, т.е. у него магнитный момент макроскопического объема отличается от нуля лишь при наличии внешнего магнитного поля. Таким образом, точка Кюри определяется как температура, при которой появляется (или исчезает) самопроизвольная (т.е. без внешнего магнитного поля) намагниченность образца. При наложении внешнего магнитного поля намагниченность существует при всех температурах и, естественно, точка Кюри теряет свою определенность. Чем больше внешнее поле, тем более плавно меняется намагниченность при переходе через точку Кюри. Однако, при изучении магнитных свойств, наличие большого внешнего поля обычно является необходимым. Дело в том, что ферромагнетик

достаточно большого объема (с линейными размерами, большими $10^{-5}+10^{-6}$ ниже точки Кюри всегда разбивается на домены 3 т.е. на области в каждой из которых существует самопроизвольная намагниченность. Но направление намагниченности отдельны доменов разное и в целом магнитный момент всего образца близок к нулю. Внешнее магнитное поле нужно чтобы уничтожить доменную структуру образца, т.е. ориентировать магнитные моменты всех ионов кристалла одинаково. Ясно, что накладывать поле более сильное, чем необходимо для уничтожения доменной структуры не следует.

Температурная зависимость намагниченности парамагнетика (именно парамагнетика, а не парамагнитного состояния ферромагнетика) во внешнем магнитном поле была рассчитана Ланжевеном ⁴. В своем расчете он пренебрег взаимодействием ионов между собой, поэтому силой, упорядочивающей расположение ионов, является внешнее магнитное поле. Тепловое же движение по-прежнему стремится нарушить упорядочивание. Воспроизведем расчет Ланжевена. Парамагнитный ион во внешнем магнитном поле Н будет иметь энергию:

$$E = -\mu H \cos\left(\theta\right) \tag{2}$$

³Несколько подробнее о причиных, вызывающих появление доменной структуры можно прочитать в описании к работе "ферриты"

 $^{^4\}Pi$ анжевен рассматривал парамагнитные молекулы, а не ионы, но это для нас не существенно

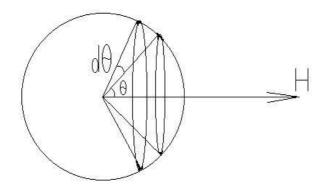


Рис. 1.

где θ угол между $\overrightarrow{\mu}$ и \overrightarrow{H} . Согласно Больцману каждой ориентации можно написать вероятность:

$$dW = C_1 e^{\frac{\mu H \cos(\theta)}{KT}} d\Omega \tag{3}$$

где C_1 - нормировочный коэффициент, $d\Omega$ - элемент телесного угла, включающий в себя всевозможные направления с углом между $\overrightarrow{\mu}$ и \overrightarrow{H} в пределах от θ до $\theta+d\theta$ (рис.1) К - постоянная Больцмана, Т - абсолютная температура.

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \tag{4}$$

Тогда

$$dW = C_2 e^{\frac{\mu H \cos \theta}{KT}} \sin \theta d\theta \tag{5}$$

где $C_2=2\pi C_1$ Постоянная C_2 определяется из условия, что число всех ионов в единице объема равно n_0

$$n_0 = C_2 \int_0^{\pi} e^{\frac{\mu H \cos \theta}{KT}} \sin \theta d\theta \tag{6}$$

Проекция произвольно ориентированного магнитного момента на направление H равна $\mu\cos\theta$, поэтому магнитный элемент единиц объема оказывается равным $\int_0^\pi \mu\cos\theta dW$, таким образом:

$$\overrightarrow{M} = n_0 \overrightarrow{\mu} \frac{\int_0^{\pi} e^{\frac{\mu H \cos \theta}{KT}} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\frac{\mu \cos \theta H}{KT}} \sin \theta d\theta}$$
 (7)

В безразмерных переменных:

$$x = \frac{\mu H}{KT}, \quad y = \cos \theta, \quad \overrightarrow{M}_0 = n_0 \overrightarrow{\mu}$$

Формула (7) выглядит так:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\int_{-1}^1 y e^{xy} dy}{\int_{-1}^1 e^{xy} dy} = \frac{d}{dy} \ln \int_{-1}^1 e^{xy} dy =
= \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{x} (e^x - e^{-x}) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = cthx - \frac{1}{x}$$
(8)

функция $L(x) \equiv cthx - \frac{1}{x}$ получила название функции Ланжевена.

В приведенном выводе мы не учитывали, что согласно правилам квантовой механики не все направления магнитного момента разрешены; в частности для спина $\frac{1}{2}$ допустимы лишь две ориентации: по полю \overrightarrow{H} и против него. Повторение вывода с использованием этого факта приводит нас к функции Бриллюэна:

$$\frac{M}{M_0} = B_s(x) \tag{9}$$

где

$$B_s(x) = \frac{2s+1}{2s}cth\frac{2s+1}{2s}x - \frac{1}{2s}cth\frac{x}{2s}$$
 (10)

где s - спин парамагнитного иона. Естественно что при $s \to \infty$ - функция Бриллюэна переходит в функцию Ланжевена, т.е.

$$B_{\infty}(x) = L(x)$$

При достаточно высоких температурах, когда $x \ll 1$, гиперболический котангенс можно разложить в ряд:

$$cthx = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

т.е. сохраняя лишь первый самый большой член.

$$L(x) = \frac{x}{3}$$

$$B_s(x) = \frac{s+1}{s} \frac{x}{3} \tag{11}$$

Из формулы (11) следует, что при высоких температурах намагниченность пропорциональна внешнему полю и обратно пропорциональна температуре.

Для описания свойств ферромагнетиков Вейсс в 1907 г. предложил, что на каждый парамагнитный ион, кроме внешнего поля Н, действует некоторое эффективное поле, пропорциональное среднему магнитному моменту кристалла. Это поле он назвал молекулярным полем. Идея Вейсса оказалась очень плодотворной. Несмотря на довольно грубое приближение (зато очень простое), заменяющее реальное обменное

взаимодействие, теория молекулярного поля (так теперь называют теорию Вейсса) оказалась способной объяснить ход температурной зависимости намагниченности не только ферромагнетиков, но и антиферромагнетиков и ферритов.

Согласно Вейссу на парамагнитный ион действует эффективное поле H_{ad} :

$$H_{\rm sob} = H_0 + \gamma M \tag{12}$$

где γ - некоторый коэффициент пропорциональности. Это значение поля можно подставить в функцию Ланжевена, т.е. вместо х подставить $x + \frac{\mu \gamma}{KT} M$. В результате получается уравнение для определения M.

$$\frac{M}{M_0} = cth[x(1+a\frac{M}{M_0})] - \frac{1}{x(1+a\frac{M}{M_0})}$$

$$\frac{M}{M_0} = cth[x(1+a\frac{M}{M_0})] - \frac{1}{x(1+a\frac{M}{M_0})}$$
Где $a = \gamma \frac{M_0}{H_0}$ -формула а

Это уравнение решают графическим путем: задают значения x и d и строят графики зависимости левой и правой части уравнения (12) от $\frac{M}{M_0}$. Точка пересечения этих графиков и дает искомое значение $\frac{M}{M_0}$ ⁵. Однако можно обойтись и без графического решения и поступить так: введем

$$z = x(1 + a\frac{M}{M_0}) (14)$$

⁵Естественно, что аналогичную подстановку можно сделать и в функцию Бриллюэна

и решим уравнение (12) относительно х

$$x = \frac{z}{a(cthz - \frac{1}{z} + 1)} \tag{15}$$

Зададим теперь произвольное значение z и по формуле (14) найдем ему соответствующее значение x, a из формулы (13) зная z и x находим $\frac{M}{M_0}$.

Если $H_0 = 0$, то пользоваться формулой (12) неудобно. Тогда следует ввести

$$b = xa$$

и при $H_0 = 0$ формула (12) приобретает вид:

$$\frac{M}{M_0} = cthb \frac{M}{M_0} - \frac{1}{b \frac{M}{M_0}}$$
 (16)

введя

$$Z' = b \frac{M}{M_0} \tag{17}$$

получаем

$$b = \frac{z'}{cthz' - \frac{1}{z'}} \tag{18}$$

При $z\ll 1$ прямая подстановка в формулы (14) и (15) дает малую точность. Проще разложить cthz или cthz' в ряд и тогда

$$x = \frac{x}{1 + a\frac{z}{3} - a\frac{z^3}{45}} \tag{19}$$

$$b = \frac{z'}{\frac{z'}{3} - \frac{z'^3}{45}} = \frac{3}{1 - \frac{z^{12}}{15}} \approx 3(1 + \frac{z'^2}{15})$$
 (20)

Заметим, что из последней формулы минимальное значения В (при z'=0) получается равным трем. Соответствующая температура и есть точка Кюри.

$$T_c = \frac{\gamma n_0}{3K} \mu^2 \tag{21}$$

§1. Измерение намагниченности ферромагнетика при помощи баллистического гальванометра

Представим себе бесконечно длинный стержень из изучаемого вещества, помещенный внутрь бесконечно длинного соленоида. Если через соленоид идет ток, то магнитное поле внутри соленоида, а также и внутри исследуемого вещества может быть вычислено по формуле

$$H = In (22)$$

где I - ток через соленоид в амперах, n - число витков на 1 метр, H - напряженность магнитного поля в a/m.

Для измерения магнитной индукции В на образец наматывается измерительная катушка (эта катушка может быть короткой), включенная в цепь баллистического гальванометра. При изменении потока магнитной индукции Ф через катушку в цепи катушки возникает электродвижущая сила, величиной

$$\varepsilon = \frac{d\Phi}{dt} \tag{23}$$

Если электродвижущая сила существует короткое время по сравнению о периодом колебания гальванометра, то можно показать, что баллистический отброс α (т.е. максимальное отклонение гальванометра, возникающее при изменении Φ) пропорционален изменению магнитного потока. Коэффициент пропорциональности между α и $\Delta\Phi$ называется баллистической постоянной C_b' и зависит не только от параметров гальванометра, но и от сопротивления внешней цепи. Таким образом

$$\Delta B = \frac{\Delta \Phi}{s_0 N_1} = \frac{C_b' \alpha}{s_0 N_1} \tag{24}$$

где s_0 - сечение измерительной катушки, а N_1 - число ее витков. Если диаметр измерительной катушки больше, чем диаметр образца, то

$$\Phi = [s_{Ni}B + \mu_0(s_0 - s_{Ni})H]N_1$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{rH/M}$$
(25)

где s_{Ni} - сечение образца, в нашем случае никеля.

$$\Delta \Phi = [s_{Ni}\Delta B + \mu_0(s_0 - s_{Ni})\Delta H]N_1 = C_b'\alpha \qquad (26)$$

Откуда следует, что

$$\Delta B = \frac{C_b' \alpha}{N_1 s_{Ni}} - \mu_0 \frac{(s_0 - s_{Ni}) \Delta H}{s_{Ni}}$$
 (27)

Для нахождения намагниченности образца нам необходимо приложить поле делающее его однородным,

т.е. ввести образец в насыщение (соответствующее значениям H и B мы обозначим H_0 и B_0) и измерить отброс гальванометра при изменении полярности намагничивающего тока⁶, Тогда

$$M = \frac{B_0}{\mu_0} - H_0' \tag{28}$$

a

$$B_0 = \frac{C_b'\alpha}{2N_1 s_{Ni}} - \mu_0 H_0 \frac{s_0 - s_{Ni}}{s_{Ni}}$$
 (29)

§2. Размагничивающее действие концов

Если стержень не бесконечно длинный, то под действием внешнего поля на его концах появятся магнитные массы, которые создают добавочное поле, направленное противоположно внешнему (в общем случае это поле оказывается неоднородный по всему объему образца). Поэтому при измерениях следует использовать либо образца тороидальной формы. Для которых добавочное поле равно нулю, либо образца в виде эллипсоида, для которых это поле легко вычислить. В частность внутри образца в виде эллипсоида вращения, ось симметрии которого направлена вдоль поля

 $^{^6}$ Измерить отброс гальванометра при выключении поля нельзя, т.к. в этом случае $\Delta B = B_0 - B_{\rm oct},$ где $B_{\rm oct}$ -остаточная индукция

Н, действует поле:

$$H' = H - mM \tag{30}$$

где

$$m = (\frac{1}{\varepsilon^2} - 1)(\frac{1}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - 1)$$
 (31)

а ε - Есть эксцентриситет осевого сечения.

В свою очередь М можно выразить через В и H' (см. формулу (28)); если стержень не бесконечно длинный, то в (28) вместо H_0 должно стоять H'_0 , т.е. поле внутри образца, достаточное для уничтожения доменной структуры и ориентации \overrightarrow{M} по H'_0 (и подставить в формулу (30). Решая получившееся уравнение относительно H'

$$H_0' = \frac{H_0 - m\frac{B_0}{\mu_0}}{1 - m} \tag{32}$$

Индукция же в образце по-прежнему может вычисляться по формуле (29).

§3. Описание экспериментальной установки

Установка служащая для выполнения измерений и схема соединения приборов изображена на рис.2.

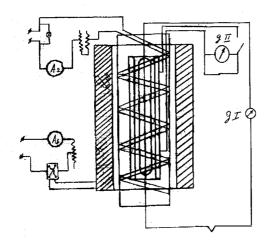


Рис. 2. Цепь с амперметром А2-цепь подогрева

Никелевый стержень, имеющий форму вытянутого эллипсоида вращения, обмотан толстым слоем асбеста, на который бифилярно намотана катушка подогрева (бифилярная обмотка сделана для того, чтобы
ток подогрева не наводил электродвижущую силу в
других обмотках). Образец вместе с катушкой подогрева помещен в тугоплавкую стеклянную трубку, на
которую уложены витки измерительной катушки, связанной с гальванометром, а все это вместе взятое находится внутри вертикально расположенной намагничивающей катушки (катушка магнитного поля). Для
измерение температуры образца, во осевое отверстие
эллипсоида пропущен термопара (медь - констант),
один из спаев которой находится в центре эллипсоида,

а другой помещен в стаканчик с песком.

Стрелочный гальванометр, включенный в цепь термопары, позволяет с помощью прилагаемой градуировочного графика определить разность температур спаев (зная комнатную температуру, можно определить и температуру образца). Цепь термопары и частично цепь подогрева уже смонтированы и разборке не подлежат.

Порядок выполнения работы

Как уже говорилось, для измерения намагниченности образца надо измерить В и Н в состоянии насыщения. Поэтому нужно сначала произвести выбор рабочего поля, т.е. поля H_0 . Для этого при комнатной температуре снимается зависимость баллистического отброса гальванометра α от силы намагничивающего тока I при изменении направления этого тока (это зависимость подобно зависимости В от Н) и строится соответствующий график (рис.3).

При насыщении величина M есть величина постоянная и

$$B = \mu_0(H + M)$$

есть линейная функция Н. Поэтому магнитное поле, соответствующее началу прямолинейного участка АВ, мажет быть выбрано в качестве H_0 , а соответствующее значение I_0 в качестве рабочего тока. Можно ко-

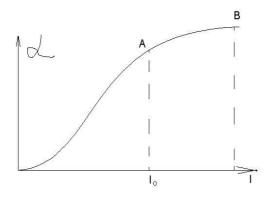


Рис. 3.

нечно вы брать и большее значение тока, но это, как уже говорилось, приводит с одной стороны к размыванию точки Кюри, а с другой стороны к увеличению погрешности в определении В (см. формулу 29). Не следует забывать, что для исключения влияния предыстории образца (явление гистерезиса) каждое измерение α следует делать после 5+10 кратного переключения направления подмагничивающего тока.

Закончив эту часть эксперимента, замыкают цепь подогрева, и образец постепенно нагревают, измеряя температуру Т о соответствующий баллистический отброс α . Сначала измерения можно делать сравнительно редко, при довольно быстром изменении температуры, как и при низких температурах намагниченность образца меняется медленно, на при приближении к точке Кюри (М медленно падает) измерения надо делать чаще, и медленнее менять температуру. Как

только точка Кюри будет пройдена, баллистический отброс перестанет манятся и можно получить зависимость $\alpha = f(T)$ при охлаждении. Охлаждение также надо вести достаточно медленно. Если при нагревании вблизи точки Кюри было получено недостаточное количество точек, то после охлаждения (до комнатной температуры можно не охлаждать) можно снова нагреть образец и еще раз пройти через точку Кюри.

Величину баллистического отброса α_0 выше точки Кюри (сначала надо убедится, что при дальнейшем повышении температуры эта величина остается постоянной) можно использовать для определения C'_b , так как величина этого отброса (α_0) выражается через H_0 .

$$\alpha_0 = 2 \frac{\mu_0 H_0 s_0}{c_b'} N_1$$

а для нашего достаточно длинного соленоида

$$H_0 = I_0 \frac{N}{l}$$

где N - число витков подмагничивающей катушки, l - его длинна. Можно поступить и наоборот: зная C_b' определить H_0 и рассчитать коэффициент пропорциональности между H_0 и I_0 . Независимое же определение C_b' и H_0 рекомендовать нельзя, так как они тогда содержат разные систематические погрешности, что приведет к резкому ухудшению точности в определении В по формуле (29).

Получив зависимость $\alpha = f(T)$ следует рассчитать зависимость M = F(T), пользуясь вышеприведенны-

ми формулами, (cм.(28)), - (32) и изобразить ее не графике.

Далее следует рассчитать магнитный момент одного иона никеля, предполагая, что при комнатной температуре влияние теплового движения невелико:

$$\mu = \frac{M_0}{n_0}$$

Напомним, что n_0 - число парамагнитных ионов, в данном случае ионов никеля, в единице объема, а за M_0 примем значение M при комнатной температуре

$$n_0 = \frac{N_a}{m_0} \rho$$

где N_a - число Авогадро. Равное $6,02\cdot 10^{23}$ 1/моль, m_0 - атомный вес никеля, равный 58,7, ρ - плотность металлического никеля ($\rho=8,9$ г/см³). Заметим, что M_0 у нас вычисляется в системе СИ, поэтому и n_0 представляет собой число ионов в 1 M^3 .

Зная M_0 и температуру Кюри - T_c по формуле (21) можно найти постоянную молекулярного поля γ , и по формуле (12a) величину "a". После этого следует построить теоретическую зависимость намагниченности М от температуры по формуле (12) и сравнить эту зависимость с экспериментальной.

При построениях следует вычислять или оценивать погрешности всех величин. Особое внимание надо обратить на формулы, содержащие разность близких величин (формулы (28) и (29)).