

## 2. Oddziaływania magnetyczne i ferromagnetyzm

### Plan:

- pole molekularne, prawo Curie-Weissa
- uporządkowanie magnetyczne
- ferrimagnetyki
- antyferromagnetyki
- inne struktury magnetyczne
- ferromagnetyzm pasmowy 3d

Michał Rams  
Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński,  
www.uj.edu.pl/web/zimm  
10.2021

Wykład: Materiały magnetyczne

1

## Przybliżenie pola molekularnego (przybliżenie średniego pola / pole Weissa)

Energię oddziaływań wymiennych  $i$ -tego spinu (gdy jest z najbliższych sąsiadów z taką samą całkowitą wymianą  $J$ )

$$E_i = -2J \sum_{j=1}^z \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2J \mathbf{S}_i \cdot \sum_{j=1}^z \mathbf{S}_j \approx \text{suma po } z \text{ sąsiadach}$$

$$\approx -2J \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle = -\boldsymbol{\mu}_m^i \cdot (\mu_0 \mathbf{H}_{mol}) \quad \text{zamiast sumy – średnia}$$

można przybliżyć jako oddziaływanie mom. magn. z fikcyjnym polem  $\mathbf{H}_{mol}$

$$\boldsymbol{\mu}_m^i = g \mu_B \mathbf{S}_i \quad \text{moment magnetyczny}$$

$$\mathbf{H}_{mol} = \lambda \mathbf{M} \quad \text{pole molekularne (Weissa)}$$

$$\mathbf{M} = N_V g \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad \text{magnetyzacja}$$

$$\lambda = \frac{2zJ}{\mu_0 N_V g^2 \mu_B^2} \quad \text{stała pola molekularnego}$$

$$\text{Dla Fe } \lambda \approx 400, M(300\text{K}) \approx 1.7 \cdot 10^6 \text{ A/m} \Rightarrow H_{mol} \approx 855 \text{ T}$$

to nie są realne pola magn. !

Wykład: Materiały magnetyczne

3

## Prawo Curie-Weissa

Uwzględnienie pola molekularnego w prawie Curie

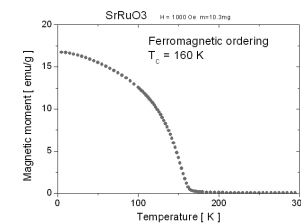
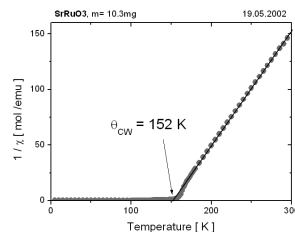
$$M = \frac{C}{T} H \quad \text{prawo Curie}$$

$$M = \frac{C}{T} (H + \lambda M) \quad \text{to samo z polem molekularnym}$$

$$MT - MC\lambda = CH$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{prawo Curie - Weissa}$$

$$T_C = \lambda C = \frac{2zJ}{\mu_0 N_V g^2 \mu_B^2} \frac{N_V S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B}$$



Wykład: Materiały magnetyczne

4

## Uporządkowanie spontaniczne

Pole molekularne w połączeniu z funkcją Brillouina

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B S B_S(y)$$

$$y = g \mu_B S \mu_0 (H + \lambda M) / k_B T$$

$\Rightarrow$  uwikłane równanie na  $M(T, H)$ .

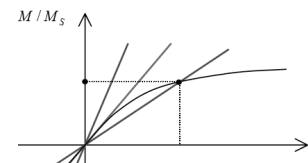
Dla  $H = 0$  istnieje rozwiązanie z  $M \neq 0$

(namagnesowanie spontaniczne) gdy

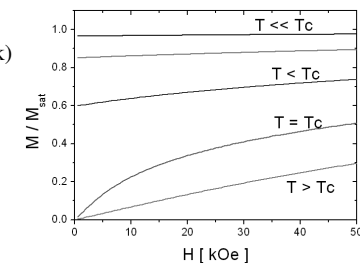
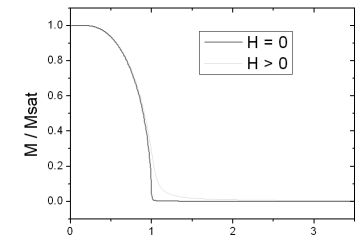
$$T < T_C$$

Dla  $T = T_C$  jest przejście fazowe II rodzaju

porządek-nieporządek (paramagnetyk - ferromagnetyk)



$$\begin{aligned} T &> T_c \\ T &= T_c \\ T &< T_c \\ B_J(y) \end{aligned}$$



Wykład: Materiały magnetyczne

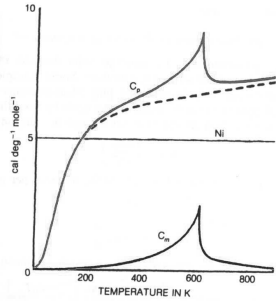
5

# Przejście fazowe para/ferro magnetyk

Ciepło właściwe  $C_M \Rightarrow$  przejście II rodzaju.  
Całkowita zmiana entropii (1 mola spinów)

$$\Omega = (2S+1)^{N_A}$$

$$\Delta S = k_B \ln \Omega = k_B N_A \ln(2S+1) = R \ln(2S+1)$$



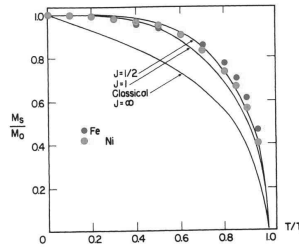
$$\Delta S = \int \frac{C_{magn}}{T} dT$$

W teorii średniego pola eksponenty krytyczne

$$M \propto (T_C - T)^\beta \quad \beta = 0.5$$

$$C_M \propto (T_C - T)^\alpha \quad \alpha = 0$$

$$\chi \propto (T - T_C)^{-\gamma} \quad \gamma = 1.0$$



Zredukowana magnetyzacja vs zredukowana temperatura dla Fe i Ni.

# Ferri- magnetyki

Dwie podsieci A i B, z oddziaływaniem  $\lambda < 0$  między nimi w przybliżeniu średniego pola: dla  $A \gg B$  - ferrimagnetyk.

$$B_A = B_{ext} + \lambda M_B \quad B_B = B_{ext} + \lambda M_A$$

prawo Curie dla każdej z podsieci osobno

$$M_A / (B_{ext} + \lambda M_B) = C_A / T$$

$$M_B / (B_{ext} + \lambda M_A) = C_B / T$$

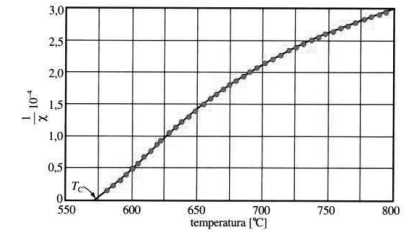
dla  $B_{ext} = 0$  istnieje niezerowe rozwiązanie gdy

$$\begin{vmatrix} T & \lambda C_A \\ \lambda C_B & T \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow T_c = \lambda \sqrt{C_A C_B}$$

Dla  $T > T_c$  oraz  $B_{ext} \neq 0$

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B_{ext}} = \frac{(C_A + C_B)T + 2\lambda C_A C_B}{T^2 - \lambda^2 C_A C_B}$$

Poniżej temp krytycznej  $T_c$ : zachowanie magnetyczne jak dla ferromagnetyka.



$1/\chi$  dla ferrimagnetyka dla  $T > T_c$  (przykład  $Fe_3O_4$ )

# Antyferro- magnetyki

Dla A i B identycznych antyferromagnetyk

$$C = C_A = C_B$$

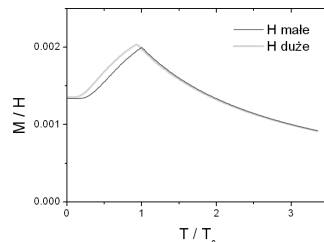
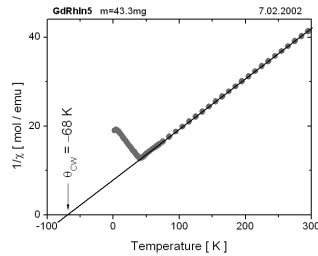
$$\chi = \frac{2CT - 2\lambda C^2}{T^2 - (\lambda C)^2} = \frac{2C}{T + \lambda C} = \frac{2C}{T + T_N}$$

$$T_N = \lambda C \quad \text{temperatura Neela}$$

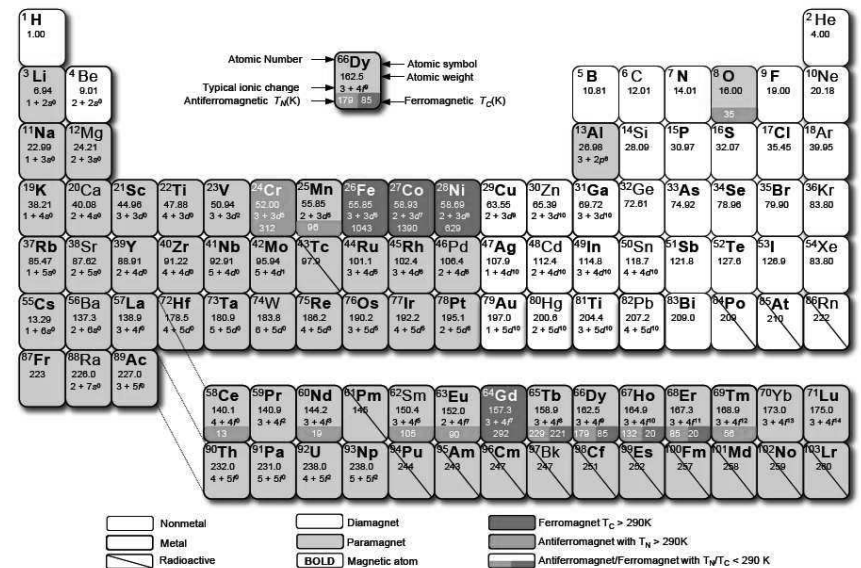
W praktyce paramagnetyczna. temp. Curie-Weissa i temperatura przejścia fazowego mogą się kilkukrotnie różnić.

Przykłady antyferromagnetyków

| Związek | Temp Neela (K) | Temp Curie-Weissa (K) |
|---------|----------------|-----------------------|
| MnO     | 116            | -610                  |
| MnS     | 160            | -528                  |
| FeF2    | 67             | -82                   |
| FeO     | 198            | -570                  |
| CoCl2   | 25             | -38                   |
| NiO     | 525            | -2000                 |
| Cr      | 308            |                       |



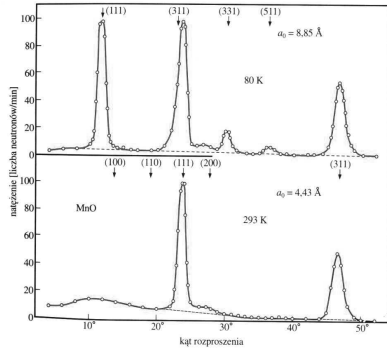
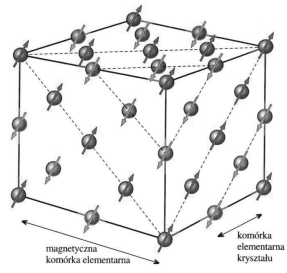
# Pierwiastki z uporządkowaniem magnetycznym



# Struktury magn. - prosty AF

MnO (struktura NaCl)

jony  $Mn^{2+}$   $S=5/2$ ,  $\theta_{CW} \approx -500$  K,  
 uporządkowanie AF w  $T_N = 116$  K,  
 w tym przypadku magnetyczna  
 komórka el. 2x większa od komórki  
 el. kryształu

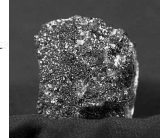


wyniki elastycznego rozpraszania neutronów  
 poniżej i powyżej  $T_N$   
 dodatkowe piki z rozpraszania magnetycznego

C.G. Shull, Phys.Rev, 83 (1951) 333.

# Tlenki żelaza

| Iron Oxide  | Structure                | Magnetic Structure | $\mu_m (\mu_B)$ | $\sigma$ (emu/g) | $T_N$ (K) |
|---|--------------------------|--------------------|-----------------|------------------|-----------|
| FeO   | Rocksalt                 | Antiferromagnetic  | 4               | —                | —         |
| $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>maghemite | Metastable defect spinel | Ferrimagnetic      | 5.0             | 74               | 863–945   |
| FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>magnetite     | Spinel                   | Ferrimagnetic      | 4.1             | 84               | 850       |
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>hematite  | Corundum (hexagonal)     | Antiferromagnetic  | 5               | 0                | —         |

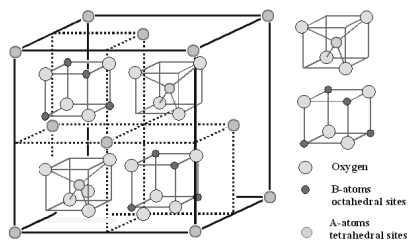


Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - magnetyt FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 struktura spinelu  
 lodestone 400 BC

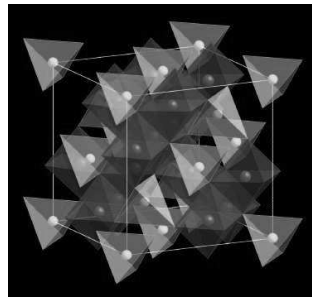


MO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ferryty M = Zn, Cd, Fe, Ni, Mg, Cu, Co

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - struktura spinelu XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

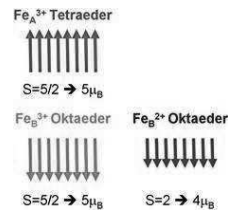


AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel The red cubes are also contained in the back half of the unit cell



dla Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jest X=Fe Y=Fe  
 losowe obsadzenie pozycji przez Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>  
 ferrimagnetyk  $T_C=850$  K

poniżej 120 K - przejście Verwey'a  
 (porządkowanie Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, deformacja struktury,  
 przejście metal-izolator)



# Ferromagnetyki 3d

|  | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|  | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga |
|  | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In |

| metal         | Cr                              | Mn                              | Fe                              | Co                              | Ni                              | Cu                               |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|               | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup> | 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> | 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> | 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> | 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> | 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> |
|               | AFM                             | AFM                             | FM                              | FM                              | FM                              | dia                              |
| $T_C$ /K      | 308                             | 95                              | 1043                            | 1388                            | 627                             |                                  |
| $\mu_m/\mu_B$ |                                 |                                 | 2.22                            | 1.72                            | 0.61                            |                                  |

Slater-Pauling curve (zależność momentu magnetycznego dla ferromagnetyków 3d i ich stopów od ilości elektronów w układzie). Płynna zmiana momentu sugeruje że jest to ferromagnetyzm pasm a nie zlokalizowanych, stałych momentów.

