

ДАЛЬНИЙ И БЛИЖНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В ТИТАНОМАГНЕТИТЕ

© 2020 г. В. И. Белоконов^{1, *}, О. И. Дьяченко^{2, **}

¹Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук,
кафедра теоретической и ядерной физики, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Школа естественных наук,
кафедра общей и экспериментальной физики, г. Владивосток, Россия

*E-mail: belokon.vi@dyfu.ru

**E-mail: dyachenko.oi@dyfu.ru

Поступила в редакцию 03.10.2019 г.

После доработки 18.11.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Показано, что метод случайных полей обменного взаимодействия позволяет выделить интервал температур, в котором еще остается ближний порядок, но уже отсутствует дальний. На этом интервале соответствующее состояние магнитной системы представляет из себя набор ферромагнитных кластеров, магнитный момент которых может изменяться во времени и обеспечивать магнитную вязкость. В статье определена точка Кюри и парамагнитная точка Кюри для двухподрешеточного ферримагнетика с распределением ионов железа, соответствующих титаномagnetитам.

Ключевые слова: титаномagnetит, точка Кюри, дальний магнитный порядок, ближний магнитный порядок, магнетизм горных пород.

DOI: 10.31857/S0002333720060010

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, магнитные состояния горных пород во многом определяются дополнительными по отношению к слабому геомагнитному полю факторами, такими как колебания температуры, давление, время, а также химические изменения. Одним из широко распространенных ферромагнитных материалов является титаномagnetит, для которого достаточно ярко выражен эффект магнитной вязкости, то есть эффект зависимости намагниченности от времени воздействия магнитного поля.

Вязкая намагниченность горных пород изучается достаточно давно [Белоконов, 1973; Трухин, 2006], в качестве основных механизмов магнитной вязкости рассматривается термически-активационное перемагничивание однодоменных зерен или смешение доменных границ. Обсуждались также различные варианты “диффузионных” механизмов, в том числе возникновение протекающего кластера за счет диффузии [Belokon, 2013; Белоконов, 2018].

На наш взгляд, возможен еще один механизм, обусловленный перемагничиванием ферромагнитных кластеров, связанных обменным взаимодействием при температуре выше точки Кюри. Дело в том, что на интервале от температуры разрушения дальнего порядка (температура Кюри T_c)

до температуры исчезновения ближнего порядка (парамагнитная температура Кюри θ) возможно существование таких кластеров, способных изменять направление магнитного момента под влиянием термических флуктуаций.

Основной задачей данной статьи является определение точки Кюри и парамагнитной точки для двухподрешеточного ферримагнетика с распределением ионов железа, соответствующих титаномagnetитам.

МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Развитый в наших работах метод случайных полей обменного взаимодействия [Belokon, 1993] позволяет вычислить функцию распределения случайных полей обменного взаимодействия $W(H)$, которая в некотором приближении имеет вид:

$$W(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi}B} \exp\left[\frac{-(H - MH_0)^2}{B^2}\right], \quad (1)$$

$$H_0 = p \sum_k \varphi_k, \quad B^2 = 2p[1 - M^2 p] \sum_k \varphi_k^2, \quad (2)$$

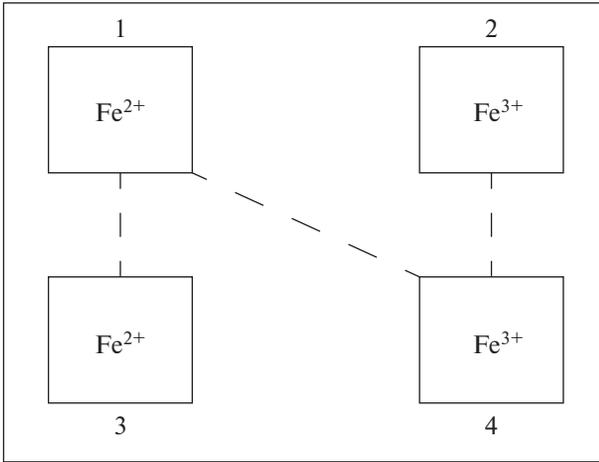


Рис. 1. Схема расположения атомов железа в титаномагнетите.

где: ϕ_k – молекулярное поле, образованное на выбранном атоме, помещенном в начало координат, магнитным моментом с номером k ; p – концентрация атомов, способных к обменному взаимодействию (“ферромагнитных” атомов); M – относительный магнитный момент, приходящийся на один атом после термодинамического и конфигурационного усреднения.

Из соотношения:

$$M = \int \text{th} \left[\frac{mH}{kT} \right] W(H) dH \quad (3)$$

можно получить условие возникновения спонтанного магнитного момента:

$$\frac{H_0}{B} \text{th} \left[\frac{mB}{kT_c} \right] = 1, \quad (4)$$

где: m – магнитный момент атома; k – постоянная Больцмана; T_c – точка Кюри. Следовательно, отличное от нуля значение T_c возможно при условии $H_0/B > 1$. Для обмена между ближайшими соседями, когда $\phi_k = J$ для ближайших соседей и обращается в нуль для остальных, отношение $H_0/B > 1$ приводит к условию $p > \frac{2}{z} = p_c$. Таким образом, p_c является критической минимальной концентрацией, при которой возможно возникновение спонтанного магнитного момента и появление протекающего кластера.

Функция распределения $W(H)$ при $B \rightarrow 0$ переходит в δ -функцию Дирака $\delta(H - MH_0)$, а соотношение (3) превращается в $M = \text{th} \left[\frac{MH}{kT} \right]$, что соответствует теории молекулярного поля. При этом температура фазового перехода, определенная этим соотношением, выше, чем T_c , следующая из формулы (4).

Поскольку так называемые “кластерные методы” [Займан, 1982] дают более низкую точку Кюри по сравнению с теорией молекулярного поля, разницу можно интерпретировать следующим образом: теория молекулярного поля определяет температуру возникновения ближнего порядка; T_c , следующая из соотношения (3), – температуру появления протекающего кластера, т.е. температуру возникновения дальнего порядка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ ИНТЕГРАЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТИТАНА

Титаномагнетит состоит из двух подрешеток А и В с ячейками, сформированными атомами двух- и трехвалентного железа, между которыми осуществляется обменное взаимодействие в указанных на рис. 1 направлениях. В каждой подрешетке при $0 < x < 1$ присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые символически отнесены к группам (ячейкам), представленным на рис. 1. Относительное содержание ионов при концентрации титана x :

- 1) в ячейке 1 – Fe^{2+} с концентрацией x ;
- 2) в ячейке 2 – Fe^{3+} с концентрацией $1 - x$;
- 3) в ячейке 3 – Fe^{2+} с концентрацией 1 ;
- 4) в ячейке 4 – Fe^{3+} с концентрацией $1 - x$.

В крайних случаях магнетита $x = 0$, ячейка 1 – “пустая”.

При $x = 1$ Fe^{3+} отсутствует (ульвошпинель).

Обобщенная химическая формула для титаномагнетита – $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $0 < x < 1$ (от магнетита до ульвошпинели). Ионное замещение – $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$, указывает, что остающийся Fe -катион должен изменить валентность от Fe^{3+} к Fe^{2+} для каждого нового (вошедшего в решетку) Ti^{4+} -катиона [Батлер, 1998].

В подрешетках находятся два типа железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , возможные значения для магнитного момента m будут $m_{\text{Fe}^{2+}} = 4\mu_0$ и $m_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_0$. Учитывая, что $\mu_0 = 9.27 \times 10^{-21}$ эрг/Гс – магнетон Бора, $k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К, J – обменный интеграл, характеризующий взаимодействие между подрешетками, число ближайших соседей $z = 8$, x – концентрация титана, значения H и B между атомами железа с учетом их позиций в подрешетках можно найти по формулам (изменение валентности Fe^{3+} означает переход Fe^{3+} из группы 2 в Fe^{2+} группы 1):

$$\begin{aligned} H_{013} &= 4\mu_0 J_{13} z, & H_{014} &= 5\mu_0 J_{14} (1-x) z, \\ H_{023} &= 4\mu_0 J_{23} z, & H_{24} &= 5J_{24} (1-x) z \mu_0, \\ H_{031} &= 4J_{13} x z \mu_0, & H_{032} &= 5(1-x) J_{24} z \mu_0, \\ H_{041} &= 4J_{14} x z \mu_0, & H_{042} &= 5J_{24} (1-x) z \mu_0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_1 &= \sqrt{2z(4J_{13}\mu_0)^2}, \\
 B_2 &= \sqrt{2z(4J_{23}\mu_0)^2 + 2(1-x)z(5J_{24}\mu_0)^2}, \\
 B_3 &= \sqrt{2xz(4J_{13}\mu_0)^2}, \\
 B_4 &= \sqrt{2xz(4J_{14}\mu_0)^2 + 2(1-x)z(5J_{24}\mu_0)^2}.
 \end{aligned}$$

Относительные магнитные моменты M_1, M_2, M_3, M_4 , соответствующие каждой ячейке можно вычислить, используя формулы из теории случайного поля [Белоконь, 2015]:

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \frac{1}{2B_1} \int_{-B_1}^{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1}{kT} (H_1 + M_3 H_{013} + M_4 H_{014}) \right] dH_1, \\
 M_2 &= \frac{1}{2B_2} \int_{-B_2}^{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2}{kT} (H_2 + M_3 H_{023} + M_4 H_{024}) \right] dH_2, \\
 M_3 &= \frac{1}{2B_3} \int_{-B_3}^{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3}{kT} (H_3 + M_1 H_{031} + M_2 H_{032}) \right] dH_3, \\
 M_4 &= \frac{1}{2B_4} \int_{-B_4}^{B_4} \text{th} \left[\frac{m_4}{kT} (H_4 + M_1 H_{041} + M_2 H_{042}) \right] dH_4.
 \end{aligned} \quad (5)$$

В первом приближении по M_k вблизи точки фазового перехода намагниченность принимает вид:

$$\begin{aligned}
 M_1 &= \frac{1}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] (M_3 H_{013} + M_4 H_{014}), \\
 M_2 &= \frac{1}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] (M_3 H_{023} + M_4 H_{024}), \\
 M_3 &= \frac{1}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] (M_1 H_{031} + M_2 H_{032}), \\
 M_4 &= \frac{1}{B_4} \text{th} \left[\frac{m_4 B_4}{kT} \right] (M_1 H_{041} + M_2 H_{042}).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Определитель системы уравнений относительно M_k равен:

$$|A| = \begin{vmatrix}
 1 & 0 & -\frac{H_{013}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] & -\frac{H_{014}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \\
 0 & 1 & -\frac{H_{023}}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] & -\frac{H_{024}}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \\
 -\frac{H_{031}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & -\frac{H_{032}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & 1 & 0 \\
 -\frac{H_{041}}{B_4} \text{th} \left[\frac{m_4 B_4}{kT} \right] & -\frac{H_{042}}{B_4} \text{th} \left[\frac{m_4 B_4}{kT} \right] & 0 & 1
 \end{vmatrix}. \quad (7)$$

При $T = T_c$ определитель обращается в 0.

Теперь можно найти значение обменного интеграла J_{13} при относительной концентрации титана $x = 1$ и температуре Нееля [Вонсовский, 1971] $T_c = 120$ К. В таком случае значение определителя для конечного члена ряда титаномагнетитового ряда – ульвошпинели:

$$|A|_1 = 1 - \frac{1}{B_1 B_3} H_{013} H_{031} \text{th} \left[\frac{B_1 m_1}{kT_c} \right] \text{th} \left[\frac{B_3 m_3}{kT_c} \right], \quad (8)$$

который после подстановки формул для H_{013} , H_{031} , B_1 и B_3 дает значение обменного интеграла, равное $J_{13} = 1.7 \times 10^{24}$ Гс²/эрг.

По другим реперным точкам можно найти значения остальных обменных интегралов. В качестве реперных точек можно взять значения

концентраций титана $x = 0$ и $x = 0.5$: $J_{14} = J_{23} = 4.8 \times 10^{24}$ Гс²/эрг, $J_{24} = 6.51 \times 10^{24}$ Гс²/эрг.

Выбор таких реперных точек связан с тем, что значения критических температур при концентрациях $x = 0$ и $ux = 1$ хорошо известны из экспериментальных данных и позволяют провести вычисления для оставшихся значений концентрации. Благодаря этому возможно определить те концентрации ионов титана, при которых обе точки Кюри находятся в интервале близком, к тем условиям, что существуют в природе $253 < T < 313$ К ($-20^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$), в которых и находится горная порода, содержащая титаномагнетит.

Зависимость точки Кюри от концентрации титана (рис. 2) получим подстановкой соответствующих значений H и B в определитель уравнения (7).

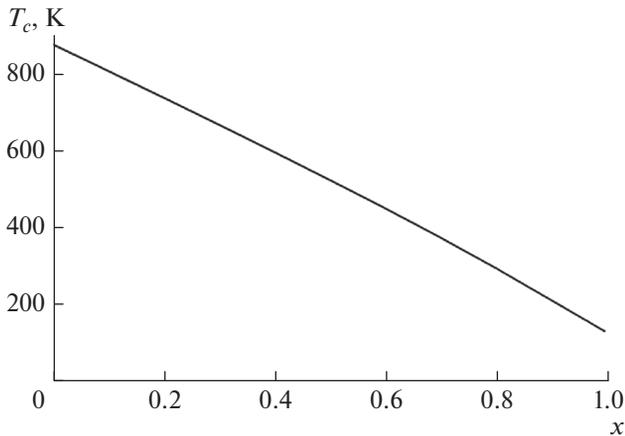


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри T_c от концентрации x ионов титана.

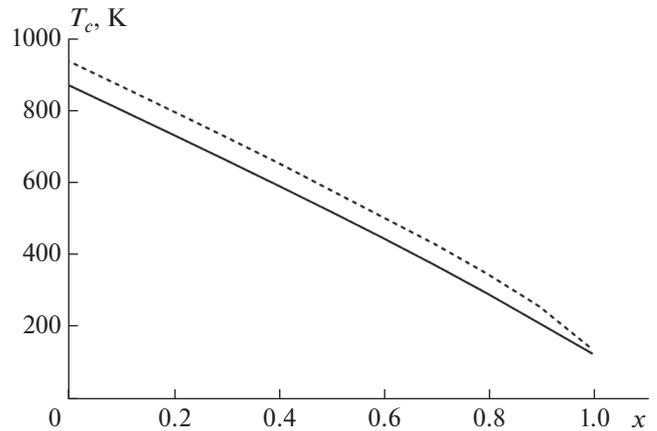


Рис. 3. График зависимости значений точки Кюри (сплошная линия) и парамагнитной точки Кюри (пунктирная линия) от концентрации ионов титана.

График построен с помощью программы Wolfram Mathematica для всего ряда $0 \leq x \leq 1$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМАГНИТНОЙ И ФЕРРОМАГНИТНОЙ ТОЧЕК КЮРИ

При устремлении B к нулю теория случайных полей взаимодействия сводится к теории молекулярного поля, которая позволяет вычислять температуру разрушения ближнего порядка. В этом случае:

$$|A|_M = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -H_{013} \frac{m_1}{kT} & -H_{014} \frac{m_1}{kT} \\ 0 & 1 & -H_{023} \frac{m_2}{kT} & -H_{024} \frac{m_2}{kT} \\ -H_{031} \frac{m_3}{kT} & -H_{032} \frac{m_3}{kT} & 1 & 0 \\ -H_{041} \frac{m_4}{kT} & -H_{042} \frac{m_4}{kT} & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (9)$$

Соответствующая кривая, определяющая парамагнитную температуру Кюри, приведена на рис. 3. График построен с помощью программы Wolfram Mathematica для всего ряда $0 \leq x \leq 1$. Из расчетов видно, что переход от точки, где дальний порядок еще существует, к окончательному разрушению ближнего порядка происходит на увеличивающемся по мере уменьшения концентрации ионов титана интервале температур, причем в областях с концентрацией $0.8 < x < 0.9$ данный процесс происходит при температурах, соответствующих природным условиям (рис. 3) нахождения горных пород.

Из эксперимента известно, что распределение титана в титаномагнетитах часто бывает неравномерным [Krasa, 2005] (появляются области с повышенной концентрацией титана). В окрестностях таких областей с концентрацией титана $0.8 < x < 0.9$ возможно существование кластеров,

образующих так называемую “вязкостную фазу”, ответственную за длительное магнитное последствие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод случайных полей взаимодействия и метод молекулярного поля, как предельный случай, позволяют разделить точку Кюри и парамагнитную точку Кюри, установить интервал, на котором происходит постепенный переход от упорядоченной фазы, характеризующейся дальним магнитным порядком, к порядку ближнему и, в дальнейшем, к состоянию, в котором отсутствует порядок вовсе. Вычисленный интервал между точкой Кюри и парамагнитной точкой Кюри соответствует “вязкостной фазе” для концентраций ионов титана $0.8 < x < 0.9$ и температур $213 < T < 343$ К ($-60^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$), включающих интервал, соответствующий естественным условиям нахождения титаномагнетита в горных породах.

Таким образом, была выявлена возможная связь механизма магнитной вязкости с наличием кластеров в областях повышенной концентрации титана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №0657-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Батлер Р.Ф. Палеомагнетизм: от магнитных доменов до геологических террейнов / Батлер Р. Ф. СПб. 1998. 288 с.

Белоконь В.И., Кочегура В.В., Шолпо Л.Е. Методы палеомагнитных исследований горных пород. Изд-во: “Недра”. 1973. 248 с.

Белоконь В.И., Дьяченко О.И., Капитан В.Ю. О возможном применении метода случайных полей обменного взаимодействия в исследовании магнитных свойств горных пород // Физика Земли. 2015. № 5. С. 12–19.

Белоконь В.И., Дьяченко О.И., Кириченко П.В. Самообращение намагниченности титаномагнетита // Физика Земли. 2018. № 1. С. 128–133.

Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука. 1971. 532 с.

Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир. 1982. 592 с.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Электронное издание. СПб. 2005. 358 с.

Трухин В.И., Безаева Н.С. Самообращение намагниченности природных и синтезированных ферритмагнетиков // УФН. 2006. Т.176. Вып. 5. С. 507–535.

Belokon V.I., Nefedev K.V., Dyachenko O.I. Phase transitions in the binary alloys with annealed magnetic impurities // Applied Mechanics and Materials. 2013. P. 789–793.

Belokon V., Semkin S. Random field method in the theory of ferromagnetism of binary alloys // J. Experimental and Theoretical Physics. 1993. V. 104(5). P. 3784–3791.

Krasa D., Shcherbakov V., Kunzmann T., Petersen N. Self-reversal of remanent magnetization in basalts due to partially oxidized titanomagnetites // Geophys. J. Int. 2005. V. 162. P. 115–136.

Long- and Short-Range Magnetic Order in Titanomagnetite

V. I. Belokon^{a, *} and O. I. Dyachenko^{b, **}

^a*Department of Theoretical and Nuclear Physics, School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690950 Russia*

^b*Department of General and Experimental Physics, School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690950 Russia*

**e-mail: belokon.vi@dyfu.ru*

***e-mail: dyachenko.oi@dyfu.ru*

It is shown that the method of random exchange-interaction fields is capable of identifying the temperature interval where the short-range magnetic order is still present while the long-range order is already absent. On this interval, the state of the magnetic system is a set of the ferromagnetic clusters whose magnetic moment can vary with time and ensure magnetic viscosity. In the paper, the Curie point and paramagnetic Curie point are determined for a two-sublattice ferrimagnetic with the distribution of iron ions corresponding to titanomagnetite.

Keywords: titanomagnetite, Curie point, long-range magnetic order, short-range magnetic order, rock magnetism