

# 亚铁磁性物质的有序无序竞争

祁 烁<sup>1</sup> ,成泰民<sup>1,2</sup> ,王丽芝<sup>1</sup>

( 1. 沈阳化工大学数理系 2. 沈阳化工大学材料科学与工程学院 ,辽宁 沈阳 110142)

[摘要] 在亚铁磁性物质的自发磁化理论模型的基础上引入冷无序能,建立了有序能、热无序能、冷无序能之间竞争的物理模型. 对于材料的亚铁磁性,引入冷无序能后,从理论上得到了与奈尔磁相变温度  $T_N$  相相关的能量  $k_B T_N$  与有序能  $E_{\text{order}}$  的比值变化,以及冷无序能  $E_d$  与有序能的比值  $\frac{E_d}{E_{\text{order}}}$  的变化规律. 当与顺磁居里温度相关的能量  $k_B \theta_p$  远大于有序能  $E_{\text{order}}$  时,就会容易出现亚铁磁性物质的有序、无序之间的竞争.  $\kappa_{N\theta} = \frac{E_{\text{order}}}{k_B \theta_p}$  越小,在  $\frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}}$  大的区域有序无序的竞争更加明显.

[关键词] 有序能 热无序能 冷无序能 自发磁化理论 亚铁磁性物质

[中图分类号] O482.52+4 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)03-0054-04

## Competition of Order-Disorder in Ferrimagnetic Materials

Qi Shuo<sup>1</sup> ,Cheng Taimin<sup>1,2</sup> ,Wang Lizhi<sup>1</sup>

( 1. Department of Mathematics and Physics ,Shenyang University of Chemical Technology ,

2. School of Material Science and Engineering ,Shenyang University of Chemical Technology ,Shenyang 110142 ,China)

**Abstract:** On the basis of spontaneous magnetization theory in the ferrimagnetic material , we introduced cold disorder energy and built the system with competition of order energy , thermal disorder energy , and cold disorder energy. For ferrimagnetic materials , by the introduction of cold disorder energy , we obtain magnetic phase transition Néel temperature  $T_N$  of the ferrimagnetic material , the ratio of related energy  $k_B T_N$  and the order energy  $E_{\text{order}}$  , the ratio of the cold disorder  $E_d$  and order energy  $\frac{E_d}{E_{\text{order}}}$ . Thus we found that when paramagnetic Curie temperature related  $k_B \theta_p$  is much greater than the order energy  $E_{\text{order}}$  , it will easily lead to the competition between the ordering and disordering in ferrimagnetic materials. As  $\kappa_{N\theta} = \frac{E_{\text{order}}}{k_B \theta_p}$  gets smaller , in region with large  $\frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}}$  , competition between order and disorder becomes more pronounced.

**Key words:** order energy , thermal disorder energy , cold disorder energy , spontaneous magnetization theory , ferrimagnetic materials

在统计物理学中,热运动能量  $k_B T$  是一项导致电子自旋取向无序的能量,即使磁有序系统的磁矩排布混乱. 因此,称热运动对应的无序能为热无序能. 对于磁有序物质,除了热无序能  $k_B T$  之外还有冷无序能  $E_d$ . 冷无序能源于晶态或非晶态材料中与结构密切相关的局部各向异性和静磁能. 在宏观尺度下,静磁能导致磁畴的出现以使系统的能量最低. 在微观尺度下,特定的有序能导致由一定数量的平行自旋对组成的自旋团,静磁能使这些自旋团的方向无序分布. Bohr-Van Leeuwen 定理说明<sup>[1]</sup>,如果材料中的电子遵循经典物理学的规律,则外加磁场与任何材料中的电子间无相互作用. 这就说经典物理学既不能阐明磁性,也不能阐明顺磁性,铁磁性和亚铁磁性也不能阐明了. 这个道理是很普遍的,其证明也是严格的. 但是,他不

收稿日期: 2010-12-27.

基金项目: 国家自然科学基金(10647138)、辽宁省教育厅科学研究项目(20060667).

通讯联系人: 成泰民, 博士, 副教授, 研究方向: 理论物理及磁性材料物理. E-mail: Ctm701212@126.com

排除应用经典物理学的所有可能性, 应该排除的只是纯经典物理学的应用. 因为经典的电子不具有自旋. 但是, 只要对电子引入自旋的量子力学概念, 就可以建立磁有序理论了. 在物理学的其他领域, 将经典理论看作是量子力学的一种极限. 但磁有序物质的经典理论仅仅是一种准经典的处理方法, 并不是真正的精确理论. 它采用了自旋的量子力学概念, 而在运算时将自旋又视为经典矢量<sup>[2, 3]</sup>. 王永忠和张志东在铁磁性物质中引入冷无序能后, 利用改进的分子场理论解释了铁磁性物质在顺磁居里温度附近向上弯曲的规律<sup>[4, 5]</sup>. 并且他们把这一理论扩展到反铁磁性物质磁性领域<sup>[6, 7]</sup>, 得到了有创意的结果. 在此基础上对亚铁磁性物质中研究有序能与无序能的竞争对于了解亚铁磁性物质的磁性具有关键意义.

## 1 在亚铁磁性系统中引入冷无序能和等效温度

在亚铁磁性系统中引入冷无序能<sup>[4-7]</sup>, 则总无序能等于热无序能(热运动能量  $k_B T$ ) 与冷无序能  $E_d$  之和, 即

$$k_B T_{\text{eff}} = k_B T + |E_d|, \quad (1)$$

其中  $k_B T_{\text{eff}}$  为等效温度<sup>[4-7]</sup>.

对于反尖晶石型铁氧体铁氧体  $\underbrace{\text{Fe}_{X_A}^{3+} X_{1-X_A}^{2+}}_{A\text{位}} \underbrace{\text{Fe}_{X_B}^{3+} X_{2-X_B}^{2+}}_{B\text{位}} \text{O}_4$  (其中  $X$  为非磁性离子) 这一亚铁磁系统, 有序能为

$$E_{\text{order}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{2z} (|\lambda_{0AB}| + |\lambda_{0BA}| + |\lambda_{0AA}| + |\lambda_{0BB}|), \quad (2)$$

其中, 次晶格  $A$  与  $A$ 、 $B$  与  $B$  和  $A$  与  $B$  之间相互作用的分子场系数分别为  $\lambda_{0AA}$ 、 $\lambda_{0BB}$ 、 $\lambda_{0AB}$  ( $=\lambda_{0BA}$ ), 令它们的比值为  $\alpha = \frac{\lambda_{0AA}}{|\lambda_{0AB}|}$  和  $\beta = \frac{\lambda_{0BB}}{|\lambda_{0AB}|}$ . 由于  $M_A$  和  $M_B$  反平行,  $\lambda_{0AB} < 0$ , 可表示为  $\lambda_{0AB} = -\lambda_0$  ( $\lambda_0 > 0$ ), 而  $\lambda_{0AA}$  和  $\lambda_{0BB}$  原则上可正可负.  $z$  是配位数,  $N$  是单位体积内的粒子数. 于是(2)式可以表示为

$$E_{\text{order}} = \frac{\lambda_0 Ng^2\mu_B^2}{2z} (2 + \alpha + \beta). \quad (3)$$

对于冷无序能为  $E_d$  的系统, 可将其冷无序度表示为  $\exp\left(\frac{-|\Delta E|}{|E_d|}\right)$ , 其中  $\Delta E = E_{\text{order}} - |E_d|$ , 冷无序度也表征冷无序能在总无序能中所占的份额, 因此有

$$E_d = k_B T_{\text{eff}} \exp\left(\frac{-|\Delta E|}{|E_d|}\right). \quad (4)$$

由(1)式和(4)式可得

$$T_{\text{eff}} = T \left[ 1 - \exp\left(\frac{-|\Delta E|}{|E_d|}\right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

冷无序能所导致的无序是一种自发无序, 在某种意义上也可以说是一种“有序”, 因此, 热运动不仅破坏有序能导致体系的有序, 也破坏冷无序能导致的无序. 因此(5)式中的  $|\Delta E|$  应该代之以  $k_B T t^{n-1} + |\Delta E| t^m$ , 式中  $t^{n-1}$  和  $2t^m$  为权重函数(三维体系而言  $n = 6$ ,  $m = -2$ ),  $t = \frac{T}{T_r}$ ,  $T_r$  为参考温度,  $k_B$  为 Boltzman 常数,  $m$  ( $< 0$ ) 和  $n$  ( $> 0$ ) 为整数. 于是(5)式改写成

$$T_{\text{eff}} = T \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t^{n-1} k_B T + 2t^m |\Delta E|}{|E_d|}\right) \right]^{-1}. \quad (6)$$

此式表明, 系统的等效温度  $T_{\text{eff}}$  决定于热力学温度  $T$ , 冷无序能  $E_d$  以及有序能与冷无序能之差的绝对值  $|\Delta E|$ .

## 2 亚铁磁性理论中考虑冷无序能后的修正

### 2.1 亚铁磁物质的高温顺磁磁化率

根据奈尔的亚铁磁性分子场理论, 当  $T > T_N$  时,

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T - \theta}, \quad (7)$$

其中

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\chi_0} = \lambda_0 \frac{2X_A X_B - \alpha X_A^2 - \beta X_B^2}{(X_A + X_B)^2}, \\ \rho = \frac{\lambda_0^2 C_m X_A X_B X_A [(1 + \alpha) - X_B(1 + \beta)]^2}{(X_A + X_B)^4}, \\ \theta = \frac{\lambda_0 C_m X_A X_B (2 + \alpha + \beta)}{X_A + X_B}, \\ C_m = (X_A + X_B) C, \\ C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B}. \end{array} \right. \quad (8)$$

其中  $gS\mu_B$  为  $\text{Fe}^{3+}$  离子在轨道角动量冻结下的磁矩.

由(7)式中的温度  $T$  用(6)表示的等效温度  $T_{\text{eff}}$  替代,可得考虑冷无序能后的亚铁磁性物质的顺磁磁化率与温度的关系如下:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t^{n-1} k_B T + 2t^m | \Delta E |}{| E_d |} \right) \right]^{-1}}{C_m} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\rho}{T \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t^{n-1} k_B T + 2t^m | \Delta E |}{| E_d |} \right) \right]^{-1} - \theta}. \quad (9)$$

## 2.2 亚铁磁物质的奈尔居里点

由(9)可求得亚铁磁物质的奈尔居里点,即(9)式的第三项分母等于零时可求得

$$T_N = \theta_p \left[ 1 - \exp \left( - \frac{t^{n-1} k_B T_N + 2t^m | \Delta E |}{| E_d |} \right) \right], \quad (10)$$

因为  $n = 6, m = -2$ ,  $\theta_p$  为亚铁磁性物质的顺磁居里温度,用  $t = \frac{T_N}{\left( \frac{E_{\text{order}}}{k_B} \right)}$  替代,可得亚铁磁性物质的

奈尔温度

$$T_N = \theta_p \left[ 1 - \exp \left( - \frac{k_B^8 T_N^8 + 2E_{\text{order}}^7 | \Delta E |}{k_B^2 T_N^2 | E_d | E_{\text{order}}^5} \right) \right]. \quad (11)$$

方程(11)是超越方程,可以通过物理量约化处理后,求出冷无序能的解析解.

$$\text{令} \quad \kappa_{N0} = \frac{E_{\text{order}}}{k_B \theta_p}; \kappa_{Np} = \kappa_{N0} \left( \frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}} \right) = \frac{T_N}{\theta_p}. \quad (12)$$

$$\frac{E_d}{E_{\text{order}}} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{2 + \left( \frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}} \right)^8}{2 - \left( \frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}} \right)^2 \ln [1 - \kappa_{Np}]}, \quad \text{当 } E_{\text{order}} \geq E_d \text{ 时}, \\ \frac{2 - \left( \frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}} \right)^8}{2 + \left( \frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}} \right)^2 \ln [1 - \kappa_{Np}]}, \quad \text{当 } E_{\text{order}} < E_d \text{ 时}. \end{array} \right. \quad (13)$$

由(13)式,通过数值计算处理可以得到图1、图2结果.

图1、图2说明,引入冷无序能后亚铁磁性材料的奈尔磁相变温度  $T_N$  相关的能量  $k_B T_N$  与有序能  $E_{\text{order}}$  的比值变化所对应的冷无序能与有序能的比值  $\frac{E_d}{E_{\text{order}}}$  的变化规律.

我们发现亚铁磁性材料的顺磁居里温度相关的能量  $k_B \theta_p$  远大于有序能  $E_{\text{order}}$  时,就出现亚铁磁性物质的有序无序的竞争现象.  $\kappa_{N0}$  越小,在  $\frac{k_B T_N}{E_{\text{order}}}$  大的区域有序无序的竞争更加明显.因此,制备自发磁化行为

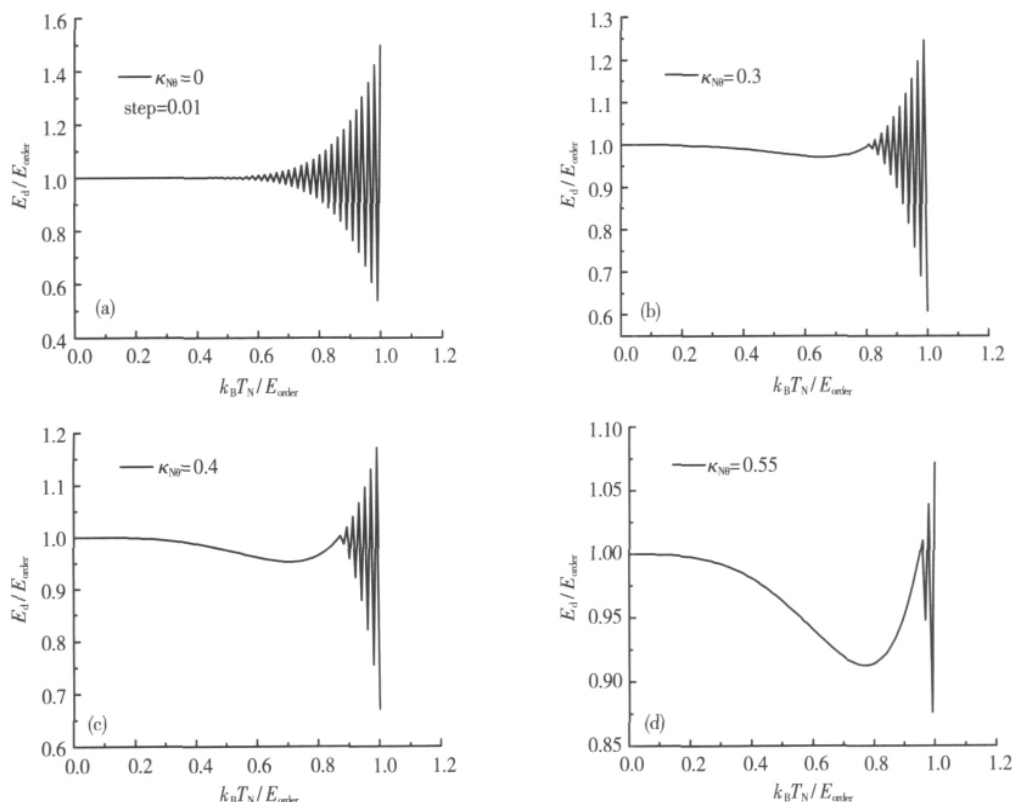


图 1 亚铁磁性物质中 (a)  $\kappa_{N0} = 0$  时; (b)  $\kappa_{N0} = 0.3$  时; (c)  $\kappa_{N0} = 0.4$  时; (d)  $\kappa_{N0} = 0.55$  时;  $\frac{E_d}{E_{order}}$  随  $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$  的变化曲线

Fig. 1  $\frac{E_d}{E_{order}}$  vs  $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$  in ferrimagnetic material with (a)  $\kappa_{N0} = 0$ ; (b)  $\kappa_{N0} = 0.3$ ; (c)  $\kappa_{N0} = 0.4$ ; (d)  $\kappa_{N0} = 0.55$

强的亚铁磁性材料(强磁性材料)之时,选择  $\kappa_{N0}$  要大、奈尔磁相变温度不太大的较好。

### 3 结论

(1) 传统的亚铁磁性的分子场理论没有考虑体系的冷无序能,导致理论计算值在顺磁居里点附近与实验值不符,略高于实际顺磁居里点。而且  $\frac{1}{\chi_m} - T$  曲线的渐近线斜率与实际测量值不同。这都起因于亚铁磁性的分子场理论中把分子场系数固定为常数之故。体系中考虑冷无序能后,分子场系数将变成温度的函数,这样可以解决上述理论与实验不足之处。冷无序能的引入与亚铁磁性体系的 Hamiltonian 中交换积分符号相关。因为亚铁磁性体系微观磁结构上与反铁磁结构相近,而宏观磁性上与铁磁性相近。因此,在此体系应把负交换积分为有序能,而把正交换积分为微扰亚铁磁微观磁有序结构的冷无序能。那么可以得到关于温度修正的分子场系数。这一部分将另文讨论。

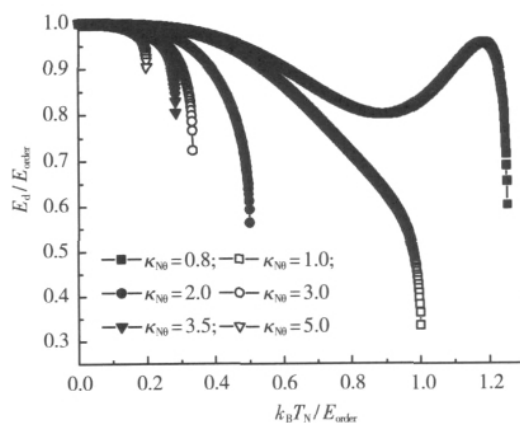


图 2 亚铁磁性物质中不同  $\kappa_{N0}$  ( $\kappa_{N0} \geq 0.8$ ) 对应的  $\frac{E_d}{E_{order}}$  随  $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$  的变化曲线

Fig. 2  $\frac{E_d}{E_{order}}$  vs  $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$  in ferrimagnetic material with different  $\kappa_{N0}$  ( $\kappa_{N0} \geq 0.8$ )

(下转第 64 页)

- 2 244.
- [13] Zhao L L , Yu Y , Song L X , et al. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template [J]. Appl Catal A: Gen , 2004 , 263( 2) : 171-177.
- [14] Tian B Z , Yang H F , Liu X Y , et al. Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors [J]. Chem Commun , 2002 , 2( 17) : 1 824-1 825.
- [15] Tian B Z , Liu X Y , Tu B , et al. Self-adjusted synthesis of ordered stable mesoporous minerals by acid-base pairs [J]. Nature Mater , 2003 , 2( 3) : 159-163.
- [16] Feuston B P , Higgins J B. Model structures for MCM-41 materials: a molecular dynamics simulation [J]. J Phys Chem , 1994 , 98( 16) : 4 459-4 462.
- [17] Kruk M , Jaroniec M , Ryoo R , et al. Characterization of regular and plugged SBA-15 silicas by using adsorption and inverse carbon replication and explanation of the plug formation mechanism [J]. J Phys Chem B , 2003 , 107( 10) : 2 205-2 213.
- [18] Van Bavel E , Cool P , Vansant E F , et al. Plugged hexagonal templated silica( PHTS) : an in-depth study of the structural characteristics [J]. J Phys Chem B , 2004 , 108( 17) : 5 263-5 268.
- [19] Hayward R C , Chmelka B F , Stucky G D , et al. General predictive syntheses of cubic , hexagonal , and lamellar silica and titania mesostructured thin films [J]. Chem Mater , 2002 , 14( 8) : 3 284-3 294.

[责任编辑:顾晓天]

( 上接第 57 页)

( 2) 在亚铁磁性体系 直接引入冷无序能后 , 得出亚铁磁性体系存在有序 - 无序竞争. 从( 10) 式可知亚铁磁性体系磁相变温度  $T_N < \theta_p$  , 与实际实验结果较相符. 而且由( 12) 式可知  $\kappa_{N\theta}$  随  $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$  增加而增加. 因此  $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$  越小 , 体系中冷无序能与有序能的比值  $\frac{E_d}{E_{order}}$  随  $\frac{k_B T_N}{E_{order}}$  的变化出现强烈的振荡. 这说明在  $\kappa_{Np} = \frac{T_N}{\theta_p}$  较小的亚铁磁性体系中 , 存在明显的冷无序能与有序能之间的竞争.

#### [参考文献]

- [1] Aharoni A. 铁磁性理论导论 [M]. 杨正 , 译. 兰州: 兰州大学出版社 , 2002.
- [2] Aubert G. Magnetic anisotropy of ferro-and ferrimagnets [J]. J Magn Magn Mater , 1980 , 19: 396-408.
- [3] Jansen H J F. Model calculations of the magnetic anisotropy in 3d transition metals [J]. J Appl Phys , 1998 , 64: 5 604-5 609.
- [4] 王永忠 , 张志东. 关于铁磁性物质的自发磁化 [J]. 金属学报 , 1997 , 33( 9) : 981-986.
- [5] 王永忠 , 张志东. 磁性物质中冷无序能的作用 [J]. 物理学报 , 2002 , 52( 2) : 410-414.
- [6] 王永忠. 磁性物质交换 Hamiltonian 中两项的竞争 [J]. 物理学报 , 2005 , 54( 9) : 4 354-4 358.
- [7] Wang Yongzhong , Zhang Zhidong. Competition of two terms in exchange energy for magnetic materials [J]. Solid State Communications , 2002 , 124: 215-219.

[责任编辑:顾晓天]