

Мы не можем входить здесь в обсуждение более сложных случаев молекул, имеющих отличную от нуля проекцию механического момента на ось симметрии, а также случаев, когда спин молекулы нельзя считать свободно ориентирующимся в пространстве<sup>1)</sup>.

## § 20. Ферромагнетизм — спонтанное намагничение и гистерезис

Ферромагнетизм представляет собой совершенно специфическое явление, которое может иметь место только в твердой фазе и притом у сравнительно ограниченного круга веществ — элементов группы железа и довольно значительного числа сплавов.

Как мы уже подчеркивали ранее, магнитные свойства ферромагнетиков принципиально отличаются от магнитных свойств других тел. Именно, в ферромагнетиках не только не существует пропорциональности между векторами  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{H}$ , но индукция является сложной и неоднозначной функцией поля

$$\mathbf{B} = f(\mathbf{H}).$$

Значение  $f(\mathbf{H})$  зависит от предыстории процесса намагничения.

С ростом внешнего поля  $\mathbf{H}$  индукция ферромагнитного образца растет по кривой, характерный вид которой показан на рис. 91. При выключении поля индукция снижается, но не доходит до нуля, так что в теле остается некоторая остаточная намагниченность, существующая даже в отсутствие внешнего поля. Эта намагниченность может быть снижена до нуля изменением направления внешнего поля. Повторение процесса происходит по характерному циклу, также изображенному на рис. 91. Этот цикл называется гистерезисом.

Существование подобной связи между  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{H}$  означает, что в соотношении

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$$

средний магнитный момент (намагниченность) тела следует рассматривать как величину, определяющуюся состоянием тела как целого. Это значит, что связь между  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{H}$  имеет в ферромагнитном теле сложный характер и задание  $\mathbf{H}$  само по себе еще не определяет величину намагничения. Ниже мы обсудим

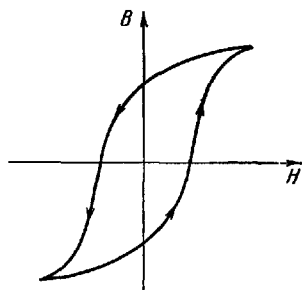


Рис. 91.

<sup>1)</sup> См., например, Блох, Молекулярная теория магнетизма, ГТТИ, 1936; С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.

свойства намагниченности в ферромагнетиках и зависимость ее от поля  $H$  и температуры. Однако прежде всего необходимо подчеркнуть, что, в отличие от диа- и парамагнитных веществ, в ферромагнитных веществах намагниченность не определена заданием внешнего поля, но является внутренним параметром системы.

В состоянии статистического равновесия в ферромагнитном теле может существовать спонтанная (самопроизвольная) намагниченность. Состояние тела будет полностью характеризоваться заданием его внутренних параметров, например, температуры, давления и спонтанной намагниченности, причем в равновесии термодинамический потенциал  $\Phi(p, T, M)$  должен иметь минимум. При наличии внешнего магнитного поля намагниченность тела будет функцией приложенного поля, вид которой определяется при данных свойствах тела выполнением условий равновесия, так чтобы

$$\Phi(p, T, M(H)) \rightarrow \min. \quad (20,1)$$

Численное значение намагниченности в ферромагнитных телах весьма велико. Если формально определить магнитную восприимчивость как

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H \rightarrow 0}, \quad (20,2)$$

то оказывается, что ее значения достигают величин порядка  $10^5$ — $10^6$ . Как мы уже подчеркивали, явление ферромагнетизма может иметь место только в твердых телах. При этом оказывается, что в монокристаллах намагничение обладает важным свойством асимметрии. Намагничение в различных направлениях в кристалле имеет разное значение. В так называемых направлениях легкого намагничения намагниченность имеет большее значение, в других — меньшее, при данном значении напряженности намагничивающего поля.

Ферромагнитные свойства вещества существенно зависят от температуры. При повышении температуры спонтанная намагниченность уменьшается и при некоторой характерной для данного вещества температуре обращается в нуль. Эта температура называется температурой точки Кюри  $\theta$ . В точке Кюри вещество теряет свои ферромагнитные свойства. При температурах, лежащих выше соответствующей температуры  $\theta$ , все ферромагнетики становятся парамагнетиками. Парамагнитная восприимчивость при  $T > \theta$  зависит от температуры по закону:

$$\chi \sim \frac{1}{T - \theta},$$

именуемому законом Кюри — Вейсса.

Наконец, важнейшим свойством ферромагнитных тел является следующее: обычно ферромагнитное тело, даже однородное в макроскопическом отношении, оказывается разбитым на области спонтанного намагничивания, или домены. Размеры доменов весьма велики по сравнению с молекулярными, и в состав каждого домена входит очень большое число частиц. В пределах каждого домена существует отличная от нуля намагниченность. Это означает, что магнитные моменты всех атомов в пределах домена спонтанно ориентируются преимущественно в одну сторону, образуя макроскопическую область спонтанного намагничивания.

Если тело не подвергалось воздействию поля, то намагниченность отдельных доменов во всем теле в среднем компенсируется и вектор  $M$  для тела как целого равен нулю.

Действие внешнего поля сводится к переориентации («переворачиванию») векторов намагниченности отдельных доменов так, чтобы образовалась отличная от нуля намагниченность всего тела. При снятии поля моменты частиц доменов сохраняют преимущественную ориентацию, «запоминают» действие поля и требуется дополнительная работа поля для образования системы доменов с беспорядочной ориентацией магнитных моментов.

Необходимо подчеркнуть, что существование доменов не является гипотезой, но представляет хорошо и весьма детально изученное экспериментальное явление.

Все перечисленные свойства ферромагнитных тел хорошо укладываются в рамки излагаемой ниже термодинамической теории ферромагнетизма. Однако основной вопрос — вопрос о сущности явления спонтанного намагничивания, разумеется, не может найти какого-либо объяснения в рамках макроскопической теории.

Изложение микроскопической кваптовой теории явления спонтанного намагничивания будет дано в ч. VI книги.

Переходя к разбору термодинамической теории<sup>1)</sup>, мы должны, прежде всего, написать явное выражение для термодинамического потенциала системы — ферромагнитного монокристалла, находящегося в состоянии статистического равновесия во внешнем магнитном поле  $H$ .

Мы будем рассматривать поведение ферромагнетика вблизи точки Кюри, когда намагничение сравнительно мало.

Пусть  $\Phi_0(p, T, M)$  — термодинамический потенциал тела в отсутствие внешнего поля. Основное равенство для термодина-

<sup>1)</sup> В дальнейшем в этом параграфе мы следуем книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица, «Электродинамика сплошных сред», Гостехиздат, 1957. Наш потенциал  $\Phi$  соответствует величине  $(\Phi + \frac{H^2}{8\pi})$  в этой книге.

мического потенциала в поле гласит:

$$d\Phi = d\Phi_0 - \mathbf{H} d\mathbf{M}. \quad (20,3)$$

Отличие последнего соотношения от аналогичного выражения (18,2) заключается в том, что независимой переменной является средний магнитный момент ферромагнетика  $\mathbf{M}$ . Поэтому, интегрируя (20,3) по  $\mathbf{M}$  при заданном внешнем поле, можно написать

$$\Phi(\rho, T, \mathbf{M}) = \Phi_0(\rho, T, \mathbf{M}) - \mathbf{M}\mathbf{H}. \quad (20,4)$$

Термодинамический потенциал  $\Phi_0$  зависит как от величины, так и от ориентации вектора  $\mathbf{M}$  относительно осей монокристалла.

Эффект анизотропии сравнительно мал. Поэтому  $\Phi_0(\rho, T, \mathbf{M})$  можно представить в виде

$$\Phi_0(\rho, T, \mathbf{M}) = \Phi_1(\rho, T, \mathbf{M}) + \Phi_2(\rho, T, \mathbf{M}), \quad (20,5)$$

где второй член учитывает эффект анизотропии. Первое, основное слагаемое зависит только от абсолютной величины вектора намагничивания.

Мы ограничимся простейшим случаем, когда кристалл имеет только одну ось симметрии, являющуюся осью легкого намагничивания. Выберем эту ось за ось  $z$ . При намагничении вдоль оси  $z$ , т. е.  $M_z = M$ , термодинамический потенциал  $\Phi_0$  должен иметь минимальное значение. В этом случае зависимость  $\Phi_2$  от  $M$  может быть представлена в виде

$$\Phi_2(\rho, T, \mathbf{M}) = \text{const}(M_x^2 + M_y^2) = \beta M^2 \sin^2 \theta. \quad (20,6)$$

При этом в малой величине  $\Phi_2$  мы выписали только первые члены разложения по степеням  $M$ . Здесь  $\beta$  — положительная постоянная, а  $\theta$  — угол между осью  $z$  и вектором  $\mathbf{M}$ . Член, пропорциональный  $M^2$ , не зависящий от углов, может быть всегда включен в  $\Phi_1$ . Линейный член в этом разложении должен выпасть. Действительно, магнитный момент, пропорциональный скорости частиц, изменяет знак при замене  $t \rightarrow -t$ . Термодинамический потенциал системы в состоянии равновесия, очевидно, инвариантен относительно этой замены. Поэтому разложение должно содержать комбинацию квадратичных членов  $M_x^2$ ,  $M_y^2$  и  $M_z^2$ . При этом она должна быть выбрана так, чтобы при намагничении вдоль оси  $z$  имел место минимум  $\Phi_2$ . Поскольку ось  $z$  является осью симметрии, компоненты  $M_x$  и  $M_y$  должны входить в разложение симметрично. Выражение (20,6) удовлетворяет всем этим требованиям. Поскольку  $\beta > 0$ , ось  $z$  действительно является осью легкого намагничивания. Потенциал  $\Phi_2$

имеет минимальное значение ( $\Phi_2=0$ ), если вектор  $\mathbf{M}$  направлен по оси  $z$  ( $\theta=0$ ).

Полный термодинамический потенциал во внешнем поле имеет вид

$$\Phi(p, T, \mathbf{M}) = \Phi_1(p, T, M) - \mathbf{MH} + \beta M^2 \sin^2 \theta. \quad (20,7)$$

Последняя формула показывает, что намагничение  $\mathbf{M}$  будет ориентироваться внешним полем, с одной стороны, и естественным направлением легкого намагничения, с другой стороны. В итоге вектор  $\mathbf{M}$  будет ориентирован под некоторым углом  $\theta_{\min}$  к оси  $z$ , при котором термодинамический потенциал будет иметь минимум. Если выбрать за плоскость  $xz$  плоскость, включающую  $\mathbf{H}$  и ось легкого намагничения, то вектор  $\mathbf{M}$  будет, очевидно, лежать в этой плоскости.

Распишем (20,7) в компонентах

$$\Phi = \Phi_0 - MH_x \sin \theta - MH_z \cos \theta + \beta M^2 \sin^2 \theta.$$

Равновесную ориентацию, определяемую условием минимума  $\Phi$ , найдем из условия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = 2\beta M^2 \sin \theta \cos \theta - MH_x \cos \theta + MH_z \sin \theta = 0,$$

откуда без труда получаем

$$(2\beta M \sin \theta - H_x)^2 (1 - \sin^2 \theta) = H_z^2 \sin^2 \theta. \quad (20,8)$$

Это — уравнение четвертой степени относительно величины  $\sin \theta$ . Оно имеет либо два, либо четыре вещественных корня, в зависимости от значения  $H_x$  и  $H_z$  (при заданном  $M$  и  $\beta$ ).

В первом случае одно значение корня отвечает углу  $\theta_{\min}$ , при котором  $\Phi$  имеет минимальное значение. Это — равновесная ориентация  $\mathbf{M}$ . Второе значение корня приводит к максимальному значению  $\Phi$ , т. е. термодинамически неустойчивой ориентации намагничения.

Во втором случае имеется два минимальных и два максимальных значения угла  $\theta$ .

Один из этих минимумов  $\theta_{\min}$  приводит к наименьшему значению термодинамического потенциала. Соответствующая ориентация вектора  $\mathbf{M}$  является равновесной. Второй минимум отвечает метастабильному состоянию кристалла. При этой ориентации термодинамический потенциал меньше, чем при любых соседних, но выше, чем при ориентации под углом  $\theta_{\min}$ .

Существование метастабильных состояний позволяет понять качественно происхождение остаточного намагничения и гистерезиса.

Равновесное состояние отвечает суммарному намагничению кристалла, равному нулю в отсутствие внешнего поля. Напротив,

в метастабильном состоянии магнитный момент тела как целого отличен от нуля в отсутствие поля. Если в процессе намагничивания кристалл будет переведен в метастабильное состояние с некоторой суммарной намагниченностью  $\int \mathbf{M}(\mathbf{H}) dV$ , а затем внешнее поле будет снято, то система будет весьма длительное время (практически — как угодно долго) находиться в состоянии с суммарным намагничением  $\int \mathbf{M}(\mathbf{H} \rightarrow 0) dV$ . Из формулы (20,8) следует также принципиальная возможность существования доменов. Предположим, что внешнее поле ориентировано перпендикулярно оси легкого намагничивания, т. е.  $H_z = 0$ . Тогда (20,8) превращается в уравнение

$$2\beta M \sin \theta - H = 0. \quad (20,9)$$

Если  $H < 2\beta M$ , то (20,9) имеет два решения:

$$\theta_1 = \arcsin \frac{H}{2\beta M}, \quad \theta_2 = \pi - \arcsin \frac{H}{2\beta M}.$$

Этим решениям отвечает одно и то же минимальное значение термодинамического потенциала, так что оба они являются равновесными. Однако значения намагничивания  $\mathbf{M}$  будут при этом соответствовать

$$M_x^{(1)} = M \sin \theta_1, \quad M_x^{(2)} = M \sin \theta_2 = -M \sin \theta_1. \quad (20,10)$$

Таким образом, в равновесном состоянии возможны две противоположные ориентации вектора намагничивания.

Если весь кристалл разобьется на чередующиеся области с намагничением  $M_x^{(1)}$  и  $M_x^{(2)}$ , то его термодинамический потенциал будет минимальным и состояние равновесным.

Мы видим, что из формальной термодинамической теории вытекает возможность существования остаточного намагничивания (и гистерезиса) и доменной структуры кристалла.

Фактическая реализация, величина и форма доменов зависят от многих факторов.

За деталями мы отсылаем читателя к упомянутой книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица и специальной литературе.

Само собой ясно, что термодинамическая теория не дает и не может дать ответа на основной вопрос — вопрос о природе спонтанного намагничивания. Существование энергии анизотропии также постулируется в теории.

Рассмотрим теперь зависимость магнитных свойств ферромагнетика от температуры вблизи точки Кюри. В самой точке Кюри ферромагнитное и парамагнитное состояния вещества соприкасаются друг с другом по некоторой поверхности раздела и находятся в состоянии статистического равновесия. Это равно-

весне является равновесием фаз, а каждое из состояний представляет фазу, соответственно, ферро- и парамагнитную.

Термодинамический потенциал ферромагнитной фазы дается формулой (20,4). Вблизи точки Кюри можно пренебречь малым слагаемым  $\Phi_2$  и разложить  $\Phi_1$  в ряд по степеням малой величины — намагниченности  $M$ , которое обращается в нуль в точке  $T=0$ .

Тогда имеем

$$\Phi_{\text{ферро}}(p, T, M) = \Phi_0(p, T) + aM^2 + bM^4 - MH \quad (20,11)$$

с точностью до членов четвертого порядка малости.

Почетные степени величины  $M$  выпадают из разложения: при замене ( $t \rightarrow -t$ )  $M$  изменяет знак, а знак  $\Phi$  не изменяется. Если пренебречь магнитной анизотропией ферромагнетика, направления векторов  $M$  и  $H$  совпадают, поэтому в (20,11) можно вместо  $MH$  написать  $MH$ .

В точке Кюри  $T=\theta$  коэффициент  $a$  обращается в нуль; вблизи точки Кюри можно написать

$$a \sim (T - \theta),$$

причем  $a > 0$  выше точки Кюри и  $a < 0$  ниже точки Кюри. Примем, что  $b > 0$ . Как будет видно из дальнейшего, при таком выборе знаков  $a$  и  $b$  термодинамическая теория хорошо описывает фазовый переход ферро- — парамагнетик.

Условие равновесия гласит:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 2aM + 4bM^3 - H = 0. \quad (20,12)$$

Если магнитного поля нет, то либо в равновесии

$$M = 0, \quad (20,13)$$

либо

$$2a + 4bM^2 = 0. \quad (20,14)$$

Выше точки Кюри  $a > 0$  и условием минимума термодинамического потенциала служит равенство (20,14). Ниже точки Кюри равенство (20,14) может выполняться (поскольку здесь  $a < 0$ ) и

$$M = \sqrt{\frac{|a|}{2b}} \sim \sqrt{0 - T}. \quad (20,15)$$

В самой точке Кюри  $M$  обращается в нуль и термодинамические потенциалы ферромагнитного и парамагнитного состояний равны между собой. Энтропия при фазовом переходе, как легко видеть, не изменяется. Действительно, выше точки Кюри

$$S_{\text{нпр}} = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial i} \right)_p. \quad (20,16)$$

Ниже точки Кюри

$$\begin{aligned} S_{\text{ферро}} &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_p - M^2 \frac{\partial a}{\partial T} = - \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_p - \text{const } M^2 = \\ &= - \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_p - \text{const}(\theta - T) = S_{\text{пара}} - \text{const}(\theta - T). \end{aligned} \quad (20,17)$$

Отсюда видно, что в точке Кюри  $T = \theta$  энтропия остается непрерывной. Однако теплоемкость системы испытывает скачок. Действительно,

$$(C_p)_{\text{ферро}} = T \left( \frac{\partial S_{\text{ферро}}}{\partial T} \right)_p = \text{const } T + (C_p)_{\text{пара}}. \quad (20,18)$$

Скачок теплоемкости при  $T = \theta$

$$\Delta C_p = \text{const} \cdot \theta, \quad (20,19)$$

причем теплоемкость ферромагнитной фазы выше, чем парамагнитной (при значении  $T = 0$ ), что находится в полном согласии с опытом. Рассмотренный фазовый переход является типичным примером фазового перехода второго рода (ср. § 64 ч. III).

При  $H \neq 0$  из условия равновесия (20,12) можно найти магнитную восприимчивость. Дифференцируя (20,12) по  $H$ , находим

$$\frac{\partial M}{\partial H} (2a + 12bM^2) - 1 = 0,$$

откуда

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{1}{2a + 12bM^2}.$$

При  $T > 0$  парамагнитная восприимчивость равна, в соответствии с законом Кюри — Вейсса:

$$\chi = \frac{1}{2a} \sim \frac{1}{T - \theta}.$$

В заключение остановимся кратко на расчете электромагнитных полей в присутствии ферромагнетиков. Расчет таких полей особенно важен в технике, где широко используются ферромагнитные материалы.

На первый взгляд может показаться, что нелинейная связь между  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{H}$  делает проблему весьма сложной. В действительности, однако, это не так. Расчет распределения поля вне ферромагнетика, но в его присутствии требует задания граничного условия на его поверхности. Использование точных граничных условий связало бы внешнюю задачу с распределением поля внутри ферромагнетика, т. е. сделало бы проблему весьма сложной. Однако, если формально ввести ферромагнетик с магнитной восприимчивостью (20,2) и с магнитной проницае-



мостью  $\mu = 1 + 4\pi\chi$ , то для  $\mu$  получаются значения на пять-шесть порядков выше, чем в наружной среде. Поэтому можно с большой степенью точности положить  $\mu \rightarrow \infty$  и граничное условие на поверхности ферромагнетика приобретает простой вид:

$$H \times n = 0,$$

т. е. линии магнитного поля подходят нормально к поверхности. Ферромагнетик в постоянном магнитном поле оказывается подобным проводнику в постоянном электростатическом поле. Расчет магнитного поля внутри ферромагнитных тел оказывается, как правило, весьма трудной задачей.

## § 21. Сверхпроводимость

Еще в 1911 г. Камерлинг-Оннес установил, что температурный ход сопротивления ртути существенно отличается от описанного в § 48 для нормальных металлов.

Именно, как и у нормальных металлов, при понижении температуры, сопротивление перестает зависеть от температуры, и величина его определяется примесями, имеющимися в образце.

Однако при дальнейшем понижении температуры до  $T = 4,1^\circ \text{K}$  сопротивление металла скачком (рис. 92) падает до нуля: это явление — скачкообразное исчезновение сопротивления — получило название перехода металла в сверхпроводящее состояние, или, кратко, возникновения сверхпроводимости. Температуру перехода в сверхпроводящее состояние называют критической температурой.

В настоящее время установлено, что сверхпроводимость является сравнительно широко распространенным явлением. Известно 23 металла, переходящих в сверхпроводящее состояние. Сверхпроводимость наблюдается также у большого числа сплавов.

Несомненно, что обращение сопротивления в нуль отвечает переходу металла в новое состояние. Сопротивление всех металлов в сверхпроводящем состоянии составляет не больше чем  $10^{-10}$  процента сопротивления непосредственно перед переходом. В кольце из сверхпроводящего материала происходит циркуляция тока в течение неопределенно долгого времени без каких-либо признаков ослабления.

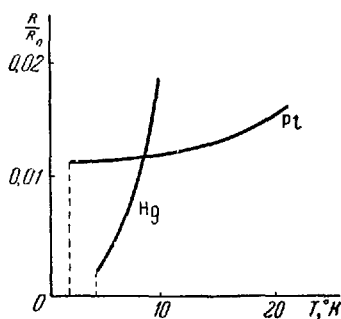


Рис. 92.