

## ФЕРРОМАГНЕТИКИ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

*К. П. Белов*

Детальное изучение явлений в окрестности температуры магнитного превращения (точки Кюри) способствует выявлению условий, при которых происходит становление или исчезновение ферромагнитного и антиферромагнитного состояний в веществе. Это обстоятельство вызывает неизменный интерес к исследованию различных явлений в области точки Кюри: температурного хода самопроизвольной намагниченности, объемных, упругих, тепловых, электрических и других свойств ферромагнетиков и антиферромагнетиков. За последние годы накопился значительный опытный материал по изучению этих явлений в металлах, сплавах, ферритах, сульфидах и других ферромагнитных и антиферромагнитных веществах. В настоящей статье делается попытка систематизировать этот материал. В отличие от других работ, в которых для описания явлений вблизи точки Кюри использовался метод молекулярного поля Вейсса<sup>1</sup>, в данной статье применяется термодинамический метод, развитый советскими авторами<sup>2, 3, 4</sup>. Производится сопоставление явлений, наблюдаемых в окрестности точки Кюри в ферромагнетиках и антиферромагнетиках, с целью выявления особенностей тех и других.

### 1. ФЕРРОМАГНЕТИКИ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

Обзор результатов исследования разнообразных явлений в области точки Кюри в ферромагнитных металлах и сплавах по состоянию на 1938 г. был дан в свое время Герлахом<sup>5</sup>. Интерпретация опытных фактов в этом обзоре производится на основе известного метода молекулярного поля, который для области точки Кюри дает сугубо качественные и ориентировочные результаты. В настоящей статье мы не будем подробно касаться сущности метода молекулярного поля и его применения для объяснения явлений вблизи точки Кюри, так как эти вопросы уже достаточно подробно освещены в литературе<sup>6</sup>. Здесь мы сосредоточим внимание на экспериментальных фактах, полученных в последующие годы, и сущности термодинамического метода их описания. Применение этого метода вызвано стремлением дать более строгое и всеобъемлющее описание явлениям в области точки Кюри.

Термодинамическая теория ферромагнитного превращения была разработана Вонсовским<sup>3</sup> и Гинзбургом<sup>4</sup> на основе теории фазовых переходов II рода Ландау<sup>2</sup>. Согласно этой теории, термодинамический потенциал ферромагнитного кристалла вблизи точки Кюри может быть представлен в виде разложения в ряд по компонентам параметра упорядочения, роль которого здесь играет относительная

намагниченность  $j = \frac{\sigma}{\sigma_0}$  (где  $\sigma$  — удельная намагниченность,  $\sigma_0$  — удельная намагниченность абсолютного насыщения при  $0^\circ \text{ K}$ ). Учитывая члены четных степеней и кубическую симметрию кристалла и ограничиваясь членами не выше четвертой степени, термодинамический потенциал можно представить в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_1 j^2 + \frac{1}{2} \beta_1 j^4 + \beta_2 (j_x^2 j_y^2 + j_y^2 j_z^2 + j_z^2 j_x^2) + jH. \quad (1)$$

Здесь  $\Phi_0$  — потенциал при отсутствии самопроизвольной намагниченности (при  $T > \theta$ );  $jH$  — энергия внешнего магнитного поля, отнесенная к  $\sigma_0$ ;  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  — термодинамические коэффициенты, зависящие от температуры и давления.

Термодинамический потенциал ферромагнитного кристалла в общем случае должен содержать, помимо энергии магнитного поля, члены, выражающие изотропное обменное (электрическое) и анизотропное магнитное (меньшее по величине, чем обменное) взаимодействия в решетке<sup>2</sup>. Из выражения (1) вытекает, что члены с коэффициентами  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  являются «изотропными» и их можно приписать обменному взаимодействию, тогда как член с  $\beta_2$  соответствует магнитному анизотропному взаимодействию. Этот последний член по своему написанию совпадает с общепринятым выражением для энергии кристаллографической магнитной анизотропии<sup>6,10</sup>, при этом  $\beta_2$  здесь играет роль константы анизотропии. Однако непосредственно вблизи самой точки Кюри для ферромагнетиков как показывает опыт, роль анизотропной магнитной энергии мала. Поэтому в разложении термодинамического потенциала можно ограничиться лишь изотропными (обменными) членами:

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_1 j^2 + \frac{1}{2} \beta_1 j^4 + jH. \quad (2)$$

Дифференцируя  $\Phi$  по  $j$  и приравнявая результат нулю, найдем выражение для минимума  $\Phi$ , из которого затем легко находим уравнение

$$2\alpha_1 j + 2\beta_1 j^3 = H. \quad (3)$$

Это уравнение, впервые полученное Гинзбургом<sup>4</sup>, позволяет описать истинное намагничивание (парапроцесс) в ферромагнетиках вблизи точки Кюри.

Следует отметить, что в настоящее время нет теоретической ясности в вопросе о сходимости разложения (1) термодинамического потенциала, ибо до сих пор полностью не изучены свойства этого потенциала непосредственно вблизи точки фазового перехода II рода (см. примечание в книге<sup>2</sup>). Справедливость разложения (2) (и следовательно, уравнения (3)), однако, хорошо подтверждается результатами измерений магнитных свойств ферромагнетиков (см. об этом ниже).

### 1.1. Кривая истинного намагничивания

Для целей термодинамического описания истинного намагничивания (парапроцесса) вблизи точки Кюри уравнение (3) удобнее представить в виде

$$\alpha (\sigma_s + \sigma_i) + \beta (\sigma_s + \sigma_i)^3 = H, \quad (4)$$

где  $\alpha = \frac{2\alpha_1}{\sigma_0}$ ,  $\beta = \frac{2\beta_1}{\sigma_0^3}$ , а  $\sigma_i$  и  $\sigma_s$  — истинная и самопроизвольная намагниченности на грамм вещества.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость  $\frac{H}{\sigma}$  ( $\sigma^2$ ) (где  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$  — измеряемая на опыте намагниченность) для чистого никеля и сплава 15% Cu, 85% Ni по данным работы<sup>7</sup>. Видно, что опытные точки хорошо ложатся на прямые линии, т. е. уравнение (4) достаточно хорошо удовлетворяет опыту как в чистом никеле, так и в сплаве. Отклонения от прямой наблюдаются лишь в слабых полях, где еще имеют место процессы вращения и смещения, не учитываемые соотношением (4).

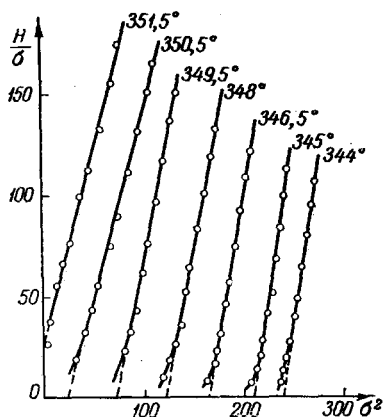


Рис. 1. Зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  для электролитического никеля<sup>7</sup>.

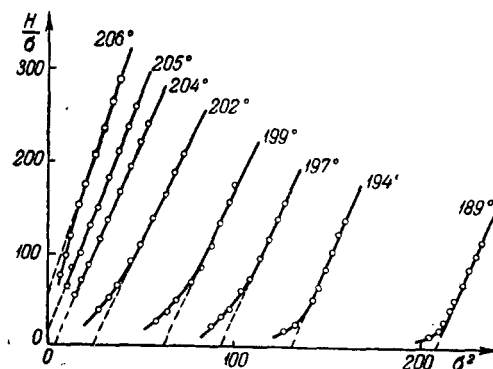


Рис. 2. Зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  для сплава 15% Cu, 85% Ni<sup>8</sup>.

Исследования показали, что уравнение (4) удовлетворительно описывает кривые намагничивания вблизи точки Кюри в разнообразных сплавах<sup>8</sup>. Непосредственно вблизи самой точки Кюри уравнение (4) должно особенно хорошо удовлетворять опыту, так как здесь разложение (2) дает наиболее точные результаты. Кроме того, здесь влияние процессов вращения и смещения должно быть наименьшим. Уравнение для кривой намагничивания в точке Кюри найдем, если в (4) подставим  $\sigma_s = 0$  и  $\alpha = 0$  (условие точки Кюри<sup>3, 4</sup>):

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{(2\beta_1)^3} \frac{1}{H^3}. \quad (5)$$

Это соотношение хорошо оправдывается на опыте не только для чистого никеля, но и для сплавов, что, впрочем, следует и из рис. 1 и 2.

Чрезвычайно важным для теории является определение температурной зависимости термодинамических коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ . Термодинамическая теория дает по этому вопросу неполные сведения<sup>3, 4</sup>, поэтому указанная зависимость должна быть установлена опытным путем. Из рис. 1 и 2 следует, что значения  $\alpha$  могут быть определены из отрезков на оси ординат, отсекаемых прямыми  $H/\sigma$  ( $\sigma^2$ ). Значения коэффициентов  $\beta$  могут быть найдены из измерений углов наклона указанных прямых к оси абсцисс. На рис. 3 и 4 даны кривые зависимости  $\alpha$  и  $\beta$  от температуры для некоторых материалов. Видно, что  $\alpha$  при  $T < \theta$  имеет отрицательное значение, при  $T = \theta$   $\alpha = 0$  и при  $T > \theta$   $\alpha$  становится положительным. Коэффициент  $\beta$  при всех температурах сохраняет положительный знак. Эти изменения знаков коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  с температурой находятся в соответствии с выводами термодинамической теории<sup>3, 4</sup>. Однако вид кривых  $\alpha(T)$  и  $\beta(T)$  для разных

материалов, как следует из рис. 3 и 4, носит различный характер; величины  $\alpha$  и  $\beta$  и вид их температурной зависимости определяются структурными особенностями ферромагнетиков. Непосредственно вблизи точки Кюри коэффициент  $\alpha$  для всех материалов в первом приближении линейно зависит от температуры:

$$\alpha = \alpha'_0 (T - \theta), \quad (6)$$

где  $\alpha'_0$  — коэффициент, определяющий наклон кривой  $\alpha(T)$  к температурной оси. Сложнее дело обстоит в случае коэффициента  $\beta$ : влияние

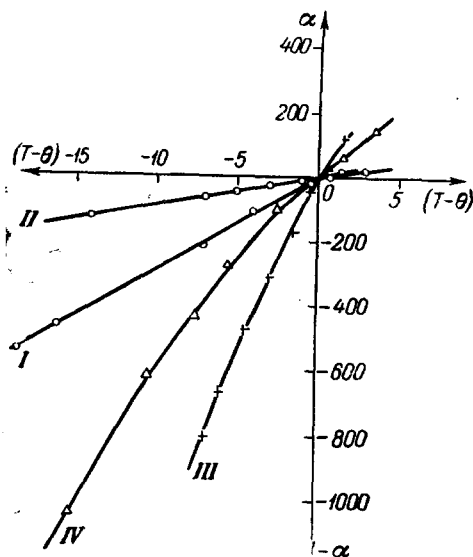


Рис. 3. Температурная зависимость термодинамического коэффициента  $\alpha$ :  
I—Fe; II—36% Ni, 64% Fe; III—Ni и  
IV—15% Cu, 85% Ni<sup>8</sup>.

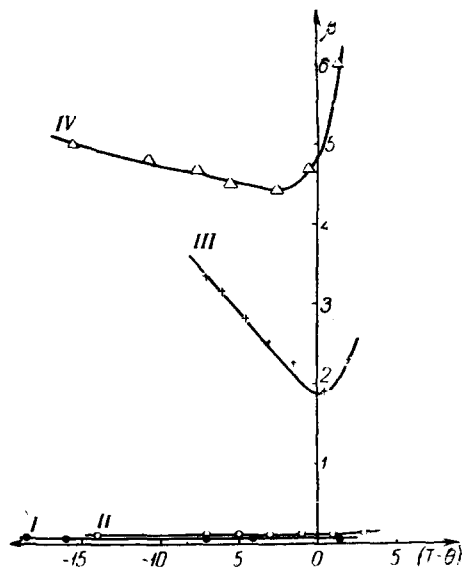


Рис. 4. Температурная зависимость термодинамического коэффициента  $\beta$ :  
I—Fe; II—36% Ni, 64% Fe; III—Ni;  
IV—15% Cu, 85% Ni<sup>8</sup>.

структурных факторов здесь настолько велико, что кривая  $\beta(T)$  даже непосредственно вблизи точки Кюри может носить самый разнообразный характер.

Отметим, что кубические уравнения типа (3) и (5) могут быть получены и из модельных представлений, путем разложения функции Вейсса или модифицированной ее формы, например функции Бриллюэна, в ряд по степеням параметра  $a = \left( \frac{\mu H}{kT} + \frac{\theta}{T} \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)$ . Если в этом разложении пренебречь малыми членами<sup>9,10</sup>, то можно написать соотношения, идентичные по своему виду уравнениям (3) и (5):

$$\frac{k}{\mu \sigma_0} (T - \theta) \sigma + \frac{1}{3} \left( \frac{k}{\mu} \frac{\theta^3}{\sigma_0^3} \frac{1}{T^2} \right) \sigma^3 = H, \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{3\mu}{k\theta} \right)^{\frac{1}{3}} H^{\frac{1}{3}}. \quad (8)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $\mu$  — магнитный момент. Сходство соотношений (7) и (8) с уравнениями (3) и (5) означает, что теория Вейсса не противоречит термодинамической теории ферромагнитного превращения. Однако для количественного описания результатов опытов фор-

мулы (7) и (8) непригодны, так как коэффициенты при  $\sigma$ ,  $\sigma^3$  и  $H^{1/3}$  не согласуются с опытными значениями. В таблице I приведены значения  $\sigma_0$ , вычисленные по формуле (8), и значения  $\sigma_0$ , найденные из низкотемпературных измерений.

Таблица I

Материал	$\theta^\circ \text{ K}$	$\sigma_0$ , вычисл. по форм. (8)	$\sigma_0$ из низкотем- пер. изме- рений	$\frac{1}{\frac{1}{\theta^3}}$
Ni	624	119,7	56,8	0,117
Fe	1036	432,0	222,0	0,1
15% Cu, 85% Ni	478	78,5	42,0	—
36% Ni, 64% Fe	565	292,0	184,4	0,12

Видно, что вычисленные значения  $\sigma_0$  во всех случаях намного превосходят опытные значения, что говорит о неприменимости теории Вейсса для количественного описания намагничивания вблизи точки Кюри.

Единственный полезный вывод, который можно сделать из микроскопической формулы (8), касается зависимости парапроцесса от величины отношения  $\sigma_0/\theta^{1/3}$ . Чем больше в данном ферромагнетике величина  $\sigma_0$  и меньше  $\theta$ , тем больше будет наклон кривой  $\sigma_i(H^{1/3})$  в точке Кюри, т. е. тем больше будет интенсивность парапроцесса. Физически это понятно: чем больше в данном ферромагнетике число магнитных спинов и чем меньше обменное взаимодействие между ними, тем больше эффект «возмущающего» действия магнитного поля на них вблизи точки Кюри. Следует, однако, отметить, что величина  $1/\theta^{1/3}$  мало меняется при переходе от одного материала к другому (в пределах  $0,1 \div 0,12$ ; см. табл. I), и, следовательно, интенсивность парапроцесса вблизи точки Кюри практически будет определяться только величиной  $\sigma_0$ . Но последний вывод вытекает и из формулы (5), т. е. пропорциональность парапроцесса величине  $\sigma_0$  вытекает из самых общих термодинамических соображений.

## 1.2. О парапроцессе в слабых полях

Принято считать, что явление парапроцесса характерно для сильных магнитных полей; парапроцесс в слабых полях в ферромагнетиках обычно не рассматривается. Между тем именно в слабых полях он протекает наиболее интенсивно.

Для выявления зависимости парапроцесса от поля найдем восприимчивость парапроцесса  $\chi_n = \frac{d\sigma_i}{dH}$ . Дифференцируя (4) по  $H$ , имеем

$$\chi_n = \frac{1}{\alpha + 3\beta(\sigma_s + \sigma_i)^2}. \quad (9)$$

Для начальной восприимчивости парапроцесса (при  $H \rightarrow 0$ ) из (9) после подстановки  $\sigma_i = 0$  и  $\sigma_s = -\frac{\alpha}{\beta}$  получаем

$$(\chi_n)_{H \rightarrow 0} = -\frac{1}{2\alpha}. \quad (10)$$

При приближении к точке Кюри, где  $\alpha \rightarrow 0$ , величина  $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}$ , согласно (10), должна неограниченно возрастать. На практике, однако,

поскольку  $\chi_n$  всегда измеряется в некотором конечном поле, восприимчивость следует формуле (9), которая дает конечное значение ее в точке Кюри. На рис. 5 даны результаты измерения температурной зависимости восприимчивости парапроцесса для сплава 20% Cu, 80% Ni. Видно, что вблизи точки Кюри  $\chi_n$  достигает максимума; с уменьшением поля  $\chi_n$  растет (так как  $\sigma_i$  уменьшается). Оба эти результата находятся в соответствии с формулой (9).

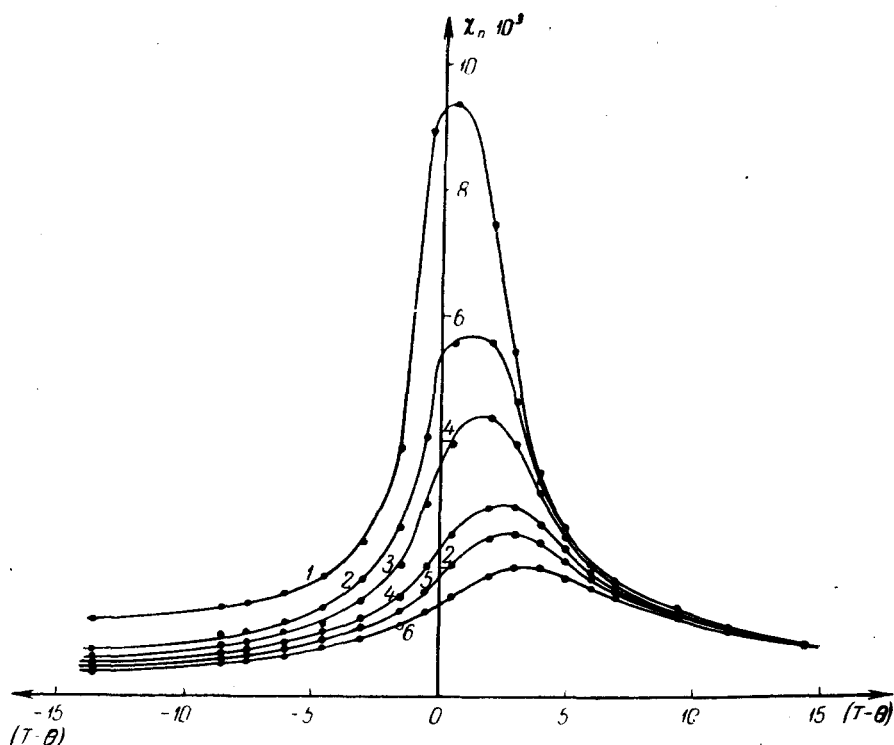


Рис. 5. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса для Ni при различных магнитных полях:

1—206, 2—413, 3—619, 4—1032, 5—1290 эрст. 8.

Подставляя в (10) соотношение (6), получаем для области температур  $T < \theta$

$$(\chi_n)_{H \rightarrow 0}^{T < \theta} = -\frac{1}{2\alpha'_\theta(T - \theta)}. \quad (11)$$

Для области  $T > \theta$ , пренебрегая в (4) кубическим членом и полагая  $\sigma_s = 0$ , после дифференцирования по  $H$  имеем

$$(\chi_n)_{H \rightarrow 0}^{T > \theta} = \frac{1}{\alpha'_\theta(T - \theta)}. \quad (12)$$

Поделив (12) на (11), получим так называемое правило «двойки»<sup>4</sup>:

$$\frac{(\chi_n)_{H \rightarrow 0}^{T > \theta}}{(\chi_n)_{H \rightarrow 0}^{T < \theta}} = -2. \quad (13)$$

Согласно этому правилу, начальная восприимчивость парапроцесса вблизи, но выше точки Кюри должна быть в два раза больше, чем

начальная восприимчивость, соответствующая температурам ниже точки Кюри (при этом максимум кривой начальной восприимчивости  $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}(T)$  лежит в точке Кюри). Следует, однако, указать, что опытная проверка этого правила не может быть осуществлена в чистом виде из-за влияния процессов смещения и вращения.

### 1.3. Температурный ход самопроизвольной намагниченности

Определение самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри путем линейной экстраполяции кривых истинного намагничивания к нулевому полю, как это часто делается при низких температурах, невозможно, так как здесь кривая  $\sigma(H)$  нелинейна. В настоящее время существуют следующие способы определения температурного хода самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри.

1. По методу «линий равной намагниченности», предложенному Вейссом и Форрером<sup>11</sup>. Он состоит в том, что результаты измерений истинной намагниченности при различных температурах строят в виде графиков  $H(T)_{\sigma=\text{const}}$ . В области парапроцесса эти кривые представляют прямые линии. Производя экстраполяцию их к  $H=0$ , находят температуру, при которой  $\sigma=\text{const}$  численно равна  $\sigma_s$ . Этот метод, однако, до сих пор не имеет строгого теоретического обоснования.

2. Метод «магнитокалорического эффекта»<sup>11</sup> состоит в экстраполяции кривых  $\Delta T(\sigma^2)$ , которые в области парапроцесса являются прямыми линиями, к значениям  $\Delta T=0$ , или, иными словами, к  $H=0$ ; прямые на оси абсцисс отсекают отрезки  $\sigma^2=\sigma_s^2$ . Этот метод имеет строгое термодинамическое обоснование (см., например, <sup>6</sup>). Аналогичным способом можно определить величину  $\sigma_s$ , используя данные измерений магнитострикции парапроцесса<sup>12</sup> или гальваномагнитного эффекта<sup>13,14</sup>, если при этом указанные эффекты за счет процессов смещения и вращения достаточно малы, что обычно имеет место как раз вблизи точки Кюри. На опыте было установлено, что способы 1 и 2 дают приблизительно одинаковые результаты.

3. Пользуясь уравнением (4), можно предложить третий способ определения температурного хода  $\sigma_s$  вблизи точки Кюри<sup>7</sup>. В самом деле, из (4) при  $H=0$  и  $\sigma_i=0$  имеем

$$\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (14)$$

Подставляя сюда экспериментальные значения  $\alpha$  и  $\beta$ , можно вычислить температурный ход  $\sigma_s$  вблизи точки Кюри. Этот способ определения  $\sigma_s(T)$  мы будем в дальнейшем называть методом термодинамических коэффициентов.

На рис. 6 дана температурная зависимость самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри для никель-кремниевый сплав с 3% Si, определенная тремя различными способами: по методу линий равной намагниченности, по методу гальваномагнитного эффекта и по методу термодинамических коэффициентов<sup>14</sup>. В некотором удалении от точки Кюри все три метода дают одинаковые результаты. Однако при приближении к точке Кюри кривые расходятся. Кривая, определенная по методу термодинамических коэффициентов, идет круто вниз, обрываясь на температурной оси. Кривые, определенные по двум другим методам, к оси температур приближаются постепенно, образуя так называемые «хвосты» самопроизвольной намагниченности. Эти «хвосты» возникают за счет «остатков» самопроизвольной намагниченности выше

температуры Кюри. Метод термодинамических коэффициентов в силу свойств уравнения (4) не дает возможности определять эти «остатки», так как, согласно термодинамической теории ферромагнитного превра-

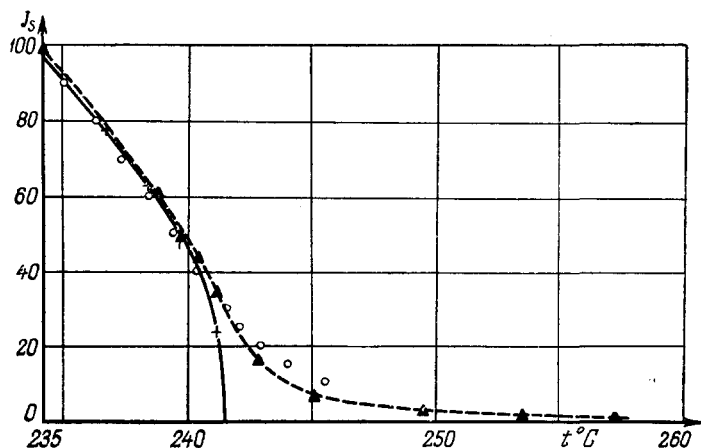


Рис. 6. Температурный ход самопроизвольной намагниченности в сплаве никеля с 3% Si, определенный тремя различными способами:

×××—по методу термодинамических коэффициентов, ▲▲▲—из кривых гальваномагнитного эффекта, ○○○—по методу линий равной намагниченности 14.

щения, в области выше точки Кюри  $\sigma_s = 0$ . Применение метода термодинамических коэффициентов для определения  $\sigma_s(T)$  тем не менее представляет интерес по следующей причине. Сопоставление кривых

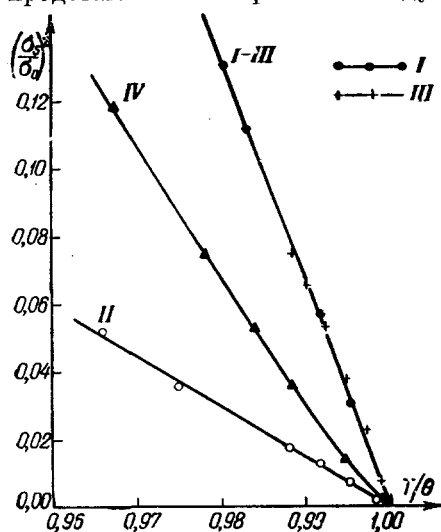


Рис. 7. Зависимость  $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$  от  $T/\theta$  где  
вблизи точки Кюри:  
I—Fe; II—36% Ni, 64% Fe; III—Ni;  
IV—15% Cu, 85% Ni<sup>8</sup>.

$\sigma_s(T)$ , определяемых по методу термодинамических коэффициентов и каким-нибудь из методов 1 и 2, позволяет правильно отделять «остатки» самопроизвольной намагниченности от основной кривой  $\sigma_s(T)$ . Благодаря этому представляется возможным строить кривые зависимости  $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$  от  $T/\theta$ , которые, согласно термодинамической теории ферромагнитного превращения<sup>3</sup> (и модельным теориям<sup>6</sup>), должны носить линейный характер. В самом деле, подставляя соотношение (6) в (14) и поделив правую и левую части на  $\sigma_0^2$ , имеем:

$$\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2 = \xi \left(1 - \frac{T}{\theta}\right) \quad (15)$$

$$\xi = \frac{\alpha'_0 \theta}{\sigma_0^2 \beta}.$$

Анализ подобного рода зависимости дает возможность сравнивать температурный ход  $\sigma_s$  в различных материалах и определять влияние на него структурных факторов (см. об этом ниже). На рис. 7 дана



зависимость  $\frac{\sigma_s^2}{\sigma_0^2}(T/\theta)$  для некоторых ферромагнитных материалов (хорошо отожженных), определенная методом термодинамических коэффициентов<sup>8</sup>. Видно, что зависимость (15) хорошо оправдывается на опыте.

#### 1. 4. Определение температуры Кюри

Благодаря наличию «хвостов» самопроизвольной намагниченности и влиянию парапроцесса, возможны значительные расхождения в значениях точки Кюри, определяемых различными способами (особенно в сплавах). В работе<sup>14</sup> было проанализировано четыре различных способа определения точки Кюри: 1) по максимуму температурного коэффициента сопротивления  $\left(\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}\right)_{\max}$ , 2) по максимуму обусловленного парапроцессом отрицательного гальваномагнитного эффекта  $\left(-\frac{\Delta R}{R}\right)_{\max}$  3) по исчезновению самопроизвольной намагниченности, определенной по методу термодинамических коэффициентов (или, что то же, по обращению в нуль коэффициента  $\alpha$ ), и 4) по обращению в нуль начальной проницаемости. Результаты таких определений даны в таблице II. Ошибка в определении температуры составляла  $\pm 0,3^\circ$ . Магнитные и электрические характеристики измерялись на одном и том же образце при одних и тех же температурных условиях и практически одновременно. Из таблицы видно, что у всех материалов максимум  $\left(\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}\right)_{\max}$  лежит при более низкой температуре, чем максимум  $\left(-\frac{\Delta R}{R}\right)_{\max}$ , а последний ниже, чем точка на температурной оси, в которой обращаются в нуль  $\sigma_s$  или  $\alpha$ . Имеется некоторое несоответствие между точками Кюри, определенными по начальной проницаемости и другими методами. Это объясняется тем, что измерения температуры Кюри по начальной проницаемости, в силу влияния побочных факторов, являются менее точными, чем измерения тремя первыми методами.

Таблица II

Материал	По максимуму температурного коэфф. сопротивления $\left(\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}\right)_{\max}$	По максимуму отрицательного гальваномагнитного эффекта $\left(-\frac{\Delta R}{R}\right)_{\max}$	По методу термодинамических коэффициентов $\alpha = 0$	По начальной проницаемости	Разность $\theta_{\alpha=0} - \theta_{\left(\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}\right)_{\max}}$
Никель	346,5	347,7	348,2	347,8	1,7
Ni+3,1% Si	237,3	240,5	241,5	243,3	4,2
Ni+4,9% Si	155,2	158,5	160,5	160,7	5,3
Ni+4,9% Si после отжига	155,2	157,5	158,5	—	3,3
Ni+2,5% Mn	310,2	311,8	313	315	2,8
Ni+20% Mn	87,1	92,5	94,7	97	7,6
38% Ni, 62% Fe	293,8	296	303,5	299,8	9,7

Из таблицы II видно, что в ряду никелевых сплавов различие значений точки Кюри, определяемых различными методами, растет с увеличением концентрации примесного элемента. Отметим, что увеличение концентрации другого элемента в никелевом сплаве увеличивает

«хвост» самопроизвольной намагниченности. Таким образом, чем больше размытость магнитного превращения, тем больше разница между определяемыми различными методами значениями точки Кюри. Для того чтобы установить, какой из методов позволяет наиболее правильно определять температуру Кюри, необходимо оценить величину самопроизвольной намагниченности в температурных точках, соответствующих различным определениям температуры Кюри. На рис. 8 и 9 даны температурные

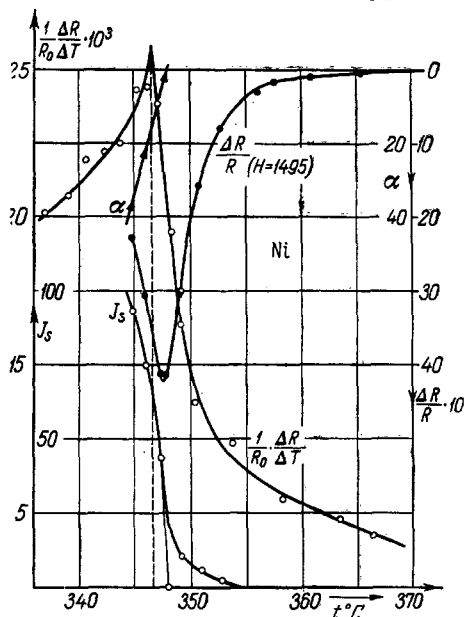


Рис. 8. К определению температуры Кюри в никеле:  $J_s$  — температурный ход самопроизвольной намагниченности (определенный по методу термодинамических коэффициентов и гальваномагнитному эффекту);  $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$  — температурный коэффициент электросопротивления;  $\frac{\Delta R}{R}$  — гальваномагнитный эффект (обусловленный парапроцессом) и  $\alpha$  — термодинамический коэффициент<sup>14</sup>.

зависимости самопроизвольной намагниченности, определенные по методу термодинамических коэффициентов (см. пунктир) и по методу гальваномагнитного эффекта, а также величины  $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ ,  $-\frac{\Delta R}{R}$  и  $\alpha$  для сплава никеля с 3,1% Si и 38% Ni; 62% Fe. Видно, что максимум  $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$  (или точка излома в случае сплава 38% Ni) лежит в той области температур, где еще имеется значительная по величине самопроизвольная намагниченность. То же самое можно сказать в отношении положения максимума отрицательного гальваномагнитного эффекта, хотя он и лежит при более высокой температуре. Обе эти точки находятся в той области температур, где кривая  $\sigma_s(T)$  падает еще круто вниз. Из этого следует, что нет никаких оснований считать положения максимумов аномалий «немагнитных» свойств за истинную точку Кюри, как это часто принимается в литературе<sup>5</sup>. Наиболее правильным способом определения точки Кюри является метод термодинамических коэффициентов (нахождение температуры, при ко-

торой  $\alpha \rightarrow 0$ ). При этой температуре подавляющая часть объема образца находится в парамагнитном состоянии; в ферромагнитном состоянии находятся лишь небольшие его участки — «остатки» самопроизвольной намагниченности. Эта температура всегда лежит выше температуры максимумов аномалий «немагнитных» свойств. Следует отметить, что обе эти точки совпадают только в идеальном случае, когда ферромагнитное превращение «не размыто». Отметим также, что в неоднородных материалах, где это «размытие» велико, мы, в сущности говоря, по методу термодинамических коэффициентов находим на оси температур точку, которая является некоторой усредненной температурой Кюри для этого материала. Определение температуры Кюри по температурному ходу начальной проницаемости, вследствие влияния парапроцесса, которое может быть значительным и в слабых полях, и наличия «хвостов» самопроизвольной намагниченности (особенно в сплавах), не является точным методом.

В литературе имеются попытки определять температуру Кюри по температурной зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивной силы ( $I_r$  и  $H_c$ ). Этот способ, однако, в принципиальном отношении не является приемлемым, так как  $I_r$  и  $H_c$  в ферромагнетиках могут иметь конечное значение и выше точки Кюри, где существуют «остатки»

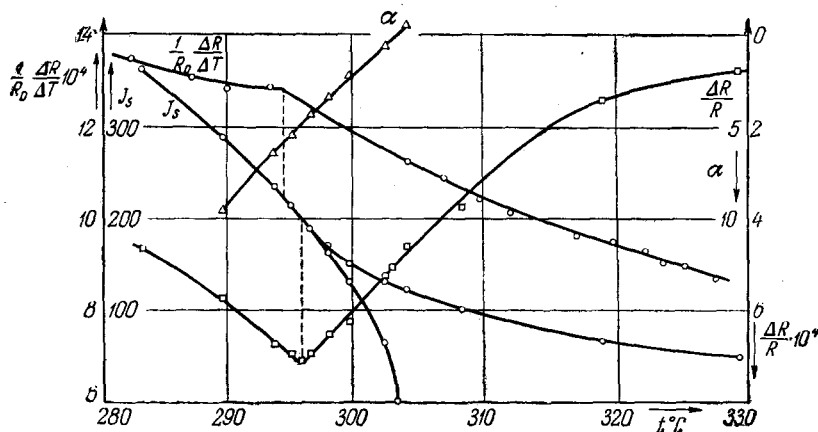


Рис. 9. То же, что и на рис. 8, для сплава 38% Ni, 62% Fe<sup>14</sup>.

самопроизвольной намагниченности. Действительно, Форрер<sup>15</sup> установил в своих опытах, что коэрцитивная сила обращается в нуль только далеко за ферромагнитной точкой Кюри.

#### 1. 5. Влияние структурных изменений в сплавах на температурный ход самопроизвольной намагниченности

В последнее время в ряде работ<sup>16, 17, 18, 19</sup> обсуждалось влияние вызванных термообработкой структурных изменений в сплавах на температурный ход самопроизвольной намагниченности. В этих работах показано, что общий вид кривых  $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}(T/\theta)$  несколько изменяется в результате термообработки сплавов. Однако особенно сильного влияния структурных изменений в сплавах на ход кривой самопроизвольной намагниченности следует ожидать вблизи точки Кюри, ибо здесь  $\sigma_s$  особенно чувствительна ко всякого рода влияниям, в частности к влиянию структурных факторов. Последнее может быть учтено количественно с помощью коэффициента  $\xi$  в формуле (15), или, что в сущности то же, с помощью термодинамических коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ .

На рис. 10 приведены кривые зависимости  $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$  от  $T/\theta$  для серии медно-никелевых сплавов. Видно, что кривые для чистого Ni и сплавов с малым содержанием меди имеют в соответствии с (15) линейный ход, тогда как для сплавов с большим содержанием Cu кривые не подчиняются соотношению (15). Причина этого состоит в следующем. Медно-никелевые сплавы подвержены явлению ликвидации; при выплавке в них возникает неоднородное распределение атомов меди по объему образца, в результате чего в нем имеют место флуктуации обменного взаимодействия. Это приводит в свою очередь к тому, что сплав будет иметь не одну, а целый набор несколько отличающихся друг от друга точек

Кюри и ферромагнитное превращение будет сильно размытым (особенно в сплавах с большим содержанием Cu). Длительный отжиг сплавов должен приводить к диффузии атомов меди и, следовательно, к выравниванию концентрации меди по объему образца. На рис. 11 даны кривые

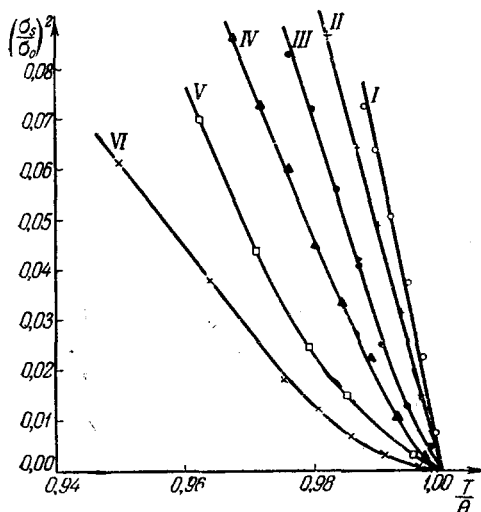


Рис. 10. Зависимость квадрата самопроизвольной намагниченности от температуры (в приведенных координатах) вблизи температуры Кюри для сплавов Ni—Cu: I—0% Cu, II—5% Cu, III—8% Cu, IV—15% Cu, V—20% Cu, VI—25% Cu<sup>20</sup>.

участков с упорядоченным и неупорядоченным распределением атомов.

Неоднородности в сплаве сильно сказываются и на длине «хвостов» самопроизвольной намагниченности (см. рис. 12). В чистых металлах «хвост» всегда короче, чем в сплавах. С увеличением продолжительности отжига длина «хвоста» в сплаве укорачивается. Аналогичное укорочение «хвостов» под влиянием отжига наблюдалось и на кривых начальной проницаемости и электросопротивления<sup>21</sup>, а также магнитострикции<sup>22</sup>, снятых для сплавов Ni—Cu вблизи точки Кюри. Наоборот, в сплаве Ni—Mn с содержанием 21% ат. Mn длина хвоста увеличивается с отжигом (рис. 13), так как материал делается более неоднородным («сосуществование участков с упорядоченной и неупорядоченной фазами»).

Благодаря неоднородностям концентрации в сплавах, неравномерному распределению примесей, дефектам решетки и пр. в реальных ферромагнитных материалах всегда имеются «хвосты» самопроизвольной

$\frac{\sigma_s^2}{\sigma_0^2}(T/\theta)$ , снятые с тех же сплавов после длительного отжига. Видно, что нелинейность на кривых исчезает для всех сплавов, за исключением сплава с 25% Cu, для которого, вероятно, требуется более продолжительный отжиг, чтобы устранить ликвацию. Кроме того, с отжигом возрастает наклон прямых, что следует из сравнения рис. 10 и 11. Аналогичное влияние неоднородности сплавов на ход кривой  $\frac{\sigma_s^2}{\sigma_0^2}(T/\theta)$  имеет место и в других сплавах<sup>20</sup>. Очень сильное влияние на ход кривых  $\frac{\sigma_s^2}{\sigma_0^2}(T/\theta)$  вблизи точки Кюри оказывают процессы атомного упорядочения<sup>20</sup>, при которых также возникают флуктуации обменного взаимодействия по объему образца в результате возникновения

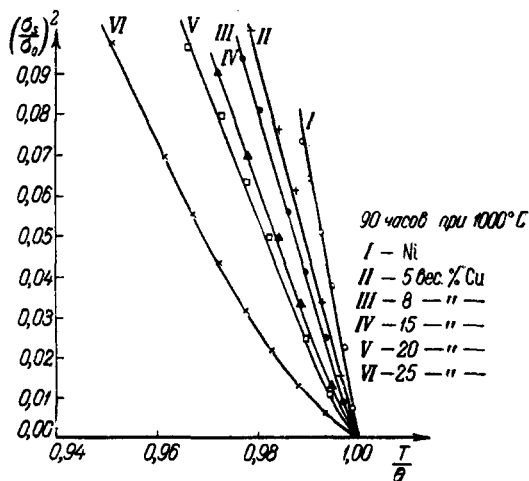


Рис. 11. То же, что на рис. 10, после отжига 90 часов при 1000°С<sup>20</sup>.

намагниченности (даже в монокристаллах<sup>23</sup>). Сравнение для различных материалов коэффициентов  $\xi$ , определяющих «крутизну» подхода кривых самопроизвольной намагниченности к точке Кюри, возможно только для хорошо отожженных образцов, в которых флуктуации обменного взаимодействия сведены к минимуму. В таблице III (см. стр. 220) приведены

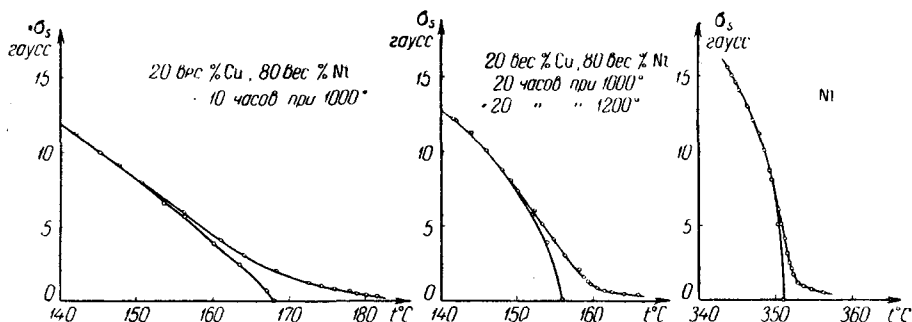


Рис. 12. «Хвосты» самопроизвольной намагниченности в сплаве 20% Cu, 80% Ni и в Ni<sup>20</sup>.

значения  $\xi$  для некоторых ферромагнитных материалов. Вонсовский и Власов<sup>24</sup>, исходя из теории  $s-d$ -обменного взаимодействия, сделали попытку вскрыть физический смысл коэффициента  $\xi$ . Согласно их расчетам,

$$\xi = 3 \left( \frac{\theta}{\theta_{dd}} \right)^2, \quad (16)$$

где  $\theta$  — температура Кюри с учетом того, что  $s-d$ -обменное взаимодействие влияет на температуру ферромагнитного превращения, а  $\theta_{dd}$  — температура Кюри в предположении, что температура превращения обуславливается только обменным взаимодействием  $d$ -электронов. Из теории вытекает, что  $\theta/\theta_{dd} > 1$ , что означает  $\xi > 3$ . Этот вывод теории подтверждается данными для ряда ферромагнетиков (см. табл. III), за исключением инварного сплава (36% Ni, 64% Fe), для которого  $\xi$  имеет аномальное значение. Заметим, что с увеличением концентрации Cu в сплавах Ni — Cu величина  $\xi$  уменьшается, тогда как, согласно модельной теории,  $\xi$  есть величина постоянная, численно равная 3 (см. например, <sup>6</sup>). С точки зрения теории Вонсовского и Власова, этот факт необходимо объяснить тем, что с увеличением концентрации меди в сплаве изменяется соотношение между  $s-d$ - и  $d-d$ -обменными взаимодействиями.

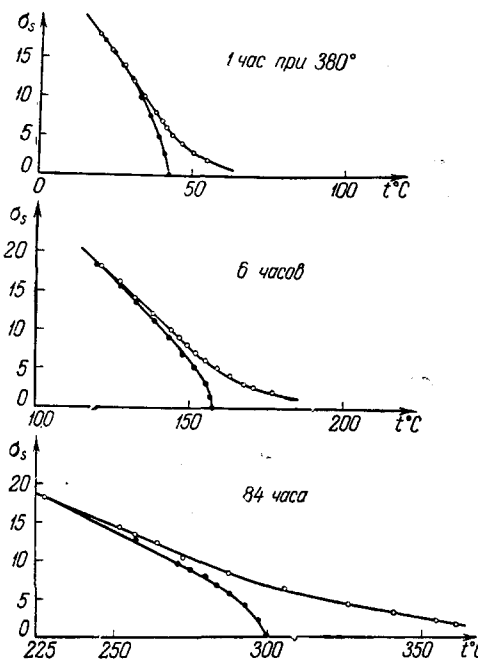


Рис. 13. «Хвосты» самопроизвольной намагниченности в сплаве 21 ат% Mn, 79 ат% Ni в зависимости от продолжительности отжига<sup>20</sup>.

В заключение этого параграфа остановимся на вопросе о роли флуктуации дальнего магнитного порядка, или, что то же, влияния ближнего магнитного порядка в области выше точки Кюри, теория которого была

Таблица III

Материал	$\bar{z}$
Ni . . . . .	6,75
Fe . . . . .	6,75
Сплавы, 95,4% Ni, 4,6% Cu	5,34
92,6% Ni 7,4% Cu . . . . .	4,69
86% Ni, 14% Cu . . . . .	3,76
81,2% Ni, 18,8% Cu . . . . .	3,44
36% Ni, 64% Fe . . . . .	1,44

разработана Вонсовским<sup>36</sup>. Благодаря тепловому движению при наличии обменного взаимодействия в ферромагнетиках даже выше точки Кюри возможно возникновение в отдельных малых объемах групп однонаправленных спинов (по Вонсовскому — «рои» спинов), которые, однако, тут же исчезают, с тем чтобы возникнуть в других объемах образца. В результате мы получаем своеобразное «мерцание» самопроизвольной намагниченности. Ясно, что за счет этого повидимому не могут возникнуть «хвосты» самопроизвольной намагниченности. Действительно, недавние измерения Смиса<sup>25</sup> на монокристалле синтетического магнетита (у которого «хвост» за счет неоднородности концентрации и дефектов решетки был мал) показали, что здесь обнаруживается чрезвычайно резкий спад самопроизвольной намагниченности.

Переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное происходит в интервале  $0,1^\circ \text{C}$ , и, следовательно, «хвоста» здесь совсем почти нет. Этот результат позволяет сделать заключение о том, что флуктуация дальнего магнитного порядка (или, что то же, ближнего порядка), повидимому, не оказывает влияния на ход самопроизвольной намагниченности.

#### 1. 6. Влияние упругих напряжений на намагничивание в области парапроцесса

В настоящее время достоверно известно, что упругие деформации, как всесторонние<sup>26</sup>, так и односторонние<sup>27</sup>, влияют на намагничивание в области парапроцесса, или, что то же, на намагниченность насыщения. Эти эффекты особенно велики вблизи точки Кюри. Микроскопическая природа их состоит в том, что изменения межатомных расстояний, происходящие при упругих деформациях, вызывают изменение обменного взаимодействия, что в свою очередь приводит к изменению намагниченности насыщения. Влияние упругих деформаций на намагничивание вблизи точки Кюри может быть описано термодинамической теорией фазовых переходов II рода.

Вблизи температуры фазового перехода II рода, как показал Гинзбург<sup>28</sup>, термодинамический потенциал может быть представлен в виде разложения в ряд по степеням параметра упорядочения и составляющим тензора деформации или упругих напряжений. В таком виде он был использован для описания пьезоэлектрических явлений в сегнетоэлектриках<sup>29</sup>. Аналогичного вида потенциал можно написать для ферромагнетиков. В отличие от сегнетоэлектриков, у которых при переходе через точку Кюри сильно меняется конфигурация решетки<sup>30</sup>, в ферромагнетиках

она меняется весьма незначительно; можно сказать, что вблизи точки Кюри происходит только изменение объема решетки (влияние магнитно-анизотропных членов мало). Следовательно, в случае ферромагнетиков при разложении термодинамического потенциала можно ограничиться в первом приближении «изотропными» членами, т. е. вести разложение по объемной деформации, или, что то же, по упругому напряжению  $P$  (всестороннему или одностороннему), вызывающему эту объемную деформацию<sup>31</sup>:

$$\Phi = \Phi_0 + aj^2 + bj^4 + cP + gP^2 + ej^2P + jH. \quad (17)$$

Здесь  $ej^2P$  выражает «обменно-упругую» энергию, ибо напряжения  $P$  вызывают изменение обменного взаимодействия в решетке; величина  $e$  — магнитострикционная постоянная (имеется в виду объемная магнитострикция парапроцесса);  $gP^2$  — энергия упругой деформации;  $g$  и  $c$  — упругие константы. Из условия минимума энергии  $\frac{\partial \Phi}{\partial j} = 0$  получим:

$$(a + \gamma P)(\sigma_s + \sigma_i) + \beta(\sigma_s + \sigma_i)^3 = H, \quad (18)$$

где  $\alpha = \frac{2a}{\sigma_0}$ ,  $\beta = \frac{4b}{\sigma_0^3}$  и  $\gamma = \frac{2e}{\sigma_0}$ .

Это соотношение представляет собой уравнение кривой истинного намагничивания (парапроцесса) вблизи температуры Кюри с учетом упругих напряжений. Если соотношение представить в виде

$$(a + \gamma P) + \beta \sigma^2 = \frac{H}{\sigma},$$

где  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$ , и на основе опытных данных строить прямые  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$ , то легко видеть, что действие упругих напряжений  $P$  будет выражаться в том, что указанные прямые будут смещаться параллельно самим себе вправо или влево в зависимости от вида упругого напряжения (сжатие или растяжение) и знака магнитострикционной постоянной  $e$  (или  $\gamma$ ). На рис. 14 приведены такие кривые для сплава 32% Ni, 68% Fe; крестиками обозначены величины, снятые при наличии упругого растяжения, а кружочками — при отсутствии такового. Видно, что опыт находится в согласии с выводами теории.

Нетрудно заметить, что изменения, вносимые упругими напряжениями  $P$  в кривые  $H/\sigma(\sigma^2)$ , сводятся к изменению величины самопроизвольной намагниченности  $\sigma_s$  (на рис. 14 изменение  $\sigma_s$  равно отрезку между соответствующими прямыми). Это же следует и из уравнения (18). В самом деле, если при отсутствии упругих напряжений величина самопроизвольной намагниченности равна  $\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ , то при наличии таковых она равна

$$(\sigma_s^2)_{P \neq 0} = -\frac{\alpha + \gamma P}{\beta}. \quad (19)$$

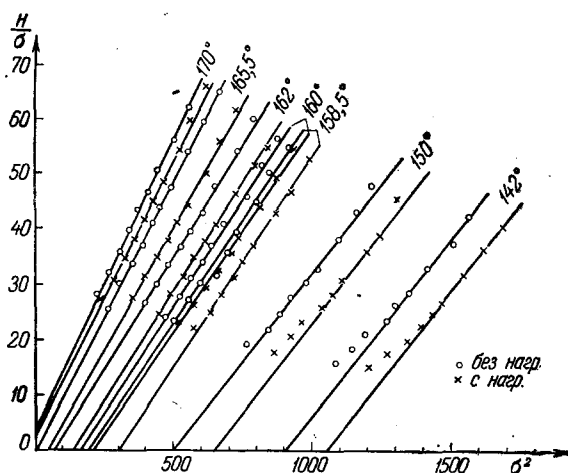


Рис. 14. Зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  для сплава 32% Ni, 68% Fe; ○ — без нагрузки, × — одностороннее растяжение<sup>31</sup>.

Вычитая из (19) выражение (18), находим, что при действии напряжений возникает изменение самопроизвольной намагниченности ( $\Delta\sigma_s$ -эффект<sup>32</sup>), равное

$$\Delta\sigma_s = (\sigma_s)_{P \neq 0} - (\sigma_s)_{P=0} = - \frac{\gamma P}{\beta [(\sigma_s)_{P \neq 0} + (\sigma_s)_{P=0}]}. \quad (20)$$

Видно, что  $\Delta\sigma_s$ -эффект линейно зависит от  $P$ , что также согласуется с опытными фактами<sup>32</sup>.

### 1. 7. Магнитострикция

Термодинамическая теория фазовых переходов II рода дает возможность установить общие и строгие соотношения для зависимости магнитострикции парапроцесса вблизи точки Кюри от намагниченности магнитного поля и упругих напряжений. Дифференцируя (17) по  $P$ , (в нашем случае положительный знак  $P$  соответствует всестороннему растяжению), получим объемную магнитострикцию  $\omega = \frac{\partial \Phi}{\partial P}$ :

$$\omega = c + 2gP + \frac{\gamma}{2} (\sigma_s + \sigma_i)^2. \quad (21)$$

Здесь  $c$  — аддитивная постоянная, которая при дальнейшем рассмотрении может быть опущена. Для линейной магнитострикции парапроцесса ( $\lambda = \frac{1}{3}\omega$ ) при  $P=0$  получаем:

$$\lambda = \frac{\gamma}{6} (\sigma_s + \sigma_i)^2 = \frac{\gamma}{6} \sigma^2, \quad (22)$$

где  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$  — измеряемая на опыте намагниченность. Аналогичную зависимость можно вывести из теории Вейсса — Гайзенберга, если в ней

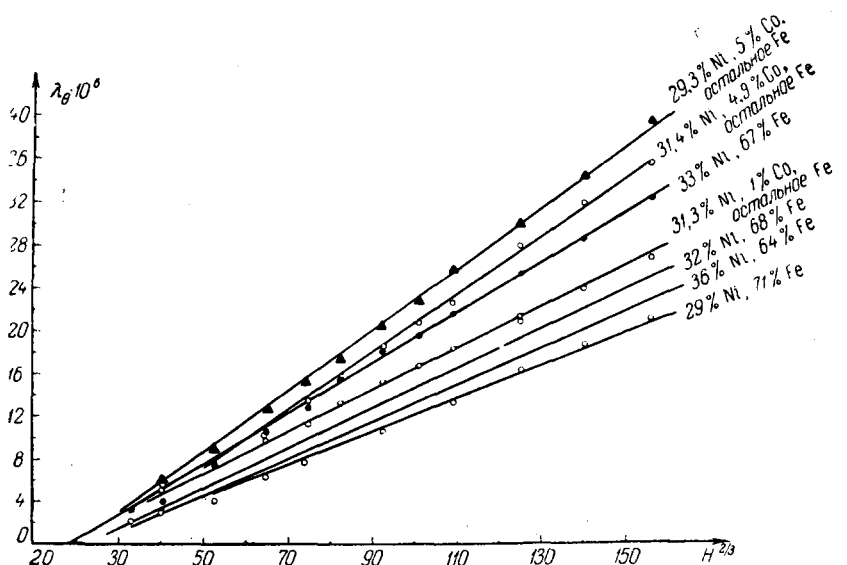


Рис. 15. Зависимость магнитострикции  $\lambda_\theta$  (вблизи точки Кюри) от  $H^{2/3}$ .

ввести в рассмотрение зависимость постоянной молекулярного поля  $N$  от объема<sup>6</sup>. Следует, однако, указать на методическую неправильность такого вывода. Зависимость  $N$  от объема не вытекает из самой теории Вейсса — Гайзенберга, и рассмотрение ее является искусственным приемом.



Формула же (22) является результатом строгого общего термодинамического вывода<sup>31</sup>.

Зависимость  $\lambda$  от  $H$  может быть найдена из соотношения (4) и соотношения (24). Непосредственно вблизи точки Кюри имеем

$$(\lambda)_{T=0} = \frac{2}{3} gP + \frac{\sigma_0^2 \gamma}{6(4b)^{2/3}} H^{2/3}. \quad (23)$$

Зависимость  $\lambda_0$  от  $H^{2/3}$  подтверждается на опыте (рис. 15<sup>33</sup>), так же как и зависимость (22) (см. рис. 17). Что касается влияния  $P$  на  $\lambda$ , то из (23) следует, что при наличии упругих напряжений прямая  $\lambda_0(H^{2/3})$  смещается параллельно самой себе на отрезок  $2/3 gP$ . Экспериментально это явление еще не было наблюждено.

### 1.8. Определение самопроизвольной деформации решетки при ферромагнитном превращении

При охлаждении ферромагнетика ниже точки Кюри в нем, одновременно с самопроизвольной намагниченностью, возникает самопроизвольная деформация решетки. Эта деформация в общем случае возникает как за счет обменной<sup>34</sup>, так и магнитной энергии<sup>10, 6</sup>. Первая в кубических кристаллах изотропна, поэтому самопроизвольная деформация за счет ее выражается в изменении объема решетки. Наоборот, вторая анизотропна, и может в общем случае вызвать изменение конфигурации решетки. Как мы уже отмечали, в ферромагнетиках непосредственно вблизи точки Кюри магнитно-анизотропная энергия играет малую роль, поэтому в них самопроизвольная деформация решетки в основном носит объемный характер. Изучение самопроизвольной объемной деформации решетки представляет интерес, так как в этом явлении непосредственно проявляется связь между обменной энергией и межатомными расстояниями. Эта деформация может быть определена из данных измерений магнитострикции парапроцесса следующим способом<sup>12, 33</sup>. Представим зависимость (22) графически. При отсутствии самопроизвольной намагниченности в веществе нет и самопроизвольной деформации (при  $H=0$ ), пусть это состояние соответствует на рис. 16 точке  $O$ . При появлении самопроизвольной намагниченности (например, при охлаждении ниже температуры Кюри) возникает деформация решетки, которая, согласно (22), равна

$$\lambda_s = \frac{1}{6} \gamma \sigma_s^2. \quad (24)$$

Этому состоянию соответствует точка  $O'$ . Если, далее, приложить магнитное поле, то возникнет истинная намагниченность  $\sigma_i$  и сопутствующая ей магнитострикция  $\lambda_i$ , которая добавляется к самопроизвольной деформации решетки  $\lambda_s$  по мере увеличения  $\sigma_i$ .

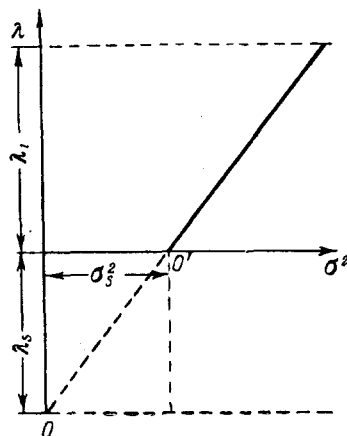


Рис. 16. К объяснению способа определения самопроизвольной деформации решетки при ферромагнитном превращении.

На практике мы не можем непосредственно измерить  $\lambda_s$ : она существует в ферромагнетике в скрытом виде. При наложении поля мы наблюдаем только  $\lambda_i$ . Это соответствует тому, что на рис. 16 начало координат переносится в точку  $O'$ . Из рисунка 16 вытекает, что если измерить магнитострикцию  $\lambda_i$  в функции квадрата намагниченности, то с помощью экстраполяции прямой  $\lambda_i(\sigma_i^2)$  к осям координат мы сможем определить не только самопроизвольную намагниченность,

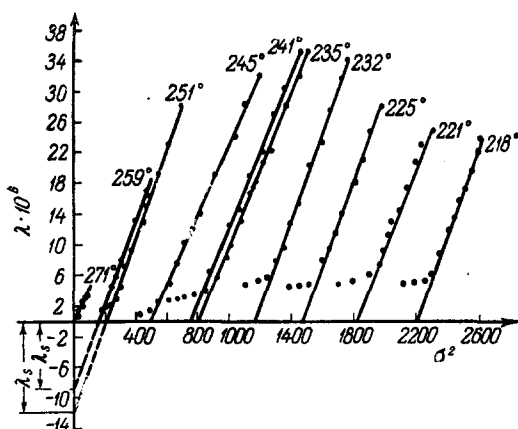


Рис. 17. Зависимость магнитострикции, сопутствующей истинному намагничиванию, от  $\sigma^2$  для сплава 31% Ni, 5% Co, 64% Fe<sup>12</sup>.

но и самопроизвольную деформацию решетки ферромагнетика, вызванную обменными силами.

На рис. 17 приведены зависимости магнитострикции от квадрата намагниченности для сплава 31% Ni, 5% Co, 64% Fe, снятые при различных температурах; здесь линейные участки кривых соответствуют напроцессу. Экстраполируя их к оси абсцисс, получаем значения  $\sigma_s$ . Этот метод нахождения  $\sigma_s$  похож на известный метод определения  $\sigma_s$  из кривых магнитокалорического эффекта. Если продолжить прямые на рис. 17

до пересечения с осью ординат, то получим на последней отрезки, равные значениям  $\lambda_s$ . Таким образом, из кривых типа рис. 17 легко определяются при каждой данной температуре значения  $\sigma_s$  и сопутствующие ей значения  $\lambda_s$ .

Вид зависимости  $\lambda_s$  от температуры вблизи точки Кюри может быть также определен из термодинамических соображений. Подставляя в (24) формулы (6) и (14), получим

$$\lambda_s = \frac{1}{6} \frac{\alpha \beta \gamma}{\beta} (\theta - T), \quad (25)$$

т. е. вблизи температуры Кюри  $\lambda_s$ , так же, как  $\sigma_s^2$ , должна линейно зависеть от  $T$ . На опыте для сплавов эта линейность не всегда имеет место, что связано с влиянием неоднородности концентрации сплава. Последняя приводит к «размытию» ферромагнитного превращения, в результате чего кривые  $\sigma_s^2(T)$  и  $\lambda_s(T)$  искривляются. Опыт, однако, показывает, что вид зависимости  $\lambda_s$  и  $\sigma_s$  от  $T$  носит одинаковый характер. Это означает, что формула (24), устанавливающая линейную зависимость  $\lambda_s$  от  $\sigma_s^2$ , должна соблюдаться даже для неоднородных ферромагнетиков. Рис. 18 хорошо подтверждает этот вывод для многих сплавов<sup>12</sup>.

Знание величины самопроизвольной деформации решетки позволяет определить ферромагнитную аномалию теплового расширения. Наблюдаемый на опыте коэффициент теплового расширения  $\alpha$  для всякого ферромагнитного тела состоит из двух частей:

$$\alpha = \alpha_{\sigma_s=0} \pm \frac{d\lambda_s}{dT}. \quad (26)$$

Здесь  $\alpha_{\tau_s=0}$  — коэффициент теплового расширения, который имело бы вещество, если бы в нем отсутствовала самопроизвольная намагниченность;  $\frac{d\lambda_s}{dT}$  — ферромагнитная аномалия коэффициента расширения, определяемая температурным ходом самопроизвольной деформации решетки. Знак перед вторым членом определяется знаком изменения  $\frac{d\lambda_s}{dT}$  при нагревании. Для никеля это изменение положительно (что приводит к положительной аномалии  $\alpha$ ), для инварных сплавов  $\frac{d\lambda_s}{dT}$  отрицательно.

На рис. 19 дана температурная зависимость  $\alpha$  для инварного сплава (31% Ni, 5% Co, 64% Fe), снятая на dilatометре Шевенара.

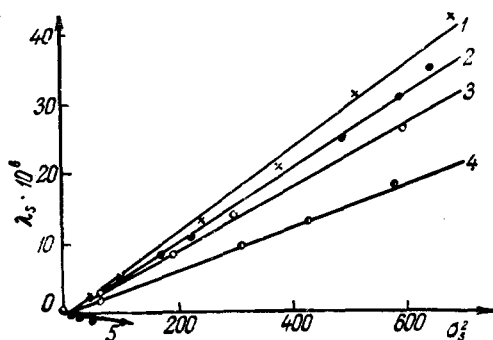


Рис. 18. Зависимость  $\lambda_s$  от  $\sigma_s^2$  для сплавов: 1—32% Ni, 68% Fe; 2—31% Ni, 5% Co, 64% Fe; 3—33% Ni, 67% Fe; 4—36% Ni, 64% Fe; 5—97,6% Ni, 2,4% Si<sup>12</sup>.

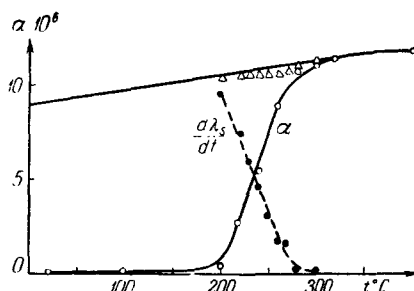


Рис. 19. К объяснению аномалии теплового расширения суперинвара<sup>12</sup>.

Прибавляя на рис. 19 к ординатам  $\alpha$  (при каждой данной температуре) опытные значения  $\frac{d\lambda_s}{dT}$ , получаем температурный ход  $\alpha_{\tau_s=0}$ , который в первом приближении совпадает с ходом зависимости  $\alpha$  от  $T$  для неферромагнитных металлов. Это построение, таким образом, доказывает, что аномалия теплового расширения в ферромагнетиках определяется самопроизвольной деформацией решетки, которая возникает при ферромагнитном превращении.

#### 1. 9. Смещение температуры Кюри под влиянием упругих напряжений

В настоящее время достоверно известно, что упругие деформации, как всесторонние, так и односторонние, вызывают смещение точки Кюри в ферромагнетиках. Обширные опыты по влиянию всестороннего давления на точку Кюри металлов и сплавов в последнее время провел Патрик<sup>35</sup> (см. табл. IV). Что касается влияния односторонних упругих напряжений на точку Кюри, то здесь получено меньше данных, хотя в некоторых материалах этот эффект достигает заметной величины. На рис. 20 дана зависимость термодинамического коэффициента  $\alpha$  от температуры, измеренная при различных упругих растяжениях, действующих на сплав 32% Ni, 68% Fe<sup>36</sup>. Видно, что по мере увеличения растяжения кривая смещается параллельно самой себе вправо, т. е. условие точки Кюри ( $\alpha=0$ ) по мере возрастания растяжения наступает при более высокой температуре; это и означает,

что точка Кюри сдвигается к более высоким температурам. Установлено, что сдвиг точки Кюри при односторонних упругих напряжениях определяется изменением объема, которое сопутствует односторонней деформации. Поэтому этот эффект нельзя, например, наблюдать при деформациях кручения<sup>36</sup> или изгиба.

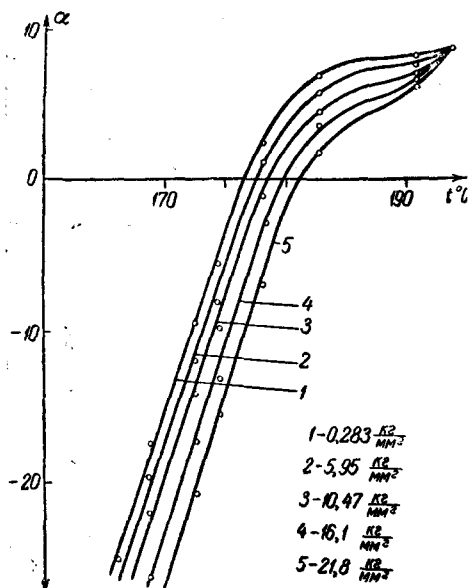


Рис. 20. Температурная зависимость  $\alpha$  для сплава 33% Ni, 67% Fe при различных растягивающих нагрузках.

в уравнении (4) изменяется коэффициент  $\alpha$ ; при возрастании, например, напряжения на  $\Delta P$  величина  $\alpha$  изменяется и принимает значение  $\alpha_P$ :

$$\alpha_P = \alpha + \gamma \Delta P = \alpha'_0 (T - \theta) + \gamma \Delta P. \quad (27)$$

Условие точки Кюри ( $\theta_P$ ) при наличии  $\Delta P$  является  $\alpha_P = 0$ , следовательно,

$$\alpha'_0 (\theta_P - \theta) + \gamma \Delta P = 0.$$

Заменяя  $\theta_P - \theta = \Delta \theta$ , получаем

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta P} = - \frac{\gamma}{\alpha'_0}. \quad (28)$$

Таким образом, определяя магнитострикционную постоянную  $\gamma$ , например, из кривых рис. 17 и  $\alpha'_0$  из кривых рис. 3, можно вычислить значения  $\frac{\Delta \theta}{\Delta P}$ . В табл. IV приведены данные этих вычислений. Видно, что значения  $\frac{\Delta \theta}{\Delta P}$ , вычисленные по формуле (28) и определенные в опытах Патрика, а также вычисленные из эффекта влияния одностороннего растяжения на самопроизвольную намагниченность<sup>32</sup>, близки друг к другу по величине.

Обычно данными о величинах и знаках  $\frac{\Delta \theta}{\Delta P}$  интересуются с точки зрения получения сведений о зависимости обменного взаимодействия

Следует заметить, что точность определения величины смещения точки Кюри из непосредственных опытов невелика. Это связано с большими экспериментальными трудностями, которые приходится преодолевать при этих опытах (особенно в опытах со всесторонним давлением). В опытах Патрика, например, величина  $\frac{\Delta \theta}{\Delta P}$  для Fe, Co, и пермаллоя измерена с весьма низкой точностью (см. табл. IV).

Пользуясь термодинамикой, можно, однако, величины  $\frac{\Delta \theta}{\Delta P}$  вычислить из магнитострикции парaproцесса (вблизи точки Кюри), измерения которой представляют меньшие трудности.

Из сравнения уравнений (4) и (18) следует, что действие упругих напряжений на истинное намагничивание выражается в том, что

в различных материалах от межатомных расстояний. При этом для интерпретации их стремятся привлечь кривую Бете—Слейтера для зависимости обменного интеграла от величины, характеризующей отношение параметра решетки к диаметру незаполненной оболочки атома<sup>37, 32</sup>. Однако для такой интерпретации, помимо сведений о величинах и знаках  $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$ , необходимо иметь подробные данные о параметрах решеток и атомных константах, которые, разумеется, также могут меняться при упругих деформациях ферромагнетиков. Данные, приведенные в табл. IV, не могут дать больше того, что дают сведения о величинах и знаках магнитострикции парапроцесса и теплового расширения в точке Кюри. Следует также отметить, что кривая Бете—Слейтера носит сугубо качественный характер; она не является строгим следствием квантовой теории. Поэтому сопоставление с ней результатов опыта может носить только иллюстративный характер.

Таблица IV

Материалы	$\frac{\Delta\theta}{\Delta P_{\text{сжат}}} \cdot 10^3 \frac{\text{град}}{\text{атм}}$ , Патрик 35	$\frac{\Delta\theta}{\Delta P_{\text{раст.}}} \cdot 10^3 \frac{\text{град}}{\text{атм}}$ , Белов 32	$\frac{\Delta\theta}{\Delta P_{\text{сжат}}} \cdot 10^3 \frac{\text{град}}{\text{атм}}$ , вычислено по Ф-ле (28)	t° C
Ni	+0,35	-0,4	—	360
Fe	0±0,1	—	—	770
29% Ni, 71% Fe	-5,8	—	-5,6	58
32% Ni, 68% Fe	—	+4,5	-5,5	124
36% Ni, 64% Fe	-3,6	+3,8	-4,0	235
31% Ni, 64% Fe, 5% Co	—	+5,0	-5,4	250
сплав монель (28% Cu, 72% Ni)	+0,07	—	+0,3	66
Gd	-1,2	—	—	16
Mn <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+0,9	—	—	90
La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> MnO <sub>3</sub>	+0,6	—	—	80

Согласно Вонсовскому и Власову<sup>25</sup>, величина температуры Кюри определяется не только  $d-d$ -обменным взаимодействием, как это обычно предполагается при рассмотрении кривой Бете—Слейтера, но также  $s-d$ -обменным взаимодействием. Упругие напряжения, вызывая смещение температуры Кюри, по-видимому, могут привести к изменению того и другого взаимодействия. Теоретически этот вопрос еще не разработан.

#### I. 10. Магнитотепловые и гальваномагнитные явления вблизи точки Кюри

В настоящее время считается общепринятым различные изменения «немагнитных» свойств ферромагнетиков рассматривать в функции намагниченности. Такой способ изучения этих явлений является наиболее правильным. Опытное исследование магнитотепловых и гальваномагнитных явлений (в том числе и эффекта Холла) в зависимости от намагниченности при высоких температурах представляет довольно трудную задачу. В области точки Кюри, однако, поскольку имеется точный термодинамический закон изменения намагниченности от поля

(уравнения (4) или (18)), эта трудность может быть обойдена, так как здесь изучение указанных явлений можно проводить в функции поля.

Для магнитокалорического эффекта вблизи точки Кюри, используя уравнение (18) и полагая, что  $\Delta T = A\sigma^2$ , можно написать следующее соотношение:

$$\frac{\alpha + \gamma P}{A^{\frac{1}{2}}} + \frac{\beta}{A^{\frac{3}{2}}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{\frac{1}{2}}}. \quad (29)$$

На рисунке 21 показана зависимость  $H/\Delta T^{1/2}(\Delta T)$ , построенная по данным Вейсса и Форрера<sup>11</sup>. Видно, что опытные точки удовлетворительно ложатся на прямые. Из (29) следует, что упругое напряжение должно смещать указанные прямые параллельно самим себе (опытов по влиянию  $P$  на  $\Delta T$  еще не производилось).

Аналогичное соотношение можно написать для гальваномагнитного эффекта, однако экспериментальная проверка его более затруднительна,

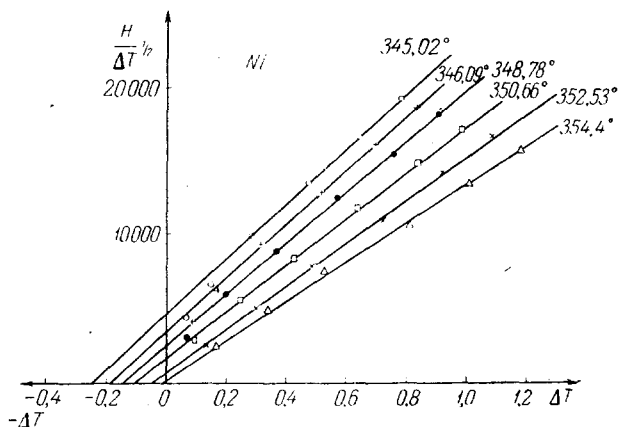


Рис. 21. Зависимость  $H/\Delta T^{1/2}$  от  $\Delta T$  ( $\Delta T$  — магнитокалорический эффект) для Ni (по данным Вейсса и Форрера).

чем для магнитокалорического эффекта, из-за влияния гальваномагнитного эффекта, обусловленного процессами ориентации моментов доменов, которые даже вблизи точки Кюри могут быть велики. В случае магнитокалорического эффекта это влияние мало. Магнитокалорический эффект за счет процессов вращения и смещения на два порядка меньше, чем магнитокалорический эффект за счет парапроцесса. Непосредственно вблизи точки, где  $\alpha = 0$ , для гальваномагнитного эффекта получаем (при  $P = 0$ )

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0 = \frac{C_0}{\beta_0^{2/3}} H^{\frac{2}{3}}, \quad (30)$$

где  $C_0$  — коэффициент пропорциональности в соотношении  $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0 = C_0 \sigma^2$ .

Для эффекта Холла получается несколько иное соотношение, так как э. д. с. Холла  $E$  пропорциональна первой степени  $\sigma$ :

$$E_0 = \frac{R_0}{\beta_0^{1/3}} H^{\frac{1}{3}}, \quad (31)$$

где  $R_0$  — постоянная Холла в точке Кюри. На рис. 22 и 23 видно, что формулы (30) и (31) удовлетворительно оправдываются на опыте<sup>38,39</sup>. Вели-

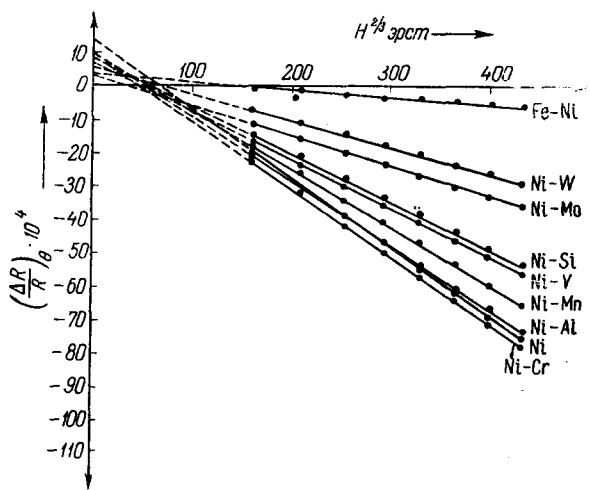


Рис. 22. Зависимость продольного гальваномагнитного эффекта от  $H^{2/3}$  вблизи точки Кюри для никеля с малыми добавками (1—1,5 ат%) неферромагнитных элементов<sup>38</sup>.

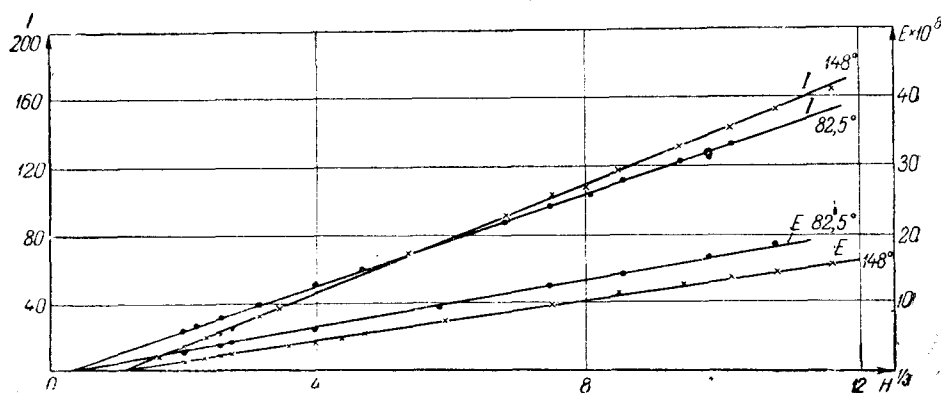


Рис. 23. Зависимость э.д.с. Холла и намагниченности от  $H^{1/3}$  в сплавах:  
×—56% С, 10% Cr, ост. Fe; ●—35,5% Ni, 5,7% Cr, ост. Fe<sup>39</sup>.

чины  $C_0$  и  $R_0$ , являющиеся электрическими константами ферромагнитных веществ, могут быть определены из рис. 22 и 23 по наклону прямых.

## II. Антиферромагнетики вблизи точки Кюри

Возможность существования в веществе антиферромагнитного состояния и наличие в нем антиферромагнитной точки превращения было в 1933 г. предсказано Ландау из термодинамических соображений<sup>40</sup>. На опыте явление антиферромагнетизма было наблюде-  
но Трапезниковой и Шубниковым<sup>41</sup>, Шалытом<sup>42</sup> и Бизетом с сотрудниками<sup>43</sup>. В последние годы было исследовано большое число химических соединений

и переходных элементов (окислов, сульфидов, хлоридов, фторидов и др.), обладающих антиферромагнитными свойствами. Было также показано, что чистые Mn и Cr<sup>44</sup> и некоторые сплавы на основе Mn и Cr (MnAu, MnCu, CrSb) обнаруживают антиферромагнитные свойства<sup>45,46</sup>. Наиболее полная сводка известных антиферромагнетиков и их свойств, а также

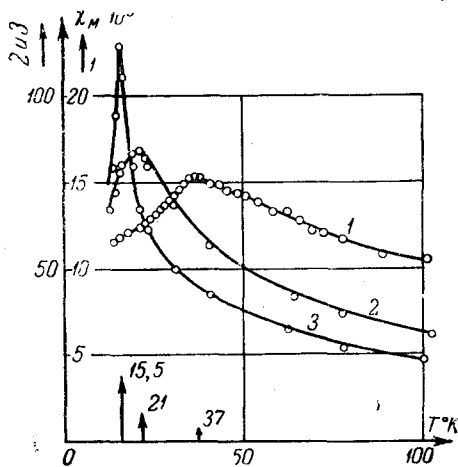


Рис. 24. Температурная зависимость молярной восприимчивости для антиферромагнетиков: 1—NiSO<sub>4</sub>, 2—FeSO<sub>4</sub>, 3—CoSO<sub>4</sub>. Стрелками указаны значения точек Кюри<sup>48</sup>.

стоящее время существует большое число экспериментальных данных по исследованию температурной зависимости указанных свойств антиферромагнетиков вблизи точки Кюри, так как по этой зависимости обычно определяют принадлежность веществ к антиферромагнетикам. В качестве иллюстрации мы здесь приведем данные наиболее тщательных измерений указанной зависимости, проведенных в самое последнее время советскими исследователями. На рис. 24 дана зависимость молярной восприимчивости от температуры для трех сульфатов: NiSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub> и CoSO<sub>4</sub><sup>48</sup>. Для всех трех веществ, имеющих соответственно антиферромагнитные точки Кюри: 37°, 21° и 15,5° К,— характерны максимумы восприимчивости. При температурах выше точки Кюри имеет место парамагнетизм. В этой области температур обратная восприимчивость изменяется линейно с температурой (т. е. соблюдается закон Кюри—Вейсса). Ниже точки Кюри восприимчивость в функции температуры изменяется по более сложному закону и, кроме того, имеет место сильная анизотропия восприимчивости.

На рис. 25 приведены результаты измерения теплоемкости безводного MnCl<sub>2</sub> по данным<sup>49</sup>. В области 1,6—1,95° К это вещество испытывает анти-

библиография по этому вопросу даны в монографии Дорфмана<sup>47</sup>. В последние годы также был накоплен материал по изучению антиферромагнетиков в области точки Кюри, краткая сводка которого приводится ниже.

## II. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и «немагнитных» свойств

Характерной особенностью антиферромагнетиков является аномальный температурный ход магнитной восприимчивости, и «немагнитных» свойств (теплоемкости и др.) при приближении к антиферромагнитной точке Кюри, где все эти величины достигают экстремальных значений. В на-

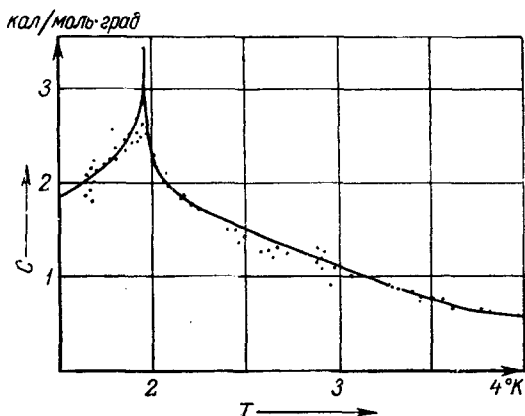


Рис. 25. Температурная зависимость теплоемкости для безводного MnCl<sub>2</sub><sup>49</sup>.



ферромагнитное превращение, о чем свидетельствует максимум теплоемкости.

Очень интересные данные были получены при исследовании теплового расширения антиферромагнетиков. На рис. 26 приведены результаты измерения температурной зависимости коэффициентов теплового расширения для некоторых антиферромагнетиков<sup>50</sup>. Видно, что вблизи точки Кюри имеет место очень большая аномалия теплового расширения, которая значительно превышает соответствующие аномалии для ферромагнетиков. Если в чистом Ni аномалия  $\Delta\alpha \approx +2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$ , а в сплаве инвар 36% Ni, 64% Fe  $\Delta\alpha \approx -12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$  (очень большая аномалия для ферромагнетиков), то в MnO, как следует из рис. 26,  $\Delta\alpha \approx +50 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$ , а в CoO  $\Delta\alpha \approx +20 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{град}}$ . Рентгеновские исследования<sup>51</sup> установили, что при охлаждении ниже антиферромагнитной точки Кюри меняется не только объем, но и симметрия решетки. Если выше точки Кюри MnO, FeO и NiO обладают кубической симметрией, то при охлаждении ниже ее симметрия становится ромбоэдрической. В случае CoO

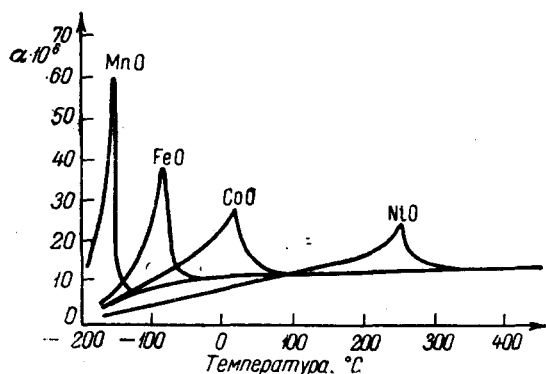


Рис. 26. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения антиферромагнетиков<sup>50</sup>.

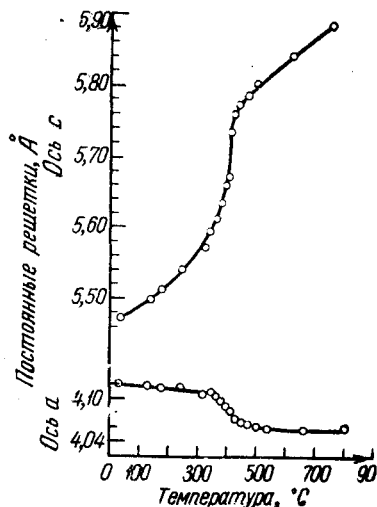


Рис. 27. Зависимость параметров решетки от температуры для CrSb<sup>52</sup>.

кубическая симметрия ниже точки Кюри изменяется на тетрагональную. Сноу<sup>52</sup>, используя рентгеновский метод, изучил температурную зависимость теплового расширения в антиферромагнитном соединении CrSb. Результаты его измерений приведены на рис. 27, изломы на кривых соответствуют точке Кюри. Видно, что ниже точки Кюри кристалл вдоль одной оси сжимается, а вдоль другой расширяется, т. е. наблюдается резкая анизотропия аномалии теплового расширения.

Из всего этого следует, что в отличие от ферромагнетиков в антиферромагнетиках даже вблизи точки Кюри анизотропные силы играют большую роль.

Они должны быть учтены при создании теории антиферромагнитного превращения.

## II. 2. Нейтронографические исследования

Важным методом исследования антиферромагнетиков явился нейтронографический метод. Последний позволяет не только изучать магнитную структуру антиферромагнетиков, но и оценивать температурный ход самопроизвольной намагниченности в подрешетках. Это невозможно сделать, если пользоваться чисто магнитными измерениями. Нейтронографический метод основан на измерении интенсивности дифракционных максимумов нейтронограмм, снятых с антиферромагнетиков. В области выше точки Кюри происходит диффузное парамагнитное рассеяние нейтронов и на нейтронограммах будут присутствовать только максимумы, соответствующие ядерному рассеянию. При охлаждении ниже точки антиферромагнитного перехода на нейтронограммах появятся дополнительные максимумы, соответствующие рассеянию на упорядоченной структуре магнитных моментов ионов. На рис. 28 по данным работы<sup>53</sup> приведена температурная зависимость интенсивности дифракционного магнитного максимума, величина которого пропорциональна величине самопроизвольной намагниченности подрешетки. Видно, что кривая на рис. 28 воспроизводит обычный характер кривой  $\sigma_s(T)$ . На рисунке указана температура Кюри, определенная по положению максимумов теплоемкости и восприимчивости.

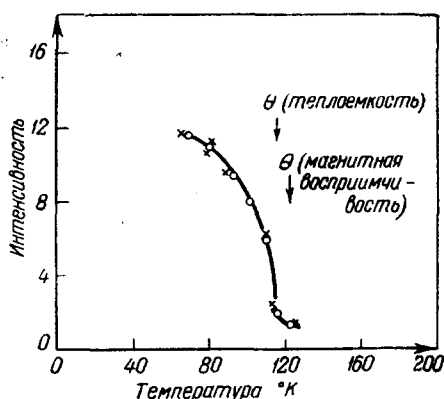


Рис. 28. Температурная зависимость магнитной интенсивности дифракционного максимума на нейтронограммах для  $\text{MnO}$ <sup>53</sup>; стрелками показаны значения точек Кюри по данным измерений магнитной восприимчивости и теплоемкости.

зывается, что выше точки Кюри на нейтронограммах можно было наблюдать остаточное когерентное рассеяние. По мнению авторов, это означает, что выше точки Кюри имеется ближний антиферромагнитный порядок в расположении спинов.

## II. 3. Резонансное поглощение

Укажем на перспективные возможности использования измерений резонансного поглощения для изучения антиферромагнитного превращения. Если антиферромагнитное вещество помещено в постоянное магнитное поле  $H$  и одновременно на него действует слабое высокочастотное поле, то векторы намагниченностей подрешеток будут прецессировать вокруг  $H$ . Когда частота переменного поля будет совпадать с частотой прецессии, то возможно резонансное поглощение энергии. Задача об антиферромагнитном резонансе сводится к установлению условий резонанса магнитных моментов подрешеток, находящихся не только во внешнем поле, но и в поле обменных сил и магнитной анизотропии. Таким образом, успешное осуществление опытов при переходе вещества из парамагнитного состояния в антиферромагнитное дало бы дополнительные сведения о природе антиферромагнитного состояния.

В работе<sup>55</sup> было предпринято исследование резонансного поглощения в антиферромагнетиках при переходах от парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Исследование проводилось на порошках с помощью микроволновой аппаратуры. На рис. 29 приведены зависимости высоты максимумов резонансного поглощения от температуры для ряда антиферромагнитных веществ. На оси абсцисс указаны их антиферромагнитные точки Кюри. Видно, что поглощение убывает до небольшого остаточного значения при температуре ниже точки Кюри  $\theta$ . Спад поглощения вблизи  $\theta$ , особенно резкий в случае  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnF}_2$ , менее резок в  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnTe}$  и  $\text{MnO}$ . Природа небольшого остаточного поглощения ниже точки Кюри пока

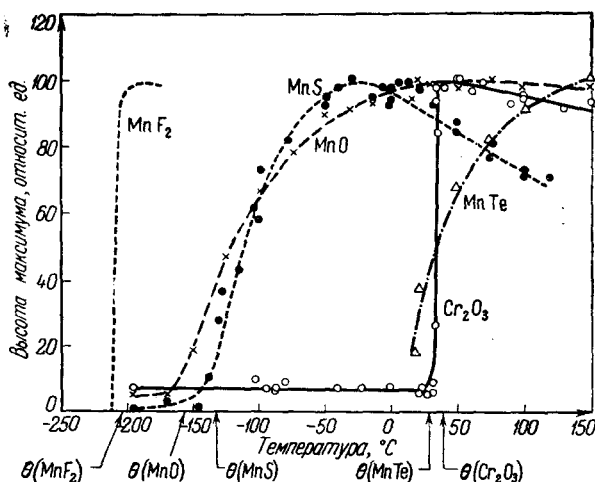


Рис. 29. Зависимость высоты максимумов резонансного поглощения от температуры для антиферромагнетиков<sup>55</sup>; стрелками показаны точки Кюри.

не объяснена. Некоторые авторы предполагают, что оно обусловлено или влиянием ближнего порядка в расположении спинов или ферромагнитными примесями. В  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{VO}_2$  в антиферромагнитной области вообще не было обнаружено никакого поглощения.

Итак, опыты показывают, что если в парамагнитной области резонансное поглощение есть, то в антиферромагнитной области оно совсем не обнаруживается или имеется малое остаточное значение его.

Теоретическое объяснение явления исчезновения резонансного поглощения было дано Киттелем<sup>56</sup>. Он показал, что это исчезновение обусловлено комбинированным влиянием магнитной анизотропии и обменной энергии. Благодаря возрастанию той и другой при охлаждении ниже  $\theta$  истинная резонансная частота будет уже другой, чем в области парамагнетизма; она возрастает до частот, лежащих в области миллиметровых волн. Уравнение «движения» для антиферромагнетика Киттель получил, трактуя обменные силы как эффективное молекулярное поле и вводя по аналогии со случаем ферромагнетизма член, учитывающий анизотропную ориентацию спинов обеих подрешеток относительно осей кубической кристаллической решетки. Из этого уравнения следует

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = H_0 \pm [H_a(H_a + 2H_e)]^{\frac{1}{2}},$$

где  $H_0$  — постоянное внешнее поле,  $H_a$  — эффективное поле анизотропии,

$H_e$  — эффективное поле обменных сил и  $\gamma$  — магнитомеханическое отношение, равное  $\frac{ge}{2mc}$ . Если подставить сюда все значения, то резонансная

частота  $\omega_0$  получается вне области частот, которые можно получить с помощью современной микроволновой аппаратуры. Однако если опыты проводить с антиферромагнетиками, имеющими малую величину  $H_e$  (т. е. с антиферромагнетиками, обладающими низкими точками Кюри), то возможно наблюдать антиферромагнитный резонанс. Гортер с сотрудниками<sup>57</sup>, по-видимому, и наблюдал его в  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (точка Кюри вблизи  $0^\circ \text{K}$ ).

Число существующих работ по резонансному поглощению в антиферромагнетиках до сих пор очень мало. Между тем определение ширины линий поглощения, времен релаксации и других величин представляет значительный интерес, так как они дали бы ценные сведения об антиферромагнитном состоянии и механизме антиферромагнитного превращения.

Укажем на еще одну любопытную возможность использования резонансных методов для исследования антиферромагнетиков. Паулис, Гардман и Бельгер<sup>58</sup>, изучая ядерный резонанс кристаллизационной воды в соединении  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , обнаружили, что две антипараллельно намагниченные подрешетки оказывают разное влияние на резонанс протонов, находящихся в решетке антиферромагнитного вещества. Отсюда, протонный резонанс можно использовать для изучения эффективных полей в антиферромагнетиках. При температуре ниже антиферромагнитного перехода зависимость протонного резонанса от частоты переменного поля при постоянном внешнем поле, направленном по оси  $a$  кристалла  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , обнаруживает два максимума. Однако выше точки перехода имеется лишь один максимум. Это явление необходимо объяснить тем, что каждому протону, испытывающему на себе (помимо действия внешнего постоянного поля) действие ближайшего иона меди  $\text{Cu}^{++}$ , может быть сопоставлен другой протон, подверженный действию другого иона  $\text{Cu}^{++}$  с противоположным направлением магнитного момента, т. е. принадлежащий другой магнитной подрешетке антиферромагнетика.

#### II. 4. Состояние теории антиферромагнитного превращения

Первую теорию антиферромагнитного превращения построил Ландау<sup>40</sup>. Исходя из термодинамических соображений, он объяснил возрастание восприимчивости при приближении к точке Кюри и сильную анизотропию ее. На примере дихлоридов переходных металлов он рассмотрел слоистую структуру расположения магнитных спинов в кристаллах этих веществ. Под действием обменных сил спины в соседних атомных плоскостях оказываются направленными антипараллельно. Между соседними слоями действуют отрицательные обменные силы, в результате чего кристалл в целом не имеет при отсутствии поля результирующей самопроизвольной намагниченности (скомпенсированный антиферромагнетизм). Ниже мы приводим формулы для температурной зависимости восприимчивости, вытекающие из этой теории

$$\chi_z = \frac{1/2\beta}{T - \left(\theta - \frac{2A}{\beta}\right)}; \quad \chi_x = \chi_y = \frac{1/2\beta}{T - \left(\theta - \frac{K + 2A}{\beta}\right)} \quad (T > \theta); \quad (32)$$

$$\chi_z = \frac{\frac{1}{\beta}}{(\theta - T) + \frac{2A}{\beta}}; \quad \chi_x = \chi_y = \frac{\frac{1}{\beta}}{K + \frac{2A}{\beta}} \quad (T < \theta). \quad (33)$$

Здесь  $\theta$ ,  $A$  и  $\beta$  — численные коэффициенты. Таким образом, в антиферромагнитных веществах приходится рассматривать две восприимчивости; одну вдоль легкого направления  $\chi_z = \chi_{||}$  или вдоль  $H$ , а другую в перпендикулярном направлении  $\chi_x = \chi_y = \chi_{\perp}$ .

В области  $T > \theta$ , где  $K \approx 0$ , имеет место обычный закон Кюри—Вейсса. При  $T \approx \theta$  имеем

$$\chi_z = \chi_x = \chi_y = \frac{1}{2} A, \quad (34)$$

т. е. непосредственно в самой точке Кюри восприимчивость имеет конечное значение и анизотропия ее отсутствует. При дальнейшем уменьшении температуры величина восприимчивости убывает по сравнению с ее значением в точке Кюри. При этом должна наблюдаться разная температурная зависимость для  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$ . Восприимчивость в перпендикулярном направлении практически не зависит от  $T$ , тогда как в параллельном — зависит. Иными словами, имеет место резкая анизотропия восприимчивости; эти факты согласуются с опытом.

Аналогичные результаты получил Ван-Флек<sup>59</sup> в своей теории антиферромагнетизма. Он исходил из представлений Нееля о магнитных подрешетках, а в качестве метода расчета использовал метод молекулярного поля Вейсса. В зависимости от типа кристаллической решетки ее можно разбить на несколько магнитных подрешеток, вставленных друг в друга; в каждой из них все магнитные спины под действием обменных сил ориентированы параллельно, а спины, принадлежащие разным подрешеткам, благодаря отрицательному обменному взаимодействию ориентированы антипараллельно. В случае простой кубической и объемно-центрированной кубической решеток это разбиение сводится к выделению двух подрешеток с антипараллельными намагниченностями, границирированная подрешетка разбивается на четыре подрешетки и т. д. Необходимо заметить, что гипотеза магнитных подрешеток, которую ввел Неель<sup>59</sup> для рассмотрения антиферромагнетизма, в известном смысле равнозначна гипотезе о магнитной слоистой структуре, которую использовал Ландау. В самом деле, анализ наиболее распространенных антиферромагнетиков ( $MnO$ ,  $FeO$ ,  $MnS$ ,  $MnF_2$ ,  $MnF_2$  и др.) показывает, что их магнитная структура сводится к слоистой; слои магнитных ионов металла, расположенные в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки ионов неметаллов, чередуются так, что магнитные моменты ионов, лежащих в соседних слоях, антипараллельны, в то время как магнитные моменты ионов одного и того же слоя параллельны друг другу. Метод молекулярного поля состоит в том, что каждый магнитный ион рассматривается как находящийся в некоем фиктивном поле, представляющем собой результирующее действие обменных сил со стороны всех окружающих магнитных ионов. По Неелю и Ван-Флеку, упорядоченность магнитных спинов в подрешетках убывает с температурой согласно функции Вейсса или усложненной модификации ее — функции Бриллюэна. Используя разложение этой функции в ряд (вблизи точки Кюри) и принимая во внимание направление расположения намагниченностей в подрешетках относительно внешнего магнитного поля, Ван-Флек нашел выражение для  $\chi_{||}$  и  $\chi_{\perp}$ . При этом  $\chi_{||}$  получилась зависящей, а  $\chi_{\perp}$  — не зависящей от  $T$ , т. е. тот же результат, что и в теории Ландау, однако с тем отличием, что в формулах Ван-Флека отсутствовала величина, характеризующая магнитную анизотропию. Между тем известно, что в антиферромагнетиках магнитная анизотропия играет очень существенную роль, и она должна быть учтена даже вблизи точки Кюри. Метод молекулярного поля весьма груб, и к количественным выводам, получаемым по этому методу,

необходимо относиться с осторожностью, особенно в области точки Кюри. Положение здесь такое же, как при рассмотрении явлений вблизи ферромагнитной точки Кюри. Тем не менее применение его имело большое значение, так как он помог качественно понять основные явления в антиферромагнетизме.

Попытки уточнения метода молекулярного поля не привели до сих пор к желаемым результатам. Суть в том, что в методе молекулярного поля не учитывается обратное действие поля на окружающие ионы. Учет этого действия приводит к сложным математическим выражениям, и строгое решение задачи здесь возможно только для одномерной цепочки взаимодействующих ионов. Оказывается, однако, что одномерная цепочка не приводит к антиферромагнетизму. Для плоской (двухмерной) и трехмерной решеток расчет возможен только приближенный, но и здесь он приводит к результатам, отличным от метода простого молекулярного поля.

Строгая и последовательная теория антиферромагнитного превращения, как и в случае ферромагнетизма, может быть создана только на квантовомеханической основе. При этом должно быть учтено не только изотропное электрическое (обменное) взаимодействие, но и анизотропное магнитное взаимодействие. Наиболее строгий квантовомеханический расчет антиферромагнетизма может быть осуществлен в настоящее время в области низких температур<sup>60</sup>. Что касается области температур, примыкающих к антиферромагнитной точке Кюри, то здесь возможен только приближенный квантовый расчет. Власов<sup>61</sup>, используя метод энергетических центров тяжести и учитывая дипольное магнитное взаимодействие, нашел температурную зависимость  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  вблизи точки Кюри. Эта зависимость приблизительно имеет тот же характер, что и вытекающая из термодинамической теории. Интересным следствием теории Власова является то, что антиферромагнитная точка Кюри оказывается зависящей от ориентации намагниченности по отношению к кристаллографическим осям (анизотропия точки Кюри). Этот вывод микроскопической теории, однако, еще не получил подтверждения на опыте. Власов также указывает на различие в эффектах влияния внешнего поля  $H$  на точки Кюри ферромагнетиков и антиферромагнетиков. В случае ферромагнетиков внешнее поле вблизи точки Кюри вызывает сильный парапроцесс, в результате которого устанавливается упорядоченность спинов (ферромагнитный порядок) даже выше точки Кюри. Магнитное поле как бы «затормаживает» фазовый переход ферромагнетизм — парамагнетизм. Поэтому здесь можно говорить о точке Кюри только при отсутствии магнитного поля. В случае же антиферромагнетиков внешнее поле разрушает упорядочение спинов (антиферромагнитный порядок), т. е. поле «способствует» фазовому переходу антиферромагнетизм — парамагнетизм. Поэтому здесь о точке Кюри можно говорить и в присутствии поля  $H$ <sup>61</sup>.

## II. 5. Магнитные переходы в некомпенсированных антиферромагнетиках

Если самопроизвольная намагниченность одной подрешетки превышает намагниченность второй, то в веществе будет наблюдаться «избыточная» самопроизвольная намагниченность (некомпенсированный антиферромагнетизм). Такое вещество обладает сильным намагничиванием, подобно ферромагнетикам. Некомпенсированный антиферромагнетизм обычно наблюдается в сложных соединениях, в которых возможно возникновение неэквивалентных в магнитном отношении подрешеток. В общем случае эта неэквивалентность может состоять в том, что магнитные моменты ионов, расположенных в узлах обеих подрешеток, различны

и число их в подрешетках также различно. К классу некомпенсированных антиферромагнетиков относятся обширные группы окислов (как простых, так и смешанных) элементов Fe, Co, Ni, Mn, Cr, называемые ферритами, манганитами и пр. Многие из ферритов используются в качестве магнитных материалов в высокочастотной радиотехнике. «Антиферромагнитная» природа ферритов доказывается нейтронографическими опытами<sup>62</sup>, а также исходя из анализа величин ионных магнитных моментов<sup>63</sup>. В настоящее время также известно, что некоторые соединения переходных металлов с серой, теллуром, селеном и др. являются некомпенсированными антиферромагнетиками, например  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$  ( $\delta \approx 0,12$ ),  $\text{Cr}_{1-\delta}\text{S}$  ( $\delta \approx 0,16$ ),  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CrTe}$  и др. Лотгеринг<sup>64</sup> показал, что имеется довольно большая группа шпинелей (сульфохромиты, сульфокобальтиты), обладающая некомпенсированным антиферромагнетизмом. Наконец, некоторые из сплавов на основе Mn и Cr, ранее причислявшиеся к ферромагнетикам, на самом деле оказались некомпенсированными антиферромагнетиками (например,  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ ).

В данном обзоре нас будут интересовать особенности температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, на основании которых

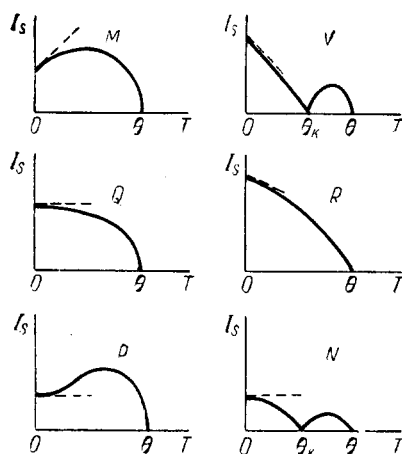


Рис. 30. Схематический вид основных возможных типов температурных зависимостей самопроизвольной намагниченности по Неелю<sup>63</sup>.

можно установить точки магнитных переходов в веществе. Все другие особенности этих материалов мы оставляем в стороне. Первая теория температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов была дана в 1948 г. Неелем<sup>63</sup>. В теории Нееля предполагается, что магнитные ионы распределены по тетраэдрическим местам  $A$  и октаэдрическим местам  $B$  в шпинельной структуре феррита. Места  $A$  и  $B$  образуют магнитные подрешетки. Согласно Неелю, основную роль играет отрицательное взаимодействие  $A-B$ , тогда как  $A-A$  и  $B-B$ -взаимодействия предполагаются малыми (они могут быть как положительными, так и отрицательными). Если магнитные моменты, расположенные на местах  $A$  и  $B$ , количественно отличаются, то, по Неелю, возникает некомпенсированный антиферромагнетизм. Используя метод молекулярного поля и функцию Бриллюэна, Неель для ферритов нашел шесть возможных типов кривых температурной зависимости самопроизвольной намагниченности (рис. 30). Наиболее интересным выводом теории Нееля является то, что при определенных условиях в ферритах может наблюдаться так называемая «точка

компенсации»  $\theta_k$  (см. на рис. 30 кривые  $V$  и  $N$ ). Точка  $\theta_k$  не является точкой магнитного превращения в обычном смысле этого слова. Появление ее объясняется тем, что обратные по направлению самопроизвольные намагниченности подрешеток  $A$  и  $B$ , имея различные температурные зависимости, при  $T = \theta_k$  полностью компенсируют друг друга. При возрастании температуры выше  $\theta_k$  компенсация нарушается и в феррите опять будет наблюдаться намагниченность; она исчезает только в истинной точке Кюри  $\theta$ .

Дальнейшее развитие теории ферритов было дано в работе Яфета и Киттеля<sup>65</sup>. Они, помимо взаимодействия  $A-B$ , учли взаимодействия  $A-A$  и  $B-B$ , что не было сделано в теории Нееля. Применяя тот же простой метод молекулярного поля, они показали, что подрешетка  $A$  подразделяется в свою очередь на две подрешетки  $A'$  и  $A''$ , а подрешетка  $B$  — на четыре:  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  и  $B_4$ , причем можно приближенно полагать, что существуют две подрешетки  $B'$  и  $B''$ . В результате взаимодействия подрешеток  $A'-A''$ ,  $B'-B''$  и  $A-B$  состояние с минимальной энергией всей системы

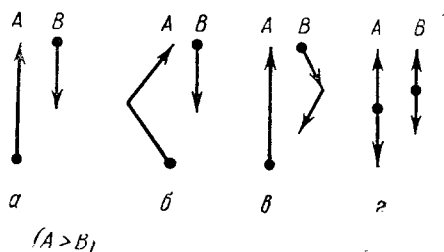


Рис. 31. Возможное распределение намагниченностей в подрешетках некомпенсированных антиферромагнетиков.

магнитных подрешеток при  $0^\circ \text{ К}$  будет тогда, когда намагниченности подрешеток  $A'$  и  $A''$  (или  $B'$  и  $B''$ ) образуют некоторый угол. Иными словами, даже при  $0^\circ \text{ К}$  в феррите возможно распределение намагниченностей подрешеток, отличное от параллельного («треугольное» упорядочение).

При повышении температуры, вследствие изменения взаимодействия возможно изменение взаимного расположения векторов намагниченности и, следовательно, по Яфету и Киттелю, возможно существование в одном и том же веществе нескольких видов магнитных превращений. На рис. 31 показаны, согласно Киттелю и Яфету, вероятные ориентации намагниченностей в подрешетках  $A$  и  $B$  при различных соотношениях между взаимодействиями  $A-A$ ,  $B-B$  и  $A-B$ :

а) взаимодействия  $A-A$  и  $B-B$  малы по сравнению с  $A-B$  (случай Нееля),

б) взаимодействие  $A-A$  сравнимо с  $A-B$ , взаимодействие  $B-B$  мало по сравнению с  $A-B$ ,

в) взаимодействие  $B-B$  сравнимо с  $A-B$ , взаимодействие  $A-A$  мало по сравнению с  $A-B$ ,

г) взаимодействия  $A-A$  и  $B-B$  велики по сравнению с  $A-B$ .

Энергетический анализ показывает, что первые три конфигурации являются более устойчивыми, чем четвертая, которая на практике почти не осуществляется. Авторы показали, что непосредственный переход от конфигурации б) или в) к хаотическому распределению спинов (парамагнетизму) невозможен. При некоторой температуре, ниже истинной точки Кюри, конфигурация б) или в) переходит в конфигурацию а) и только после этого, при дальнейшем возрастании температуры, — в парамагнит-



ное состояние. Таким образом, одно и то же вещество может иметь несколько точек магнитного превращения (переходы от одного типа магнитного упорядочения к другому). Как Неель, так и Яфет и Киттель считали, что в подрешетках имеются магнитные ионы одного рода. Если в подрешетках взаимодействуют магнитные ионы различных родов, то теория сильно усложняется. Ниссен<sup>66</sup>, пользуясь методом молекулярного поля, разработал теорию для смешанных ферритов с двумя сортами магнитных ионов, причем ионы одного сорта занимают как тетраэдрические места, так и октаэдрические, а ионы другого сорта располагаются только в октаэдрических местах. С изменением температуры, по Ниссену, меняются абсолютные величины намагниченностей всех четырех подрешеток, а также углы, которые составляют моменты подрешеток. В результате возникают разнообразные возможности температурного хода самопроизвольной намагниченности с несколькими точками Кюри. Следует, однако, отметить, что до сих пор на опыте не было найдено подтверждения этим выводам теории.

Метод молекулярного поля очень груб и может служить для получения сугубо ориентировочных выводов. Строгая теория ферритов может быть создана только на квантовомеханической основе. В настоящее время квантовая теория ферритов разработана только для низких температур<sup>67</sup>. Для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности здесь был получен (наиболее точным методом—Боголюбова и Тябликова) тот же результат («закон трех вторых»), что и для ферромагнитных металлов и сплавов. Квантовая теория температурной зависимости намагниченности ферритов вблизи точки магнитного превращения может быть дана только в приближенной форме. Власов и Ишмухаметов<sup>68</sup> сделали попытку построить квантовую теорию ферритов при помощи метода энергетических центров тяжести. Они получили примерно те же результаты, что и Неель в своей теории. Наиболее важным выводом теории Власова и Ишмухаметова является то, что зависимость поля (устанавливающего антиферромагнитный порядок) от намагниченностей подрешеток вытекает из их теории естественным образом, тогда как в теории Нееля эта зависимость по существу постулируется. С этой точки зрения расчет Власова и Ишмухаметова является до некоторой степени обоснованием теории Нееля. В остальном эта теория в области точки Кюри дает не больше результатов, чем простая теория молекулярного поля Нееля.

## II. 6. Исследование температурной зависимости намагничивания ферритов, обладающих точками компенсации

Ферриты имеют аномальный температурный ход самопроизвольной намагниченности. Наибольший интерес в этом отношении представляют ферриты, обладающие точками компенсации  $\theta_k$ . Было показано, что кривую  $\sigma_s(T)$  с точкой компенсации следует ожидать в ферритах, в которых разность намагниченностей подрешеток при 0° К близка к нулю:  $(\sigma_s)_B - (\sigma_s)_A \rightarrow 0$ . Иными словами, она должна наблюдаться в материалах, которые по своим магнитным свойствам близки к скомпенсированным антиферромагнетикам. Путем замещения в обращенном феррите  $\text{Fe}^{3+}[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  иона железа в подрешетке В полностью или частично немагнитным ионом (или магнитным ионом с малым магнитным моментом) можно уменьшить намагниченность подрешетки и таким способом создать феррит с мало отличающимися намагниченностями подрешеток. Если подрешетки имеют различные температурные зависимости самопроизвольной намагничен-

ности, то в этого типа ферритах, по Неелю, с наибольшей вероятностью следует ожидать кривых с точкой компенсации. Такие ферриты впервые удалось приготовить Гортеру<sup>69</sup>. На рис. 32 приведены кривые зависимости относительной намагниченности  $\sigma/\sigma_0$  от приведенной температуры  $T/\theta$  для серии ферритов  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ , где  $a$  меняется от 0 до 1,7. Видно, что в довольно широкой области составов (от  $a=1$  до  $a=1,7$ ) наблюдаются кривые с точкой компенсации. На рис. 32 для

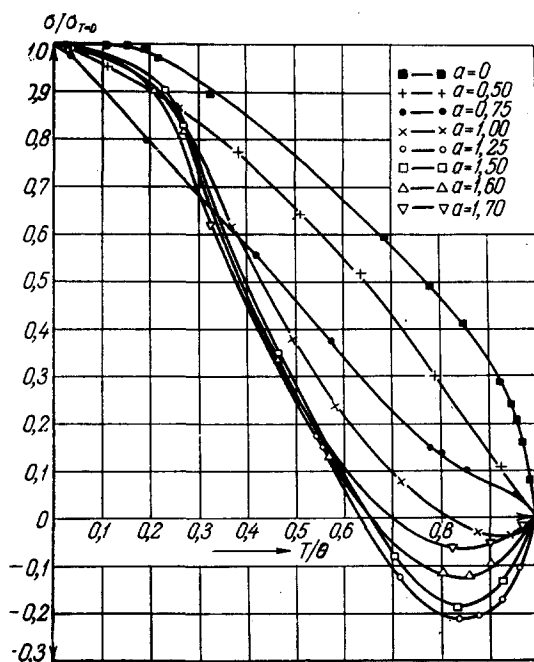


Рис. 32. Температурная зависимость намагниченности для системы  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ . Для наглядности значения  $\sigma/\sigma_0$  выше точки компенсации отложены в отрицательной области, хотя измерения определяют только абсолютные значения<sup>69</sup>.

наглядности значения намагниченности выше точки компенсации  $\theta_k$  отложены в отрицательной области, чтобы подчеркнуть «перевешивание» подрешеток с обратной намагниченностью. На опыте, в действительности, измеряется абсолютная величина намагниченности в направлении поля. Для наблюдения обратной намагниченности выше  $\theta_k$  можно осуществить следующий красивый опыт<sup>70</sup>. В феррите, обладающем точкой компенсации, создается остаточная намагниченность, и он подвешивается на нити в слабом поле. Затем образец подогревается, например, с помощью водяной ванночки. После перехода через точку компенсации остаточная намагниченность меняет свое направление на обратное, в результате чего образец поворачивается на  $180^\circ$ .

Следует указать, что в других ферритах, в которых было соблюдено условие  $(\sigma_s)_B - (\sigma_s)_A \rightarrow 0$ , точки компенсации, несмотря на ожидания, не было найдено. Представляет интерес по этой причине более подробно исследовать ферриты  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-a}\text{Cr}_a\text{O}_4$ , варьируя их состав и термообработку, с целью выявления условий, при которых возникает точка компенсации. Кроме того, поскольку в этих ферритах наиболее ярко проявляется их антиферромагнитная природа, представляет интерес также более

детально изучить особенности кривых намагничивания в окрестностях точки компенсации и точки Кюри. В работе <sup>71</sup> были изготовлены ферриты-хромиты лития, близкие по составу к тем, в которых, согласно Горттеру, наблюдаются точки компенсации. Образцы готовились из окисей Fe и Cr и углекислого Li по обычной порошковой технологии. Измерения производились в интервале температур от 4° С до температур, превышающих точку Кюри на 100—150°. В отличие от работы <sup>69</sup>, где образцы были очень малых размеров, у нас образцы были больших размеров, что позволило измерять их намагниченность более точно (баллистическим методом). Из кривых намагничивания определялась самопроизвольная намагниченность способом экстраполяции кривых истинного намагничивания к нулевому полю и по методу термодинамических коэффициентов (вблизи точки Кюри). Опыты установили, что во всех без исключения изготовленных ферритах наблюдалась неполная компенсация, т. е. в точке компенсации наблюдалась отличная от нуля самопроизвольная намагниченность  $\left( \text{порядка } 0,1-0,5 \frac{\text{гс см}^3}{\text{г}} \right)$ . Термическая обработка не приводила к исчезновению этой намагниченности (см. рис. 33).

Рассмотрим подробнее влияние термической обработки на кривую температурной зависимости самопроизвольной намагниченности. Все образцы были подвергнуты закалке с 1000° С на воздухе (выдержка при 1000° С была 40 минут), а затем, после измерения их свойств в закаленном состоянии, они подвергались ступенчатому отжигу при следующих режимах:

1. отжиг при 500° С, 5 часов,
2. отжиг при 500° С, 24 часа,
3. отжиг при 800° С, 8 часов, или при 1000° С, 5 часов.

Все указанные термообработки резко изменяли зависимость  $\sigma_s(T)$ . Закалка во всех случаях привела к подавлению обратной намагниченности (т. е. намагниченности в интервале  $\theta - \theta_k$ ) и уменьшению  $\theta$  по сравнению с образцом в исходном состоянии (см. рис. 33); наоборот,  $\theta_k$  увеличивалась, так что разность  $\theta - \theta_k$  сильно уменьшилась. Обращает на себя внимание тот факт, что в образце с наименьшим содержанием хрома ( $a=1,25$ ) уменьшение интервала  $\theta - \theta_k$  происходило за счет сильного смещения температуры  $\theta_k$  (точка  $\theta$  меняется по сравнению с исходным состоянием мало). В образце с большим содержанием хрома ( $a=1,6$ ) уменьшение  $\theta - \theta_k$  происходит исключительно за счет резкого уменьшения  $\theta$ , в то время как температуры  $\theta_k$  закаленного и исходного состояний практически одинаковы. В образце с промежуточным содержанием хрома ( $a=1,5$ ) уменьшение интервала температур  $\theta - \theta_k$  происходит за счет изменения как  $\theta$ , так и  $\theta_k$ .

Были проведены также измерения абсолютного насыщения при температуре жидкого гелия. Закалка привела к увеличению магнитных атомных моментов в некоторых случаях почти в полтора раза (см. таблицу V). Это находится в соответствии с фактом подавления обратной намагниченности в интервале  $\theta - \theta_k$  (согласно теории Нееля) и уменьшения величины интервала  $\theta - \theta_k$ . Удивительным фактом является то, что величина намагниченности в точке  $\theta_k$  практически с закалкой не изменяется.

Зависимость  $\sigma_s(T)$  отожженных после закалки образцов тем больше приближалась к кривой для материала в исходном состоянии, чем больше была температура отжига и его длительность (см. рис. 33), т. е. отжиг по сравнению с закалкой производит обратное изменение в кривых  $\sigma_s(T)$ . Величина намагниченности в точке  $\theta_k$  несколько изменяется.

Весьма сильные изменения величин  $\theta$  и  $\sigma_0$ , возникающие в изучаемых ферритах при закалке и отжиге, заставляют предположить, что при этих термообработках происходят катионные перераспределения. Если феррит находится при высокой температуре, то расположения ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  будут соответствовать определенному энергетическому состоянию, и поэтому распределение их по местам А и В подрешеток будет также

определенным. При резкой закалке можно зафиксировать это распределение. При медленном охлаждении ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  распределяются более правильным образом. В соответствии с этим значения  $\theta$  и  $\sigma_0$ , а также другие свойства будут различными в закаленном и отожженном состояниях. При этом указанные свойства, как показывают измерения (см. рис. 33),

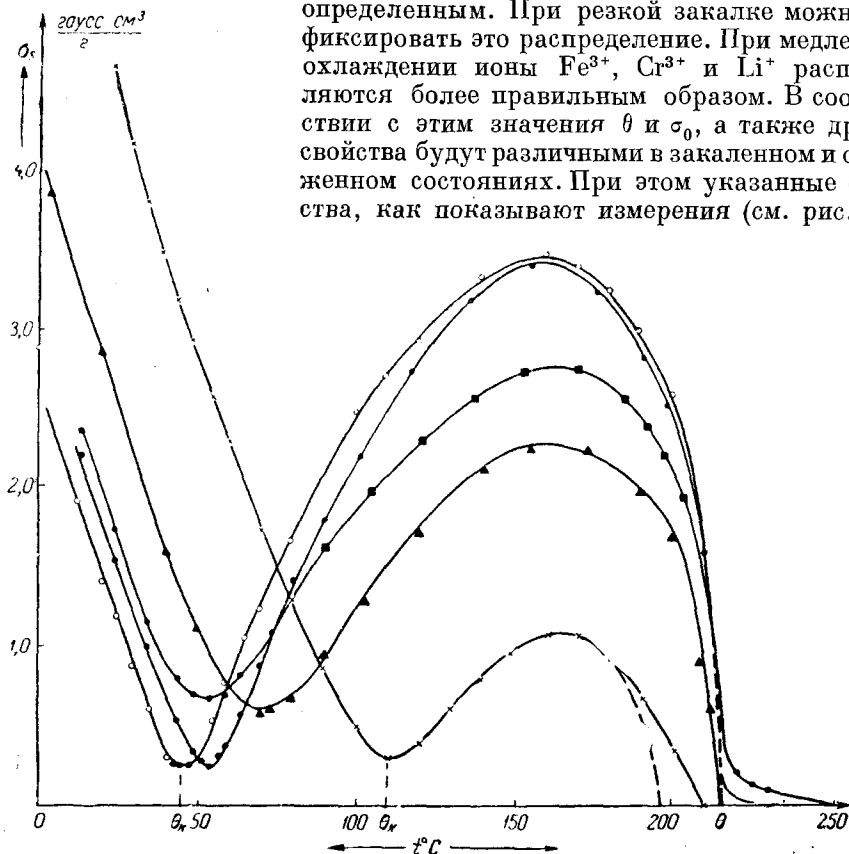


Рис. 33. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в феррите-хромите лития  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $2,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$  при различных термообработках<sup>71</sup>:  
 O—исходное состояние, x—закалка с  $1000^\circ\text{C}$  на воздухе, ▲—отжиг 5 час. при  $500^\circ\text{C}$ , ■—отжиг 24 час. при  $500^\circ\text{C}$ , ---—отжиг 8 час. при  $800^\circ\text{C}$ .

можно менять более или менее обратимо, если менять степень отжига. Это также может приводить к нарушению условия  $(\sigma_s)_B - (\sigma_s)_A \rightarrow 0$ , в результате чего изменяется величина обратной намагниченности в интервале  $\theta - \theta_k$  и смещается точка  $\theta_k$ . Что касается объяснения неполной компенсации, то первоначально высказывалось предположение, что она связана с наличием примеси магнетита, который мог образоваться в процессе получения ферритов. С целью проверки этого предположения были проведены измерения намагниченности образца выше точки Кюри, вплоть до точки Кюри магнетита ( $+578^\circ\text{C}$ ). Эти измерения, однако, установили отсутствие магнетитовой фазы в изучаемых ферритах. Явление неполной компенсации можно было бы объяснить влиянием неоднородности образцов ферритов. В самом деле, наличие в материале участков с различными, хотя и мало отличающимися, температурами компенсации приведет к тому, что в присутствии поля всегда будет наблюдаться намагниченность, соот-

ветствующая соседним участкам, температуры компенсации которых смещены относительно истинной  $\theta_k$ . Как известно, наличие неоднородности приводит также к образованию длинного «хвоста» самопроизвольной намагниченности и к уменьшению наклона кривой  $\sigma_s(T)$  в области точки Кюри. Ясно, что компенсация будет тем более полной в тех образцах,

Таблица V

Состав ферритов-хромитов лития	Температура компенсации по Гортеру, °C	Температура компенсации по Работе <sup>71</sup> , °C	Температура Кюри $\theta$ по Гортеру, °C	Температура Кюри $\theta$ <sup>71</sup> , °C	$\sigma_0$ по Гортеру в магнетонах Бора	$\sigma_0$ по <sup>71</sup> в отожженном состоянии	$\sigma_0$ по <sup>71</sup> в замкнутом состоянии	$\sigma_0$ по теории Нееля
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{Cr}_2\text{O}_3$	+38	+45	+214	+217	0,61	0,68	0,74	0,91
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$	-16	-6	+119	+108	—	—	—	—
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,8 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,2 \text{Cr}_2\text{O}_3$	+11	+7	+167	+147	0,42	0,39	0,57	1,9
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,4 \text{Cr}_2\text{O}_3$	+20	+15	+155	+160	0,22	0,24	0,31	3,7

в которых указанный «хвост» мал, а наклон кривой  $\sigma_s(T)$  в точке Кюри будет максимально большим. Рассмотрение рис. 33 однако не показывает соответствия между длиной «хвостов», наклоном  $\sigma_s(T)$  и величиной неполной компенсации при различных термообработках. Таким образом, факт наличия неполной компенсации пока не находит себе объяснения \*).

Возможно, что неполная компенсация объясняется другими причинами, например сложным влиянием катионного распределения. Согласно теории Нееля, полная компенсация должна наблюдаться при строго правильном распределении ионов по А- и В-местам и при определенном соотношении взаимодействий АВ, ВВ и А—А. Если эти условия в какой-то степени нарушены, то может получиться кривая  $\sigma_s(T)$  промежуточного типа.

Существенным расхождением опытных данных с теорией для ферритов-хромитов лития является то, что имеется значительное отличие между экспериментальными значениями  $\sigma_0$  и значениями, вычисленными по теории Нееля из катионного распределения (см. табл. V). На это обстоятельство уже указывал Гортер <sup>69</sup>. Это различие он объясняет тем, что в теории Нееля пренебрегается взаимодействием В—В (или А—А) по сравнению с А—В. Если, согласно Яфету и Киттелю, принять во внимание В—В- или А—А-взаимодействие, то магнитные моменты в подрешетках (в основном состоянии, при 0°K) будут устанавливаться под углом, что приведет к уменьшению  $\sigma_0$  для ферритов.

Наконец, представляет интерес сравнить характер кривых намагничивания в окрестности температур  $\theta_k$  и  $\theta$ . Рассмотрим вначале характер намагничивания в окрестности точки Кюри. На рис. 34 приведены кривые  $\frac{H}{\sigma} (\sigma^2)$  для одного из ферритов-хромитов лития. Видно, что как и для обычных ферромагнетиков (см. раздел I), в феррите истинное намагничивание вблизи точки Кюри хорошо описывается уравнением  $\alpha + \beta \sigma^2 = H/\sigma$ . Это же имеет место и для других ферритов <sup>72</sup>

\*) Следует заметить, что Гортеру <sup>69</sup> также не удалось получить полной компенсации намагниченности в  $\theta_k$ . Это сразу видно, если кривые рис. 32 перестроить по типу рис. 33.

(не обладающих точками компенсации). Таким образом, термодинамическая теория ферромагнитного превращения может быть распространена и на объяснение явлений вблизи точки Кюри в некомпенсированных антиферромагнетиках. Термодинамический потенциал здесь необходимо раскладывать в ряд по четным степеням разности намагниченностей подрешеток. Характерным отличием поведения ферритов, обладающих

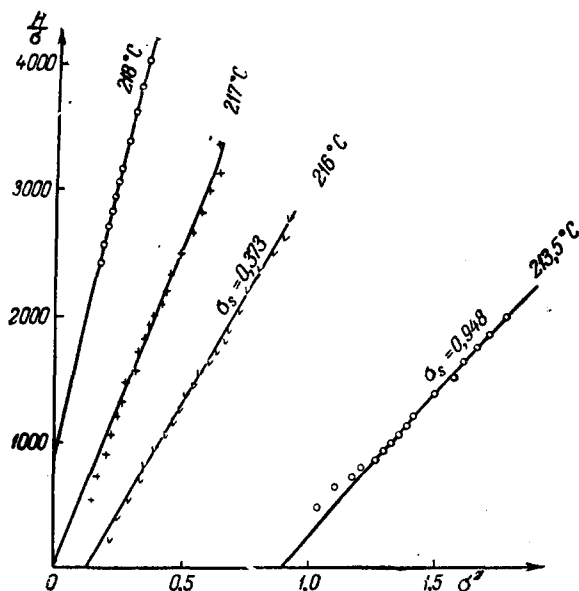


Рис. 34. Зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  для феррита-хромита лития вблизи точки Кюри <sup>71</sup>.

точками компенсации, по сравнению с ферритами, не имеющими таковых, является малый парапроцесс в точке Кюри. Как отмечалось в разделе I, сравнение величин парапроцесса для различных материалов возможно производить по наклону кривой  $\sigma(H^{1/3})$  в «самой» точке Кюри. Измерения показали, что коэффициент при  $H^{1/3}$  для первых ферритов гораздо меньше по величине, чем для вторых. Это находится в соответствии со значениями их атомных магнитных моментов.

На рис. 35 даны кривые намагничивания для феррита  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $2,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ , снятые при температуре компенсации  $\theta_k = 44^\circ\text{C}$ , несколько ниже и несколько выше  $\theta_k$ , а также для сравнения вблизи точки Кюри ( $217^\circ\text{C}$ ). Видно, что кривые, соответствующие области  $\theta_k$ , резко отличаются от кривых в области  $\theta$ . Кривые в области  $\theta_k$  носят ярко выраженный ферромагнитный характер, парапроцесс на них оказывает малое влияние, и на них обнаруживается тенденция приближения к техническому насыщению. На рис. 36 даны кривые зависимости восприимчивости от поля. Эти кривые носят характер кривых Столетова. Все указанные факты говорят о том, что точка  $\theta_k$  не является точкой магнитного превращения в обычном понимании этого слова.

Укажем, наконец, что недавно французские авторы <sup>73,74,75</sup> исследовали новую группу ферритов (редкоземельных), в которых наблюдаются точки компенсации. Редкоземельные ферриты, имеющие формулу  $\text{M}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ , где М — один из редкоземельных элементов, могут в зависимости от концентрации  $\text{M}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  иметь структуру перовскита

или граната. Авторами работы<sup>75</sup>, например, был приготовлен феррит  $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который имеет структуру граната, тогда как феррит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3$  обладает структурой перовскита. Магнитные измерения<sup>74</sup> установили, что первый феррит имеет точку компенсации  $\theta_h \approx 290^\circ\text{K}$  и

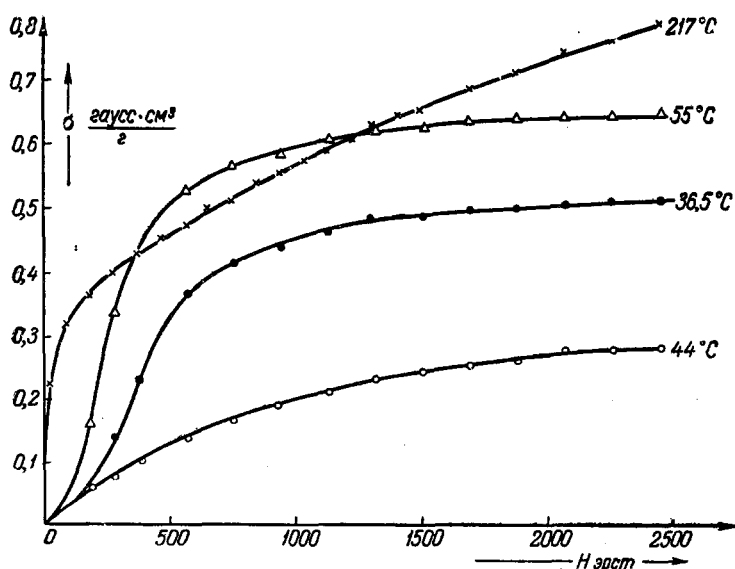


Рис. 35. Кривые намагничивания феррита-хромита лития в окрестности точки компенсации<sup>71</sup>.

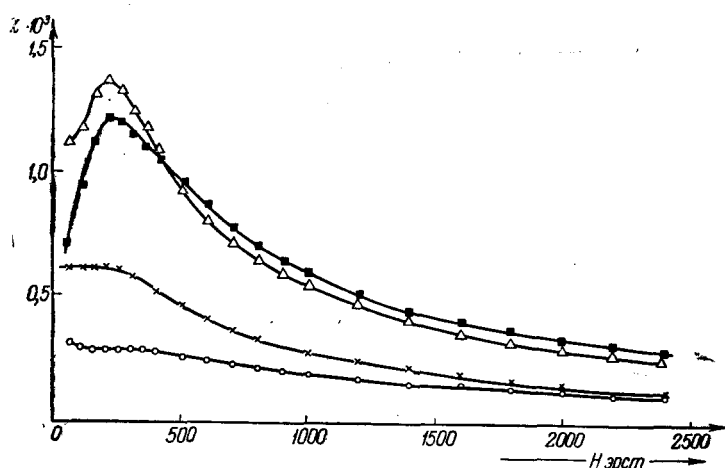


Рис. 36. Кривые Столетова в окрестности точки компенсации<sup>71</sup>.

$\theta = 564^\circ\text{K}$  (см. рис. 37), в то время как у второго точки  $\theta_h$  не обнаруживается ( $\theta = 670^\circ\text{K}$ , рис. 38). Полученная в более ранней работе<sup>76</sup> кривая  $\sigma(T)$  для феррита гадолиния, на которой обнаруживаются две точки компенсации, по мнению авторов, объясняется тем, что исследуемый феррит представлял смесь  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , что и привело к усложнению кривой  $\sigma_s(T)$ .

Исследования других редкоземельных ферритов типа граната, а именно  $3\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$  (где  $\text{M} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ), показали, что они также обнаруживают точки компенсации. На рис. 39

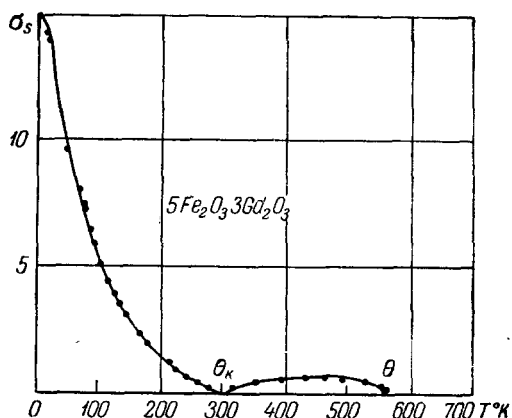


Рис. 37. Температурная зависимость намагниченности (в  $\mu B$  на моль) для железного граната гадолиния<sup>74</sup>.

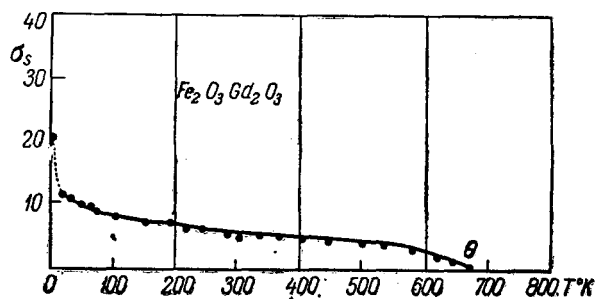


Рис. 38. Температурная зависимость намагниченности (в  $\mu B$  на моль) для железного перовскита гадолиния<sup>74</sup>.

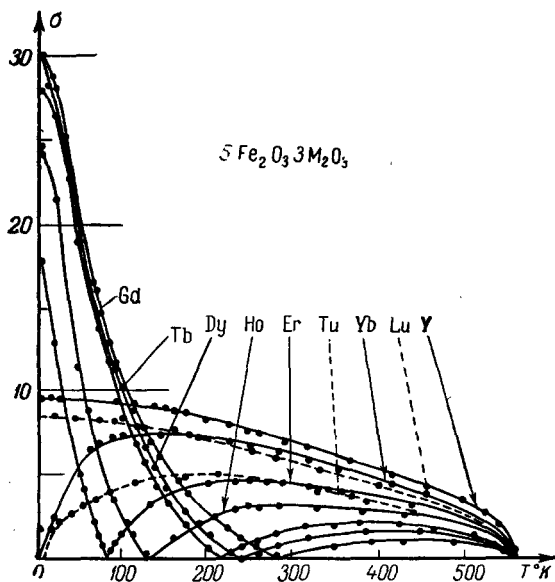


Рис. 39. Кривые температурной зависимости намагниченности (в  $\mu B$  на моль) для железных гранатов редкоземельных элементов.



изображены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности этих ферритов (в магнетонах Бора, отнесенных к одному молю). Все ферриты (за исключением  $M = \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ ) имеют точки компенсации. В таблице VI даны значения  $\theta_h$ ,  $\theta$  и  $\sigma_0$  (в  $\mu B$ ).

Таблица VI

М	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb
$\theta_h^\circ \text{ K} \pm 2$	246	220	136	84	$4 < \theta_h < 20,4$	$\sim 0$
$\theta^\circ \text{ K} \pm 2$	568	560	567	556	549	548
$\sigma_0$ (в $\mu B$ )	28,3	29,6	24,7	18,7	2,0	$0 \pm 0,3$

На примере редкоземельных ферритов видно, что для существования в феррите точек компенсации необходимо не только существование малой разности намагниченностей подрешеток, но также наличие определенной структуры решетки, или, что то же, определенного расположения ионов Fe и M и взаимодействия между ними.

В связи с рассмотрением ферритов, обладающих точками компенсации, упомянем также об аномалии температурной зависимости  $g$ -фактора Ландэ, которая наблюдается в этих ферритах. Исследования установили, что в ферритах-хромитах лития<sup>77</sup> и в феррите гадолиния<sup>78</sup> на температуры компенсации приходится резкий рост  $g_{\text{эфф.}}$ . Именно в случае первого феррита он достигает значения  $\sim 7$ , в то время как во втором  $\sim 11$ .

Причина этого еще до конца не выяснена, однако ясно, что возрастание  $g$  сверх значения 2 является кажущимся явлением; оно не связано с влиянием орбитальных моментов, а объясняется сложным влиянием подрешеток на резонансные свойства ферритов, поскольку в указанных работах определение  $g$  производилось резонансным методом.

## II. 7. Электрические свойства ферритов вблизи точки Кюри

До сих пор имеется мало данных по исследованию различных электрических явлений (электропроводности термо э. д. с., гальваномагнитных эффектов и др.) в области точки Кюри в материалах типа ферритов. Между тем эти данные представляют значительный интерес, так как на основании их можно было бы сделать суждение об особенностях магнитных превращений в этого рода материалах.

Комар и Ключин<sup>79</sup> предприняли измерения температурной зависимости электросопротивления ферритов. Ферриты являются электронными полупроводниками, и для них должен быть справедлив экспоненциальный закон изменения сопротивления с температурой. Действительно, на рис. 40, где даны результаты измерений сопротивления для никелевого, медного

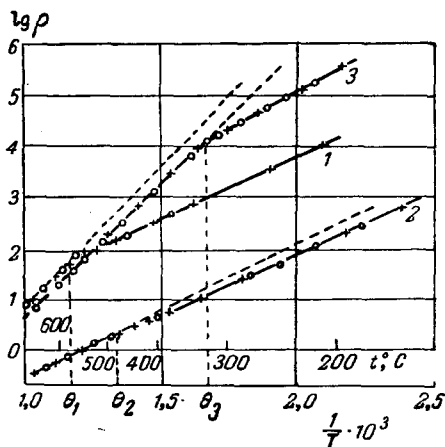


Рис. 40. Температурная зависимость электросопротивления ферритов: 1—никелевого, 2—медного, 3—магниевого<sup>79</sup>.

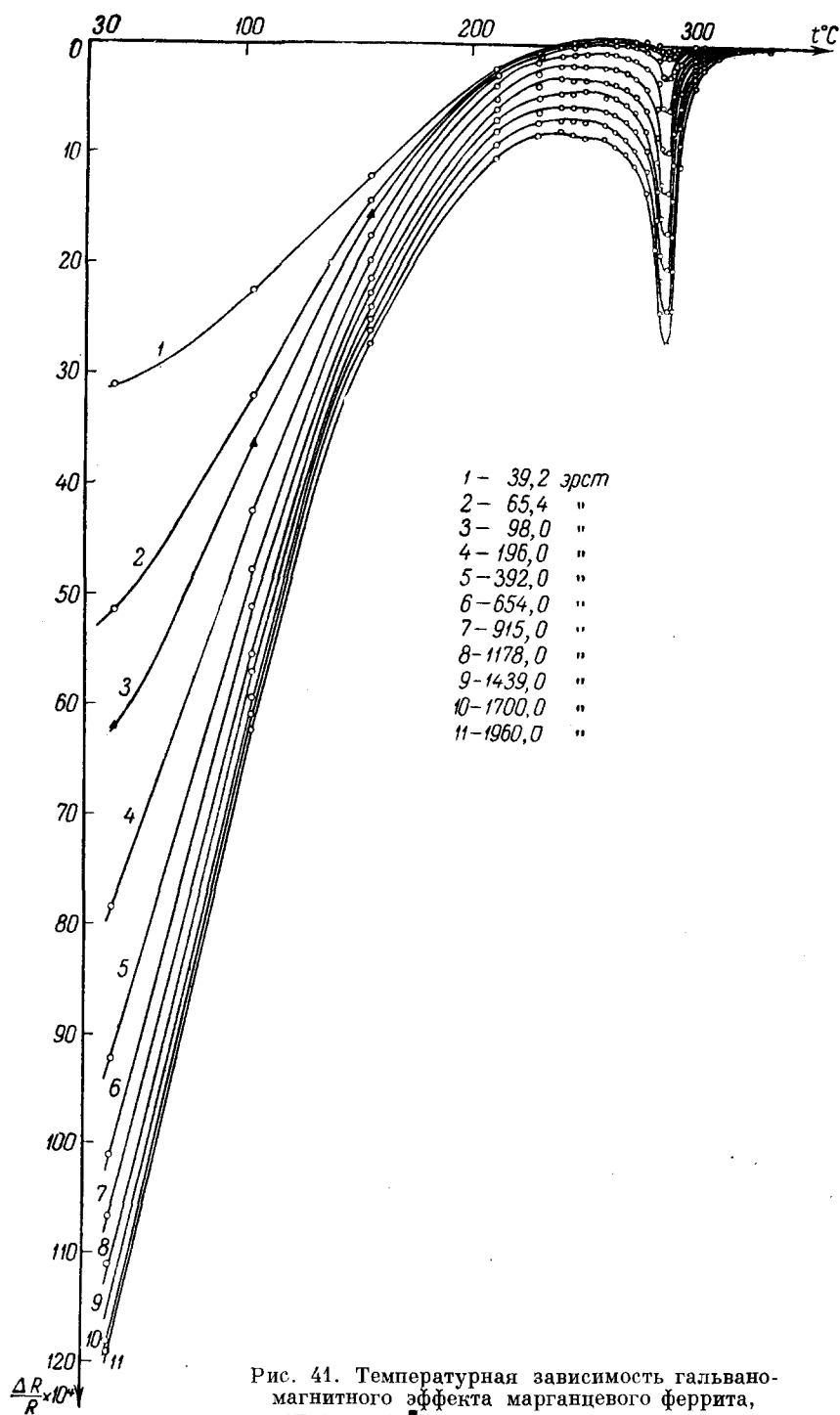


Рис. 41. Температурная зависимость гальвано-магнитного эффекта марганцевого феррита, снятая при различных магнитных полях.

и магниевого ферритов, наблюдается линейная зависимость  $\lg \rho$  от  $1/T$  (см. также <sup>80</sup>). Прямые испытывают заметный излом, который приходится на точку Кюри (аномалия сопротивления). Существование аномалий электросопротивления в ферритах подтверждается измерениями гальваноманетного эффекта. На рис. 41 приведена серия кривых  $\frac{\Delta R}{R}(T)$  для феррита марганца, снятых при различных полях <sup>81</sup>. Видно, что в области точки Кюри имеет место максимум отрицательного гальваноманетного эффекта, который обусловлен парапроцессами. Наличие этого эффекта говорит о том, что самопроизвольная намагниченность влияет на электроны проводимости и что его природа та же, что и природа возникновения излома на рис. 40<sup>82</sup>. Влияние самопроизвольной намагниченности на электросопротивление ферромагнитных полупроводников недавно было теоретически рассчитано, исходя из квантовомеханических соображений <sup>82</sup>.

Из других «немагнитных» явлений в области точки Кюри в материалах типа ферритов наблюдались аномалии теплового расширения <sup>83</sup>. В работах <sup>84</sup> и <sup>85</sup> соответственно измерялся магнитокалорический эффект и аномалия теплоемкости.

Анализ поведения «немагнитных» свойств некомпенсированных антиферромагнетиков затрудняется в виду малочисленности экспериментальных данных.

## II. 8. О природе слабого «ферромагнетизма» в веществах типа гематита

Магнитные свойства гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) изучались многими исследователями, которые неизменно обнаруживали в нем слабую самопроизвольную намагниченность. По Неелю <sup>86</sup>, гематит является антиферромагнетиком, и указанный слабый «ферромагнетизм», по его мнению, обязан своим происхождением влиянию дефектов решетки и примесей. Антиферромагнитная природа гематита подтверждается нейтронографическим исследованием <sup>53</sup>; нейтронограммы, однако, показывают, что в некоторых температурных точках магнитная структура гематита несколько изменяет свой вид.

Дзялошинский <sup>87</sup> недавно рассмотрел магнитные переходы в гематите с термодинамической точки зрения. Он показал, что наличие слабой самопроизвольной намагниченности в гематите может являться следствием изменения магнитной симметрии спинов в решетке, возникающей при магнитном переходе. Магнитная симметрия определяется не только обычными поворотами, отражениями и трансляциями, которые имеют место в кристаллографической симметрии, но дополнительно комбинацией преобразований, связанных с изменением знаков спинов:  $\vec{\mu} \rightarrow -\vec{\mu}$ . Если кристаллографическая симметрия является скалярной, т. е. определяется скалярной функцией (например, плотностью заряда в решетке  $-\rho(x, y, z)$ ), то магнитная симметрия является векторной, ибо определяется векторной функцией  $\vec{\mu}(x, y, z)$ .

На рис. 42 в упрощенном виде представлена антиферромагнитная структура гематита, существующая по обе стороны точки низкотемпературного магнитного превращения: *a* — ниже и *b* — выше точки превращения.

Дзялошинский показал, что в структуре *b* магнитная симметрия допускает возникновение некомпенсированного антиферромагнетизма. Последний возникает потому, что при изменении магнитной симметрии возможен «выход» магнитных моментов из своих плоскостей (на рис. 42, *b*, вид

сверху), в результате чего геометрическая сумма магнитных моментов не будет равна нулю. Это и вызывает наблюдаемую на опыте самопроизвольную намагниченность гематита. В структуре *a* при всех возможных

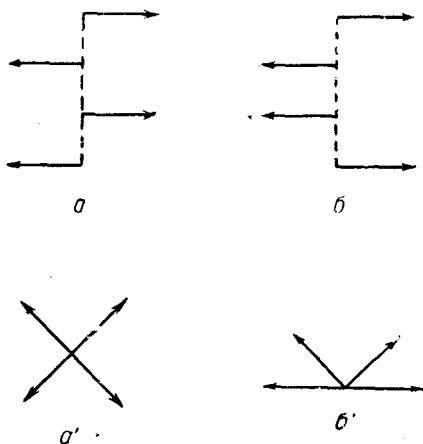


Рис. 42. К объяснению слабого ферромагнетизма гематита.

расположения магнитных моментов, допускаемых магнитной симметрией, результирующий магнитный момент равен нулю (рис. 42, *a'*), и здесь может иметь место только скомпенсированный антиферромагнетизм. Далее автор, исходя из термодинамических соображений и пользуясь теорией фазовых переходов II рода Ландау, показал, что величина самопроизвольной намагниченности в гематите мала; она обусловлена не обменными силами, а магнитным дипольным взаимодействием в решетке.

Теория Дзялошинского может быть применена и для объяснения природы слабой самопроизвольной намагниченности в карбонатах кобальта и марганца ( $\text{CoCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ ), недавно обнаруженной в опытах Боровика-Романова и Орловой<sup>88</sup>. Было показано, что при низких температурах в этих веществах намагниченность (рис. 43) подчиняется соотношению

$$M = M_s + \chi H,$$

где  $M_s$  — самопроизвольная намагниченность, а  $\chi$  — восприимчивость. Путем экстраполяции прямых к нулевому полю можно определить значения  $M_s$ .

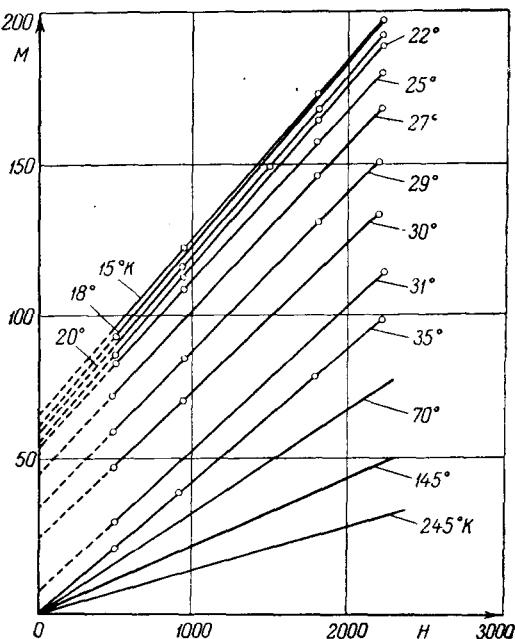


Рис. 43. Изотермы намагничивания для  $\text{MnCO}_3$ <sup>88</sup>.

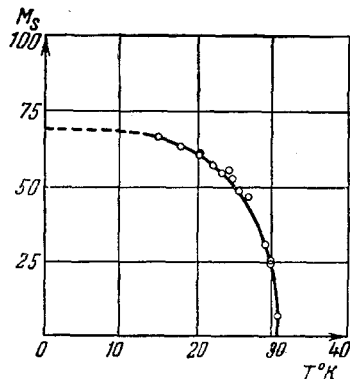


Рис. 44. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности для  $\text{MnCO}_3$ <sup>88</sup>.

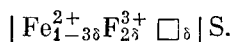
На рис. 44 дана температурная зависимость  $M_s$  для одного из этих веществ. Авторы считают, что при температурах ниже  $\theta = 31,5^\circ \text{K}$  для  $\text{MnCO}_3$  и  $\theta = 17,5^\circ \text{K}$  для  $\text{CoCO}_3$  возникает антиферромагнетизм. Однако

в отличие от обычных антиферромагнетиков магнитные моменты подрешеток устанавливаются не строго антипараллельно, а повернуты на некоторый угол, в результате чего возникает отличная от нуля самопроизвольная намагниченность. В случае гематита, карбонатов кобальта и марганца мы сталкиваемся, таким образом, с любопытным явлением возникновения раскомпенсированного антиферромагнетизма в чистых антиферромагнетиках при наличии магнитных ионов только одного сорта.

## II. 9. Изучение магнитных превращений в пирротине

В последнее время проявляется большой интерес к исследованию магнитных, электрических и других свойств соединений элементов переходной группы с серой, теллуром и селеном<sup>89, 90, 91, 64</sup>. Это объясняется тем, что многие из указанных веществ принадлежат к группе веществ, в которых при определенных условиях возникает антиферромагнетизм или нескомпенсированный антиферромагнетизм. Последний здесь возникает при отклонении от стехиометрического состава. Наиболее подробные данные о магнитных свойствах в литературе имеются для сульфида железа. Рассмотрим характер магнитных превращений в этом веществе.

Сульфид железа имеет решетку Ni—As. Катионы распределяются в гексагональных слоях, перпендикулярных к оси *c*. Поэтому эта решетка может быть подразделена на две подрешетки *A* и *B*, образованные четными и нечетными слоями. Между соседями, лежащими в смежных слоях, устанавливается антиферромагнитное взаимодействие. В стехиометрическом составе FeS подрешетки эквивалентны, и поэтому это соединение является антиферромагнетиком. В FeS ионы железа и серы двухвалентны ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$ ). При добавлении к FeS избытка серы ( $\text{FeS}_{1+\delta}$  или  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$ ) образуется твердый раствор вычитания, т. е. все металлические места остаются заполненными и появляются вакансии в количестве  $\delta$ . Кроме того, при избытке серы неизбежно должны появляться ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Действительно, если записать формулу сульфида железа, имеющего избыток серы, в виде  $(\text{Fe}_{1-\delta}\square)_{\delta}\text{S}$ , где  $\square$  обозначает вакансии, то видно, что  $1-\delta$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  не смогут скомпенсировать заряд ионов  $\text{S}^{2-}$ . Следовательно, для компенсации валентности должно возникать какое-то количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом число  $\text{Fe}^{2+}$  уменьшится. Расчет показывает, что формулу сульфида железа с избытком серы можно записать в виде



Таким образом, в общем случае решетка сульфида железа очень сложна; в ней имеются вакансии катионных мест, по которым размещаются ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В зависимости от того, как ионы распределяются по местам *A* и *B*, в подрешетках возникает антиферромагнетизм или нескомпенсированный антиферромагнетизм. Так как с температурой ионы будут перемещаться по вакансиям или сами вакансии будут перемещаться, то можно ожидать очень сложной температурной зависимости магнитных свойств в сульфиде железа. На рис. 45 дана зависимость  $\chi(T)$  для  $\text{FeS}_{1.1}$  (природный пирротин) по данным<sup>91</sup>. Аналогичный ход кривых был получен в работе<sup>64</sup> для синтетического сульфида железа (состава, близкого к пирротину). Начиная с комнатной температуры и до  $200^\circ\text{C}$ , намагниченность несколько падает, но примерно при  $220^\circ\text{C}$  она резко возрастает, обнаруживая так называемый  $\lambda$ -пик. При дальнейшем повышении температуры намагниченность падает по обычной вейссовской кривой до точки Кюри ( $320^\circ\text{C}$ ). До  $200^\circ\text{C}$  у пирротина проявляется температурный гистерезис магнитных

свойств, ход кривой  $\chi(T)$  и величина  $\lambda$ -пика зависят от скорости нагрева и охлаждения. На рис. 45 стрелками показано направление изменения температуры, а цифрами — последовательность нагревов и охлаждений. Как видно из рис. 46, при очень быстром охлаждении (см. кривые под цифрой 4)  $\lambda$ -пика вовсе не получается, и вся кривая, начиная от комнатной температуры до точки Кюри, носит обычный, «вейссовский» характер.

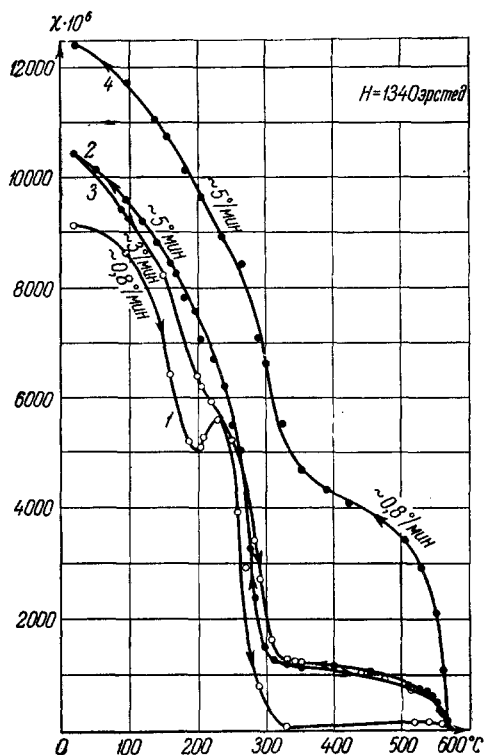


Рис. 45. Зависимость  $\chi$  для пирротина от температуры в интервале 20—600° С при напряженности поля 1340 эрстед. Стрелками показано направление изменения температуры, цифрами — последовательность нагревов и охлаждений. На кривых также указана скорость изменения температуры<sup>91</sup>.

(см. кривую под номером 5 на рис. 46), вследствие облегчения диффузии, ускоряется переход «замороженного», старого распределения в новое.

Исследованию пирротина выше точки Кюри посвящена работа<sup>92</sup>, в которой обнаружено резкое падение восприимчивости пирротина при 570° С. Неель<sup>93</sup> и другие авторы<sup>94</sup> высказали гипотезу, что при этой температуре исчезает упорядоченная структура вакансий. Однако последующие измерения показали, что наличие превращения при 570° С связано с побочными явлениями<sup>91, 94</sup>. Если измерения производить на воздухе, то обнаруживается большая чувствительность свойств пирротина к кислороду. При первоначальном нагреве выше 300° С (рис. 45) восприимчивость в ряде случаев повышается, затем падает при 570° С. После выдержки около 600° С кривая охлаждения 2 (рис. 46) идет выше кривой предшествующего нагрева, обнаруживая типичную форму кривой двухфазного

Причиной гистерезиса, обнаруживаемого на рис. 45 и 46, является перераспределение вакансий, возникающих в решетке пирротина ниже температуры 220° С. Это перераспределение носит диффузионный характер. Убедительным доказательством этого служат кривые, приведенные на рис. 47, а и б. Здесь показана зависимость восприимчивости от времени выдержки при температуре 221° С, соответствующей  $\lambda$ -пику при нагревании (кривая а), и аналогичная зависимость, соответствующая изотермической выдержке при 208° С в процессе охлаждения (кривая б). Поскольку имеется конечное время релаксации, необходимое для изменения в расположении вакансий при переходе от одного распределения к другому, постольку в случае ускоренного охлаждения новое распределение полностью не успевает установиться и старое распределение остается частично «замороженным». Этим и объясняется отсутствие  $\lambda$ -пика при быстром охлаждении (см. рис. 46, кривая под цифрой 4). Здесь образование нового распределения было настолько незначительным, что вещество практически состояло целиком из «замороженного» старого распределения. При последующем более медленном нагревании

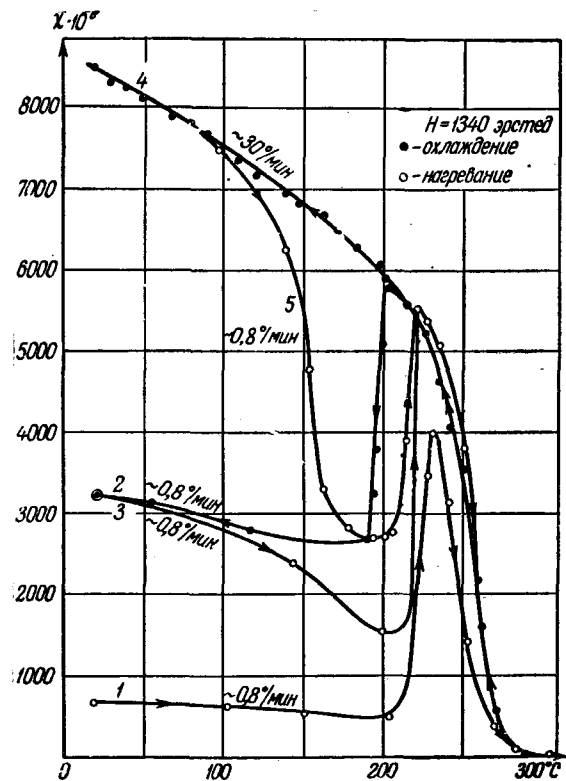


Рис. 46. Зависимость  $\chi$  от  $t^\circ$  для пирротина в интервале  $20-300^\circ\text{C}$  (при  $H=1340$  эрстед), быстрое охлаждение<sup>91</sup>.

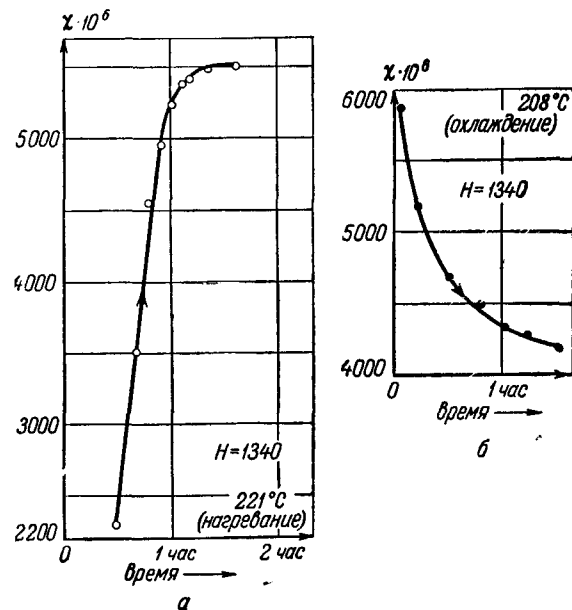


Рис. 47. Зависимость магнитной восприимчивости пирротина от времени при изотермической выдержке в поле 1340 эрстед. а— $221^\circ\text{C}$  выдержка при нагреве, б— $208^\circ\text{C}$  выдержка при охлаждении<sup>91</sup>.

состояния с двумя точками Кюри. Создается впечатление, что пирротин при повышенных температурах насыщается кислородом и образует вторую ферромагнитную фазу с точкой Кюри  $570^\circ\text{C}$ . Такой фазой может быть  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , т. е. магнетитовая фаза примерно с такой же точкой Кюри. Маскирующее влияние магнетитоподобной фазы было обнаружено и у  $\text{FeTe}$ , принадлежащего к тому же семейству соединений, что и  $\text{FeS}_{1.1}$ . Для проверки этого предположения было проведено исследование поведения

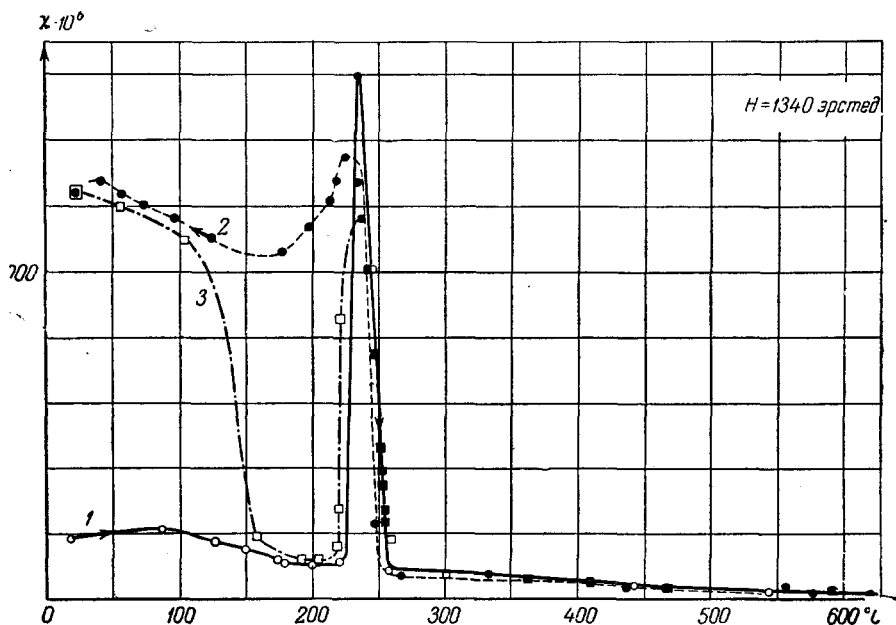


Рис. 48. Зависимость магнитной восприимчивости пирротина от температуры в интервале  $20\text{--}640^\circ\text{C}$  при нагревании без доступа воздуха в поле  $1340$  эрстед. Стрелками показано направление изменения температуры, цифрами — последовательность нагревов и охлаждений<sup>91</sup>.

кривых  $\chi(T)$  в интервале  $20\text{--}600^\circ\text{C}$  у образцов, нагреваемых и охлаждаемых в ампуле без доступа воздуха. Как видно из рис. 48, кривые, соответствующие последовательным нагревам и охлаждениям, не обнаруживают характерной точки при  $570^\circ\text{C}$ .

В литературе<sup>93, 94, 64</sup> имеется несколько попыток объяснения температурного хода намагничивания в пирротине. Обычно при этом рассматривают четыре температурные точки:  $\theta_N$ ,  $\theta_V$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_n$ . Если пирротин охлаждается с высокой температуры, то при  $\theta_N$  ( $\approx 330\text{--}340^\circ\text{C}$ ) происходит антиферромагнитное превращение, т. е. ниже  $\theta_N$  в веществе имеет место антиферромагнитное упорядочение спинов. При дальнейшем охлаждении в точке  $\theta_V$  ( $\approx 320^\circ\text{C}$ ) начинают упорядочиваться вакансии. При определенной степени упорядочения вещество переходит из антиферромагнитного состояния в состояние некомпенсированного антиферромагнетизма с точкой Кюри  $\theta_c$  ( $\approx 320^\circ\text{C}$ ). Однако при  $\theta_n$  ( $220^\circ\text{C}$ ) порядок в расположении вакансий начинает разрушаться и некомпенсированный антиферромагнетизм резко уменьшается.

Остается неясным, однако, почему в точке  $\theta_n$  происходит разупорядочение вакансий. Для объяснения этого Лотгеринг<sup>64</sup> недавно высказал предположение, что процессы упорядочения спинов и упорядочения вакансий не могут проходить независимо друг от друга (одно влияет



на другое). Наличие связи между ними, по его мнению, возможно потому, что как при процессе упорядочения спинов, так и при процессе упорядочения вакансий происходит изменение параметра решетки, которое должно приводить как к изменениям в обменном взаимодействии, так и к структурным изменениям вещества. Справедливость этого объяснения должна быть проверена измерениями температурной зависимости теплоемкости и теплового расширения, на основании которых можно было бы оценить изменения энергии и параметров решеток, возникающие в точках  $\theta_N$ ,  $\theta_V$ ,  $\theta_c$  и  $\theta_n$ . Таких измерений пока не существует.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Weiss, J. phys. et radium 6, 661 (1907).
2. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 19, 627 (1937); Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951; Электродинамика сплошных сред, Гостехиздат, 1957.
3. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 485 (1947).
4. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 17, 833 (1947).
5. W. Gerlach, Zs Electrochem. 45 151—170 (1939); русск. перев. см. УФН 23, 368 (1940).
6. R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin, 1939; С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948; Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955.
7. К. П. Белов и А. Н. Горяга, ФММ 2, 441 (1956).
8. А. Н. Горяга, Кандидатская диссертация, физфак МГУ, 1958.
9. H. Rotter, Phil. Mag. 13, 233 (1932).
10. Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, ОНТИ, 1939.
11. P. Weiss et R. Forrer, Ann. Phys. 5, 153 (1926).
12. К. П. Белов и И. К. Панина, ДАН 111, 985 (1956).
13. Я. Пачес, Кандидатская диссертация, физфак МГУ, 1956.
14. К. Белов и Я. Пачес, ФММ 4, 48 (1957).
15. F. Forrer, J. Phys. 1, 49 (1930); 4, 86, 109, 427, 501 (1933).
16. J. Went, Physica 17, 596 (1951).
17. W. Sucksmith, J. phys. et radium 12, 430 (1951).
18. A. Simpson, R. Tredgold, Proc. Phys. Soc. B67, 38 (1954).
19. J. Crangl, Phil. Mag. 46, 499 (1955).
20. К. П. Белов и А. Н. Горяга, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, № 8 (1957).
21. A. Kusmann u. A. Schulze, Zs. f. Phys. 38, 42 (1937).
22. Д. И. Волков и В. И. Чечерников, ЖЭТФ 27, 208 (1954).
23. H. Rotter, Proc. Roy. Soc. 146, 362 (1934).
24. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, ЖЭТФ 25, 327 (1953).
25. D. Smith, Phys. Rev. 102, 959 (1956).
26. H. Ebert u. A. Kusmann, Zs. f. Phys. 38, 437 (1937).
27. К. П. Белов, ДАН 91, 807 (1948); ЖТФ 19, 1032 (1949).
28. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 19, 36 (1949); УФН 38, вып. 4 (1949).
29. Б. М. Вул, Л. В. Верещагин, ДАН 48, 662 (1945); Г. А. Смоленский, Р. Е. Пасынков, ДАН 79, 431 (1950); Л. П. Холоденко и М. Я. Широков, ЖЭТФ 21, 1250 (1951); Е. В. Сняжков и И. А. Ижак, ДАН 100, 243 (1955).
30. И. С. Желудев и Л. А. Шувалов, Кристаллография 1, вып. 6 (1956).
31. К. П. Белов, ФММ 2, 447 (1956).
32. К. П. Белов, Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, 2-е изд, Гостехиздат, 1957.
33. И. К. Панина, Кандидатская диссертация, физфак МГУ, 1957.
34. R. Fowler a. P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A124, 1 (1929).
35. L. Patrick, Phys. Rev. 93, 384 (1954).
36. К. П. Белов и А. М. Радомцева, Вестник Моск. ун-та, вып 2 (1958).
37. Р. Бозорт, Ферромагнетизм, ИЛ, 1955.
38. К. П. Белов и Г. А. Зайцева, ФММ 1, 404 (1955).
39. К. П. Белов, Е. П. Свирина и Ю. В. Белоус, ФММ 6, вып 4 (1953).
40. Л. Д. Ландау, Sow. Phys. 4, 675 (1933).
41. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, Sow. Phys. 6, 66, 255 (1935).
42. С. С. Шалыт, ЖЭТФ 8, 518 (1938).
43. H. Bizette, C. Squire, B. Tsai, Compt. rend. 207, 449 (1938).
44. L. Patrick, Phys. Rev. 93, 370 (1954).

45. A. Meyer, P. Taglang, *Compt. rend.* **239**, № 23, 1611 (1954).
46. A. Kussmann, E. Raub, *Naturwissenschaften* **42**, № 14, 411 (1955).
47. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955. См. также сб. статей «Антиферромагнетизм» под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ (1956).
48. А. С. Боровик-Романов, В. Р. Карасик, Н. М. Крайнес, *ЖЭТФ* **31**, 20 (1956).
49. М. О. Рострюкова, *ДАН* **96**, 959 (1954).
50. M. Foëx, *Compt. rend. Acad. sci.* **227**, 193 (1948).
51. N. Tombs, H. Rooksby, *Nature* **165**, 442 (1950).
52. A. Snow, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 127 (1953).
53. C. Shull, W. Strauser, E. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951); Р. П. Озеров, *УФН XLVII*, 445 (1952).
54. R. Erickson, C. Shull, *Phys. Rev.* **83**, 208 (1951).
55. L. Maxwell, T. McCuire, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 279 (1953).
56. C. Kittel, *Phys. Rev.* **82**, 565 (1951).
57. J. Ubink, J. Poulis, A. Gerritsen, C. Gorter, *Physica* **18**, 361 (1951).
58. N. Poulis, G. Hardemann, *Bölger Physica* **18**, 429 (1952).
59. J. Van-Vleck, *J. Chem. Phys.* **9**, 85 (1941).
60. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов, *ЖЭТФ* **19**, 256 (1949); С. В. Тябликов, *ФММ* **2**, 193 (1956); А. Ц. Амагун, *ФММ* **3**, 409 (1956).
61. К. Б. Власов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **18**, 339 (1954).
62. J. Hastings u. L. Corliss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 114 (1953).
63. L. Neel, *Ann. Phys.* **3**, 137 (1948).
64. F. Lotgering, *Philips. Res. Rep.* **11**, № 3, 190, № 4, 337 (1956).
65. Y. Yafet, Ch. Kittel, *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952).
66. K. Nissen, *Philips. Res. Rep.* **9**, 197 (1954).
67. С. В. Тябликов, *ФММ* **3**, 3 (1956); Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош, *Радиотехн. и электр.* **2**, 334 (1956).
68. К. Б. Власов и Б. Х. Ишмухаметов, *ЖЭТФ* **27**, 75 (1954).
69. E. W. Gorter, *Philips. Res. Rep.* **9**, 295—320, 321—365, 403—443 (1954); см. перевод А. С. Пахомова и Н. А. Смолькова, *УФН LVII*, вып. 2 и 3 (1955).
70. E. W. Gorter, H. A. Shulkes, *Phys. Rev.* **90**, 487 (1953).
71. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина и М. А. Зайцева, *Изв. АН СССР, сер. физ.* (1958).
72. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1047 (1957).
73. H. Forestier, G. Guiot-Guillain, *Compt. rend. Acad. sci.* **235**, 48 (1952).
74. R. Pauthenet, *Compt. rend. Acad. sci.* **242**, № 15, 1859—1862 (1956); **243**, № 20, 1499—1502 (1956); **243**, № 22, 1737—1740 (1956).
75. F. Bertaut, F. Forrat, *Compt. rend.* **242**, 382 (1956).
76. R. Pauthenet, P. Blum, *Compt. rend. Acad. sci.* **239**, 33 (1954).
77. J. VanWieringen, *Phys. Rev.* **90**, 488 (1953).
78. J. Pauleve, *Compt. rend. Acad. sci.* **241**, № 6, 548 (1955).
79. А. П. Комар и В. В. Ключин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **18**, 400 (1954).
80. Г. А. Смоленский, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **16**, 728 (1952); А. С. Мильнер и О. П. Кириченко, *ДАН УССР*, № 3, 258 (1955).
81. К. П. Белов и Е. В. Талалаева, *ЖЭТФ* **33**, 1517 (1957).
82. Ю. П. Ирхин и Е. А. Туров, *ФММ* **4**, 7 (1957).
83. L. Weil, *Compt. rend.* **231**, 122 (1950).
84. W. Sucksmith, C. Clark, *Proc. Roy. Soc.* **A225**, 147 (1955).
85. J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
86. L. Neel, *Ann. Phys.* **4**, 249 (1949); *Rev. Mod. Phys.* **25**, 58 (1953).
87. И. Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **33**, 1454 (1957).
88. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, *ЖЭТФ* **31**, 579 (1956).
89. Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, *ДАН* **93**, 429 (1953); *ДАН* **102**, 957 (1955); Ф. С. Смирнов, *ЖТФ* **23**, 50 (1953).
90. T. Hirone, S. Maeda, N. Tsuya, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 496 (1954); E. Uchida, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 517 (1955).
91. К. П. Белов, А. В. Залесский и А. С. Львова, *Кристаллография* **1**, 696 (1956).
92. R. Benoit, *Compt. rend.* **234**, 2175 (1952).
93. L. Neel, *Proc. Phys. Soc.* **A65**, 869 (1952); *Rev. Mod. Phys.* **25**, 60 (1953).
94. E. Uchida, K. Kondoh, *J. Phys. Soc. Japan* **10**, 357 (1955).