

689.85/.86:538.245

ФЕРРО- И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ*К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин***СОДЕРЖАНИЕ**

§ 1. Магнитные свойства редкоземельных ферромагнетиков	449
§ 2. Нейтронографические исследования магнитной структуры редкоземельных ферромагнетиков	457
§ 3. К теории геликоидальной магнитной структуры	459
§ 4. О характере магнитных фазовых переходов в редкоземельных ферромагнетиках	468
§ 5. Антиферромагнетизм металлов цериевой подгруппы	470
§ 6. Магнитоупругие свойства редкоземельных ферромагнетиков	773
§ 7. Электрические и гальваномагнитные свойства редкоземельных ферромагнетиков	481
§ 8. Магнитные свойства редкоземельных сплавов	489
Цитированная литература	495

Исследованиями последних лет было установлено, что шесть редкоземельных металлов иттриевой подгруппы: Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tu—обладают ферромагнитными свойствами. По сравнению с ферромагнетиками группы железа редкоземельные ферромагнетики (р. з. ф.) имеют весьма своеобразные магнитные свойства. Наиболее замечательное свойство р. з. ф., которое в настоящее время вызывает большой интерес, это то, что пять из них (Tb, Dy, Er, Ho и Tu) в определенном интервале температур обнаруживают антиферромагнитное поведение. Как показали исследования, этот антиферромагнетизм особого вида — спиральный или геликоидальный *).

Большинство редкоземельных металлов цериевой подгруппы (Ce, Nd, Sm, Eu) в области очень низких температур обнаруживают антиферромагнетизм.

За последние годы накопился значительный опытный материал по изучению магнитных свойств редкоземельных металлов. Появились также работы по теории геликоидального антиферромагнетизма. В настоящей обзорной статье делается попытка систематизировать этот материал.

§ 1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Наиболее подробно исследованы магнитные свойства диспрозия ¹⁻⁴. На рис. 1 приведены по данным работы ³ кривые температурной зависимости удельной намагниченности монокристалла (гексагональной симметрии) диспрозия в базисной плоскости вдоль оси *a*. Кривые снимались

*) Вопрос о существовании геликоидального антиферромагнетизма в шестом р. з. ф.—гадолинии—еще окончательно не решен.

в интервале температур от гелиевых до 300° К в различных магнитных полях. Из рис. 1 видно, что при достижении определенной температуры

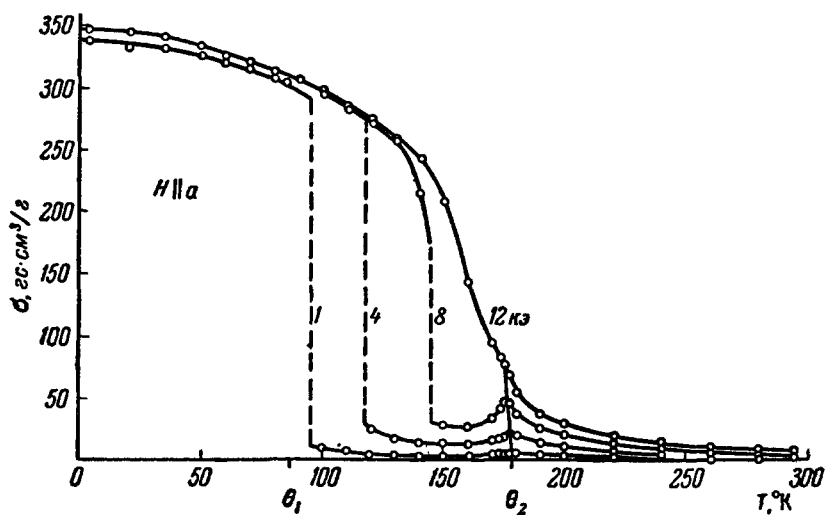


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности монокристалла диспрозия в базисной плоскости (вдоль оси a) при различных полях.

наблюдается резкое уменьшение намагниченности. При возрастании магнитного поля спад намагниченности происходит при более высоких

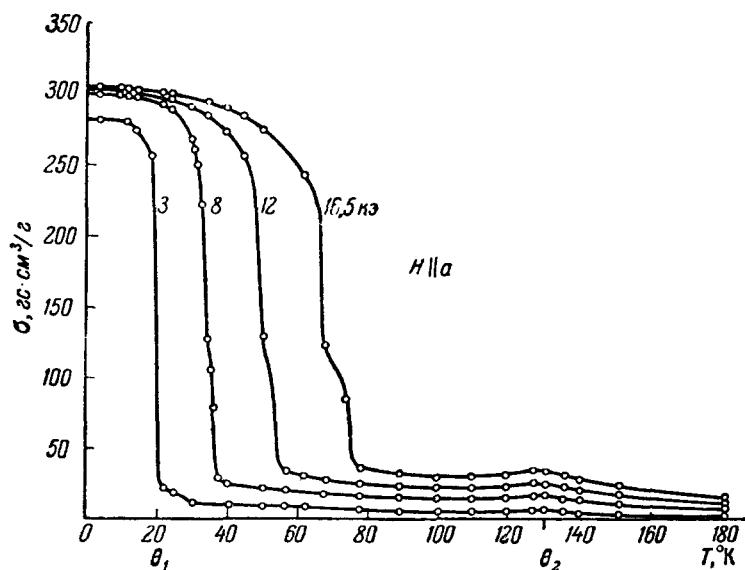


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности монокристалла гольмия в базисной плоскости вдоль оси a при различных полях.

температурах. В поле, стремящемся к нулю, спад намагниченности происходит при $\theta_1 = 85^\circ$ К. Далее из рис. 1 следует, что в области температуры

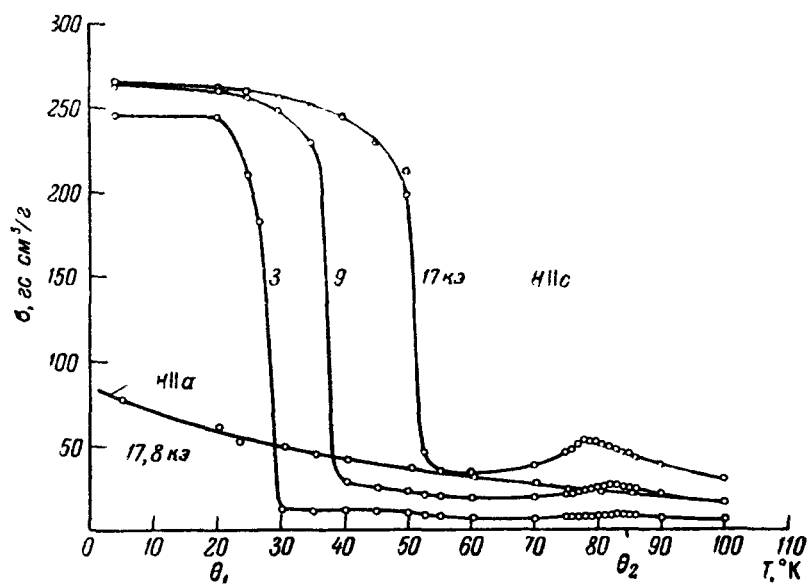


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности монокристалла эрбия вдоль гексагональной оси c и оси a в базисной плоскости при различных полях.

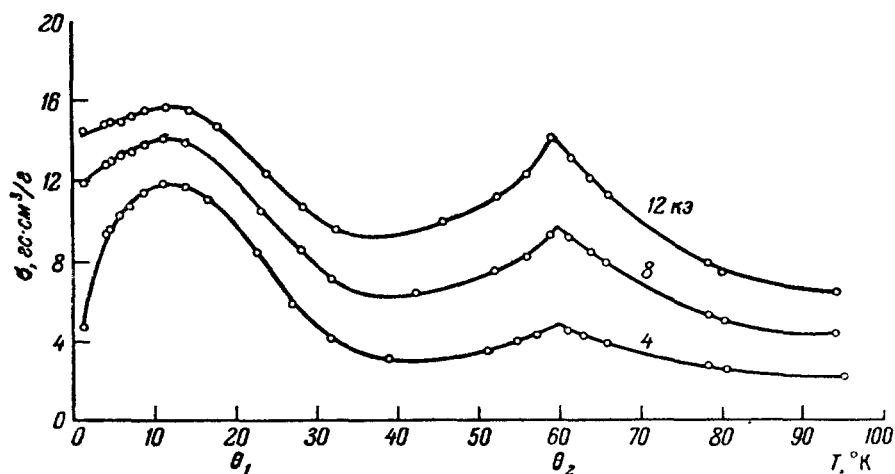


Рис. 4. Температурная зависимость удельной намагниченности поликристалла тулия при различных полях.

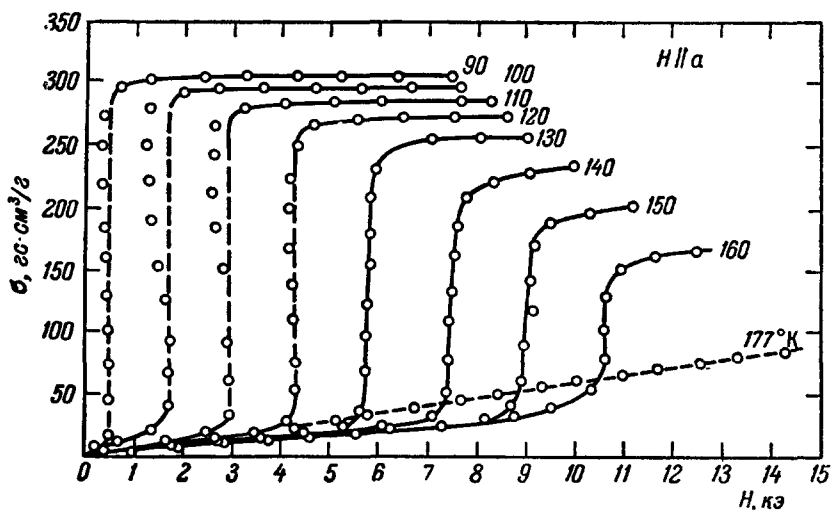


Рис. 5. Изотермы намагниченности монокристалла диспрозия в базисной плоскости вдоль оси a .

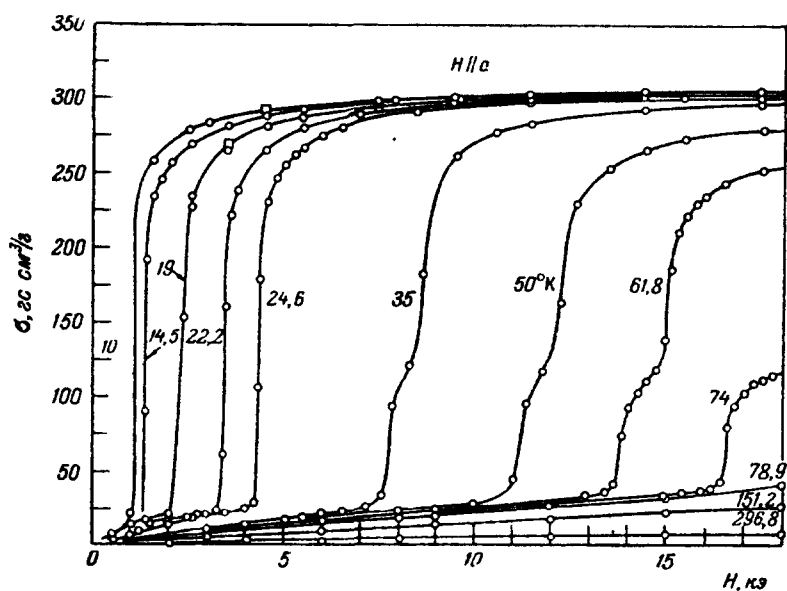


Рис. 6. Изотермы намагниченности монокристалла галлия в базисной плоскости вдоль оси a .

$\theta_2 = 179^\circ \text{ К}$ наблюдается некоторый рост намагниченности, который при повышении температуры снова сменяется падением.

При интерпретации результатов этих измерений сразу возникла мысль о том, что при температуре θ_1 имеет место переход ферромагнетизм — антиферромагнетизм, а при температуре θ_2 — переход антиферромагнетизм — парамагнетизм, т. е. в диспрозии, в отличие от нормальных ферромагнетиков, имеют место два магнитных фазовых перехода.

Аналогичные результаты были получены для гольмия^{4, 5, 20} (рис. 2), эрбия^{4, 6, 7} (рис. 3), тербия⁹ и тулия^{5, 10} (рис. 4). В этих металлах, так же как в диспрозии, наблюдаются два перехода: из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при температуре θ_1 и из антиферромагнитного в парамагнитное состояние при температуре θ_2 .

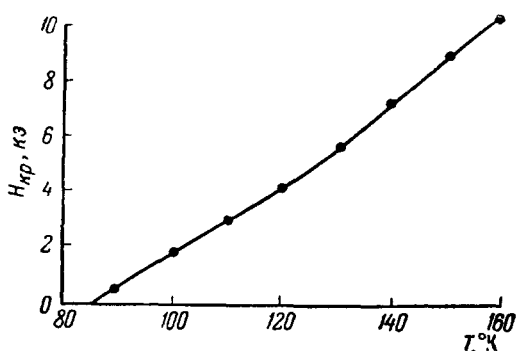


Рис. 7. Зависимость критического поля $H_{кр}$ от температуры для диспрозия.

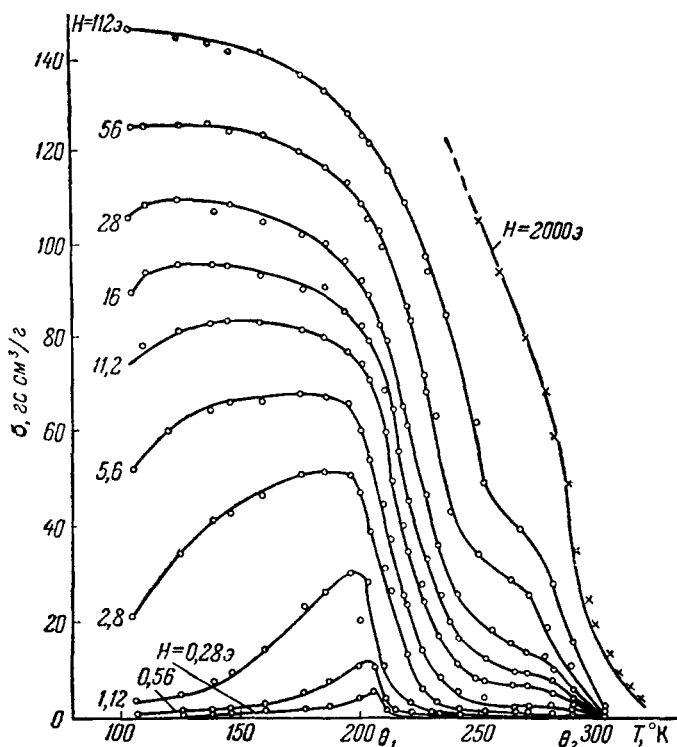


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности поликристалла гадолиния в различных полях.

Антиферромагнетизм р. з. ф. можно «разрушить» магнитным полем. При каждой данной температуре существует некоторое критическое поле $H_{кр}$, при котором происходит это разрушение. На рис. 5 показаны изотермы намагниченности монокристалла диспрозия, а на рис. 6 — гольмия

(в базисной плоскости в направлении оси a). Видно, что в области температур $\theta_1 < T < \theta_2$ в слабых полях намагниченность растет линейно с полем,

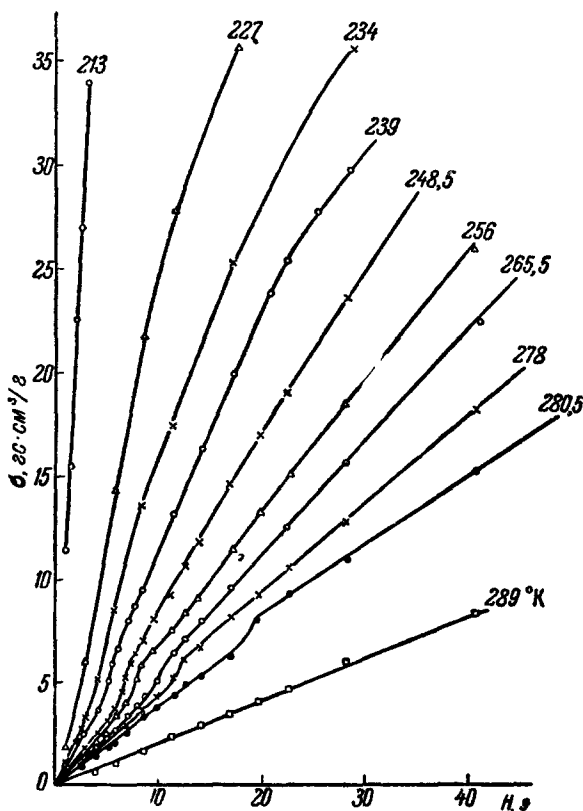


Рис. 9. Изотермы намагниченности поликристалла гадолиния.

ходов обнаруживаются отчетливые максимумы на кривых $1/R (\Delta R/R)(T)^2$. Величина критического поля в тербии на два порядка меньше ($H_{кр \max} \approx 200$ э), чем в диспрозии, гольмии, эрбии и тулии.

До самого последнего времени гадолиний считался «нормальным» ферромагнетиком подобно железу, никелю и кобальту^{11, 12}. Проведенные недавно измерения^{13, 14} показали, что в слабых полях возникают аномалии намагниченности в районе 210—250° К; намагниченность резко уменьшается при нагревании в этом районе температур (рис. 8). На изотермах намагниченности (рис. 9) выше 210° К выявляются поля, похожие на критические (измерения проводились на тороидальных образцах поликристаллического гадолиния), величина которых, как и в диспрозии, растет при повышении температуры. Однако величина $H_{кр}$ в гадолинии очень мала ($H_{кр \max} = 10-15$ э). Этим, вероятно, объясняется то, что они не были обнаружены в гадолинии ранее, так как в ранних работах измерения проводились в сильных полях и на коротких образцах.

В связи с таким сложным поведением гадолиния в работах^{13, 14} было выдвинуто предположение, что в нем в интервале температур от 210—250 до 290° К имеет место антиферромагнетизм, который разрушается слабым магнитным полем. Это предположение подтверждается заниженным по сравнению с «нормальными» ферромагнетиками парапро-

но при некотором критическом поле $H_{кр}$ намагниченность резко возрастает: магнитное поле переводит вещество из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Величина критического поля $H_{кр}$ тем больше, чем выше температура, при этом $H_{кр}$ растет приблизительно линейно с температурой и достигает максимума вблизи θ_2 (рис. 7).

Для диспрозия, гольмия, эрбия и тулии, как показали опыты, критические поля $H_{кр}$ достигают значительных величин:

$$H_{кр \max} \approx 10\,000-18\,000 \text{ э.}$$

В случае тербия температуры θ_1 и θ_2 расположены очень близко друг к другу; на опыте часто их трудно разделить. Значения θ_1 и θ_2 для тербия были определены путем измерений гальваномагнитного эффекта, который очень чувствителен к магнитной структуре; в точках пере-

цессом в гадолинии (см. § 4), а также теоретическими расчетами Каплана ⁴⁹. С другой стороны, измерения на монокристаллах ¹⁵ не обнаружили изменения магнитных свойств в области 210—290° К. Для окончательного выяснения вопроса о наличии и характере антиферромагнитного упорядочения в гадолинии необходимы дальнейшие тщательные исследования его магнитной структуры.

В табл. I приведены значения θ_1 , θ_2 и $H_{кр\max}$ для р. з. ф.

Таблица I

Температуры θ_1 и θ_2 и максимальные критические поля—
 $H_{кр\max}$ в р. з. ф.

Р. з. ф.	θ_1 , °К	θ_2 , °К	$\theta_2 - \theta_1$, °К	$H_{кр\max}$	Литература
Dy	85	179	94	11 000	3
Ho	20	133	113	18 000	4
Er	20	85	65	18 000	4
Tu	22	60	38	>15 000	5
Tb	219	230	11	200	17

Большой интерес представляет изучение анизотропии магнитных свойств р. з. ф., так как энергия магнитной анизотропии существенно влияет на магнитную структуру этих веществ. При низких температурах (азотных и гелиевых) во всех рассмотренных р. з. ф. энергия одноосной

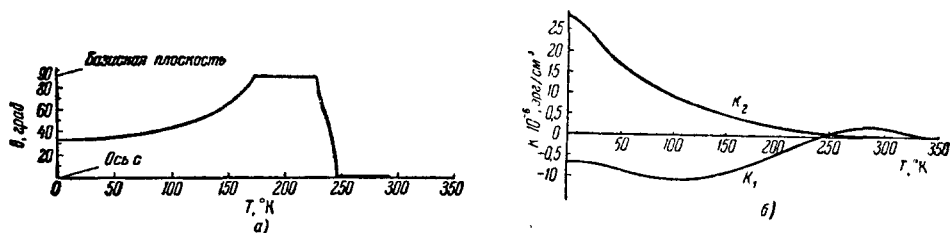


Рис. 10. а) Зависимость направления легкого намагничивания гадолиния от температуры (угол θ отсчитывается от гексагональной оси c кристалла); б) зависимость констант одноосной анизотропии гадолиния от температуры.

магнитокристаллической анизотропии очень велика. Это видно хотя бы из того, что при гелиевых температурах для поликристаллических образцов — диспрозия, гольмия, тербия и туллия — магнитное насыщение не достигается даже в полях 80 кэ ¹⁵⁻²⁰. Исследования монокристаллов показали, что в одних р. з. ф. ось легкого намагничивания лежит в базисной плоскости (например, в диспрозии ^{3, 4}), а в других (например, в эрбии ⁷ и гольмии ⁴) направлена под углом к гексагональной оси. В кристалле гадолиния направление оси легкого намагничивания меняется при изменении температуры ^{23, 24}; с ростом температуры в интервале от 0 до 170° К угол отклонения оси легкого намагничивания от гексагональной оси увеличивается от 32 до 90° (на рис. 10, а угол θ). В интервале температур от 250° К до точки Кюри (290° К) ось легкого намагничивания совпадает с осью c кристалла. Такое поведение объясняется сложной температурной зависимостью констант одноосной магнитной анизотропии K_1 и K_2 гадолиния (рис. 10, б).

Исследования монокристаллов диспрозия, эрбия и гольмия показали, что большая одноосная анизотропия имеет место также и выше температуры θ_2 — в парамагнитной области. Это приводит к тому, что парамагнитная восприимчивость и парамагнитные точки Кюри различны для различных направлений в кристалле^{3, 4, 21}. Так, для диспрозия парамагнитная точка Кюри вдоль гексагональной оси равна $\theta_{p||} = 121^\circ \text{ K}$, а в базисной плоскости $\theta_{p\perp} = 169^\circ \text{ K}$ ($\Delta\theta_p = 48^\circ \text{ K}$), для эрбия эти величины равны соответственно $61,7$ и $32,5^\circ \text{ K}$ ($\Delta\theta_p = 29,9^\circ \text{ K}$), а для гольмия — 73 и 88° K ($\Delta\theta_p = 15^\circ \text{ K}$).

Из термодинамической теории Ландау²⁵ следует, что для антиферромагнетика отношение $\Delta\theta_p/\theta_{p||}$ равно отношению энергии магнитной анизотропии к энергии обменного взаимодействия. Для диспрозия отношение $\Delta\theta_p/\theta_{p||} = 0,27$, для эрбия отношение $\Delta\theta_p/\theta_{p||} = 0,35$, а для гольмия $\Delta\theta_p/\theta_{p||} = 0,11$. Таким образом, в этих редкоземельных металлах энергия одноосной ани-

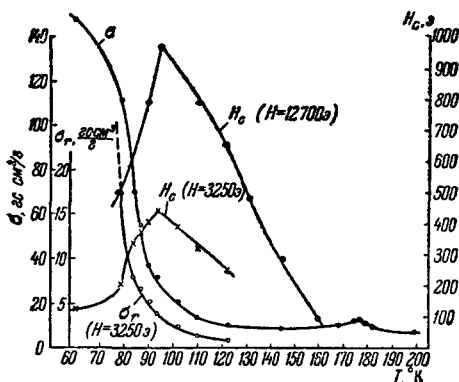


Рис. 11. Температурная зависимость коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности σ_2 диспрозия (при намагничивании в полях 3250 и 12700 э).

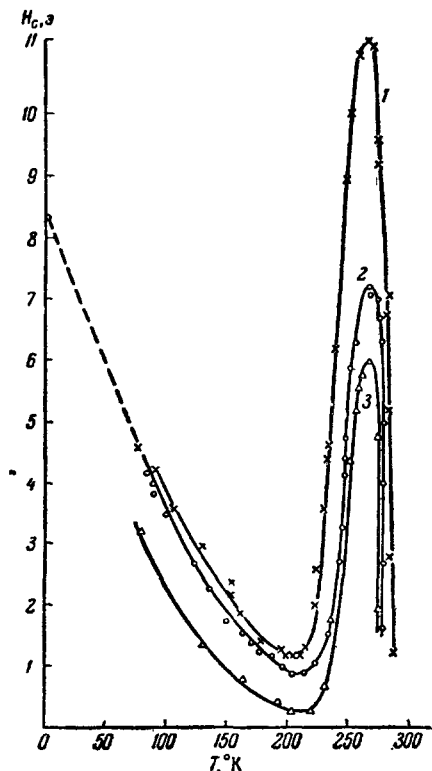


Рис. 12. Температурная зависимость коэрцитивной силы гадолиния.

1 — Гадолиний (чист. 99,5%) неотожженный;
2 — гадолиний (чист. 99,8%) неотожженный;
3 — гадолиний (чист. 99,8%) отоженный.

тропии сравнима с энергией обменного взаимодействия. Большая одноосная магнитокристаллическая анизотропия р. з. ф. обусловлена тем, что они обладают плотноупакованными гексагональными решетками.

До сих пор мы рассматривали энергию одноосной анизотропии (анизотропию второго и четвертого порядков). Было показано, однако, что большую роль в р. з. ф. играет энергия магнитной анизотропии в базисной плоскости (анизотропия шестого порядка). В диспрозии^{3, 4} эта энергия велика при $T < \theta_1$ (в ферромагнитном состоянии) и сохраняется в антиферромагнитной области при $T < 110^\circ \text{ K}$. Выше этой температуры анизотропия в базисной плоскости практически равна нулю.

Представляет интерес изучение гистерезисных свойств р. з. ф., особенно в области между θ_1 и θ_2 . На рис. 11 и 12 приведены кривые температурной зависимости коэрцитивной силы H_c для диспрозия²⁶ и гадолиния¹³ (см. также^{27, 28}). В диспрозии вблизи θ_1 коэрцитивная сила сравнительно невелика, однако при повышении температуры выше θ_1

коэрцитивная сила сильно возрастает, достигает максимума при 90—95° К, а затем резко падает. Можно предположить, что причиной этого возрастания H_c является существование в области выше θ_1 своеобразного магнитногетерогенного состояния, вследствие одновременного существования ферромагнитной и антиферромагнитной фаз из-за размытости перехода. Максимум коэрцитивной силы обнаружен также в точке θ_1 в тербии²⁸.

Резкое возрастание коэрцитивной силы в гадолинии в интервале 210 — 250° К, возможно, также связано с той же причиной.

§ 2. НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

В последнее время проведено подробное изучение дифракции нейтронов в монокристаллах диспрозия, гольмия, эрбия, тербия и тулия. Было обнаружено неколлинеарное расположение магнитных моментов в них — спиральная (геликоидальная) или более сложная — зонтичная (циклоидальная) магнитные структуры.

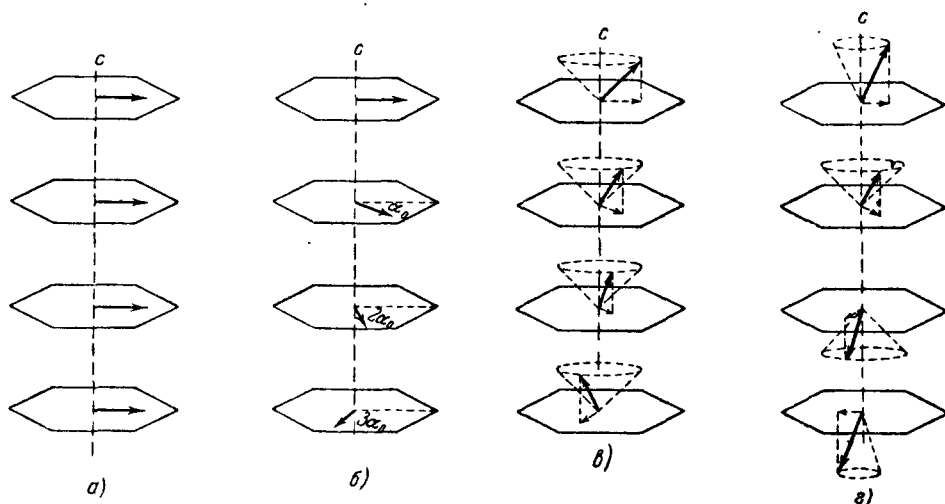


Рис. 13. Магнитные структуры р. з. ф.

а) Ферромагнитная структура диспрозия — коллинеарное упорядочение; б) антиферромагнитная структура диспрозия, гольмия и тербия — антиферромагнитный геликоид; в) ферромагнитная структура гольмия и эрбия — ферромагнитный геликоид; г) антиферромагнитная структура эрбия — циклоидальное упорядочение.

Наиболее проста магнитная структура диспрозия^{29,30}. В ферромагнитной области, ниже точки θ_1 , магнитные моменты лежат в базисных плоскостях и параллельны друг другу (рис. 13, а). В антиферромагнитном состоянии, в области температур между точками θ_1 и θ_2 , результирующий магнитный момент каждой базисной плоскости повернут на некоторый угол α_0 по отношению к направлению момента в соседней базисной плоскости (рис. 13, б). Как видно из рис. 13, б, магнитные моменты в гексагональной решетке диспрозия располагаются по спирали, в результате чего возникает своеобразная антиферромагнитная «геликоидальная» структура. Нейтронографические исследования диспрозия установили, что угол α_0 увеличивается почти линейно от 26,5 до 43,2° при возрастании температуры от θ_1 до θ_2 . В области температур ниже 140° К геликоидальная структура несколько искажается, по-видимому, благодаря действию магнитной анизотропии в базисной плоскости.

Магнитная структура тербии аналогична магнитной структуре диспрозия³¹.

Более сложна магнитная структура гольмия^{30, 32}. Ниже точки θ_1 в ферромагнитном состоянии имеется составляющая магнитного момента вдоль гексагональной оси, равная (при $4,2^\circ \text{ K}$) $2 \mu_B$ на атом. Составляющая магнитного момента в базисной плоскости равна при этой температуре $9,5 \mu_B$ на атом; составляющие магнитного момента в базисной плоскости упорядочиваются геликоидально с углом $\alpha_0 = 36^\circ$ и не дают результирующего магнитного момента (рис. 13, в). Таким образом, ферромагнитный момент гольмия ниже θ_1 создается только за счет компоненты, параллельной гексагональной оси. В антиферромагнитном состоянии, выше 20° , но ниже 35° K , в гольмии наблюдается сильно искаженная геликоидальная структура с $\alpha_0 = 36^\circ$; выше этой температуры имеет место чисто геликоидальное упорядочение, причем угол геликоида α_0 увеличивается линейно до 50° при температуре θ_2 .

В ферромагнитном состоянии эрбий^{30, 33} имеет структуру, аналогичную структуре гольмия ниже точки θ_1 : составляющая магнитного момента вдоль оси c равна (при $4,2^\circ \text{ K}$) $7,2 \mu_B$ на атом, в то время как компонента в базисной плоскости, равная $4,1 \mu_B$ на атом, упорядочивается геликоидально, с углом $\alpha_0 = 43,3^\circ$. В антиферромагнитной области величина и направление составляющей магнитного момента вдоль оси c периодически меняются с переходом от слоя к слою по синусоиде (рис. 13, г). Период этого изменения равен $4c_0$ (c_0 — постоянная решетки вдоль оси) при $T = 20^\circ \text{ K}$, а затем линейно уменьшается до $3,5 c_0$ при увеличении температуры до 52° K и далее остается постоянным. В интервале температур от $\theta_1 = 20^\circ$ до 52° K на нейтронограммах наблюдаются дополнительные максимумы отражения, вызванные, по-видимому, тем, что в этой области температур геликоидально упорядочены составляющие магнитного момента в базисной плоскости. Выше этой температуры составляющие в базисной плоскости разупорядочены.

Таким образом, в эрбии по нейтронографическим данным должен наблюдаться дополнительный переход при 52° K от упорядоченной геликоидальной к неупорядоченной структуре в базисной плоскости, что подтверждается измерениями теплоемкости и электросопротивления этого металла.

Нейтронографические исследования поликристаллов тулия показали³⁰, что магнитная структура этого металла в антиферромагнитной области аналогична магнитной структуре эрбия. Недавно было проведено нейтронографическое исследование монокристаллов тулия³⁴. Между 39 и 56° K тулий имеет структуру, аналогичную высокотемпературной структуре эрбия с периодом модуляции $3,5 c_0$. При $4,2^\circ \text{ K}$ результирующий магнитный момент, равный $1 \mu_B$ на атом, направлен вдоль оси c . В этой температурной области имеет место чередование спинов: в четырех соседних плоскостях магнитные моменты направлены в одну сторону, а в трех следующих — в другую.

Магнитная структура гадолиния до сих пор не исследована, так как этот металл сильно поглощает нейтроны.

В заключение этого параграфа отметим, что геликоидальные магнитные структуры наблюдаются не только в редкоземельных металлах. Они были также обнаружены в сплаве MnAu_2 ^{35,36}, двуокиси марганца MnO_2 ³⁷, в некоторых составах сплавов $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ³⁸, гольмиевом феррите — гранате³⁹, хромите марганца⁴⁰, соединении MnJ_2 ⁴¹. Существует некоторая неясность в расшифровке магнитной структуры хрома⁴². Каплан в работе⁴³ приходит к выводу, что хром имеет геликоидальную магнитную структуру.

Необходимо указать, что задача описания магнитной симметрии в геликоидальных магнетиках, имеющих период магнитной структуры, в общем случае не кратный периоду кристаллической решетки, значительно усложнена, так как в этом случае группа магнитной симметрии не связана непосредственно с группой кристаллической симметрии. В последнее время теория магнитной симметрии была распространена на геликоидальные структуры редкоземельных металлов Найшем⁴⁴.

§ 3. К ТЕОРИИ ГЕЛИКОИДАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Первая попытка объяснения магнитных свойств диспрозия принадлежит Неелю⁴⁵. Согласно теории Нееля гексагональная решетка диспрозия разбивается на две подрешетки. В каждой из них имеется сильное положительное обменное взаимодействие, которое приводит к параллельной ориентации магнитных моментов в подрешетках, т. е. к ферромагнитному состоянию. Между подрешетками, однако, существует сравнительно слабое отрицательное обменное взаимодействие. Это взаимодействие в области температур θ_2 — θ_1 приводит к антипараллельной ориентации результирующих магнитных моментов подрешеток, т. е. к антиферромагнитному состоянию вещества. При понижении температуры происходит возрастание эффективного поля одноосной магнитной анизотропии, которое при температуре θ_1 разрушает антиферромагнитную структуру, ориентируя магнитные моменты подрешеток параллельно. Обнаружение геликоидальных магнитных структур в р. з. ф. показало недостаточность теории Нееля и поставило следующие задачи: 1) объяснить существование геликоидальной магнитной структуры, 2) объяснить переход из геликоидального антиферромагнитного состояния в ферромагнитное состояние и 3) описать поведение геликоидальной структуры при действии магнитного поля, упругих напряжений и температуры.

В настоящее время не существует законченной теории, объясняющей возникновение геликоидальной магнитной структуры. Во всех работах, посвященных этому вопросу, возникновение геликоидальной спиновой конфигурации объясняется «конкуренцией» положительного взаимодействия между ближайшими атомными соседями и отрицательного взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими, либо также учитывается взаимодействие между еще более далекими атомными соседями. Принципиальная возможность образования геликоидальной магнитной структуры в редкоземельных металлах вытекает из косвенного характера обменного взаимодействия в них^{46*}). Косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости является дальнедействующим и сложным образом зависит от расстояния между атомами. Это может приводить к тому, что обменное взаимодействие между ближайшими атомами будет сравнимо по величине и противоположно по знаку с обменным взаимодействием между атомами, находящимися на более далеких расстояниях друг от друга.

Ниже мы приводим краткую сводку теоретических результатов по исследованию геликоидальных магнитных структур.

Ишимори³⁷ впервые рассмотрел возможность образования геликоидального расположения магнитных моментов в кристалле MnO_2 . Он показал, что такая структура может осуществляться в результате обменного взаимодействия между первыми, вторыми и третьими ближайшими

*) Обзор современного состояния теории электронной структуры и обменного взаимодействия в редкоземельных металлах дан в статье С. В. Вонсовского и Ю. А. Изюмова (УФН 77, 377; 78, 3 (1962)).

соседями, и рассчитал начальную магнитную восприимчивость геликоидальной структуры. Ишимори показал также, что в MnO_2 может осуществляться и более сложная, циклоидальная спиновая конфигурация, при которой геликоидально упорядочиваются составляющие магнитных моментов в базисной плоскости с одновременной модуляцией составляющих моментов вдоль оси с кристалла, и указал на возможность влияния энергии одноосной магнитной анизотропии на эту структуру. Исходя из подобных же предположений, Купер⁴⁷ пришел к выводу, что в объемноцентрированной кубической решетке хрома при определенном соотношении между интегралами обмена соседних атомов геликоидальная структура обладает наименьшей энергией.

Вийен⁴⁸ исследовал в приближении молекулярного поля различные конфигурации магнитных моментов, которые могут возникать в магнетике ниже точки перехода в магнитноупорядоченное состояние, и показал, что при большой величине взаимодействия между вторыми и третьими соседями геликоидальная структура является энергетически наиболее устойчивой.

Каплан⁵⁰, исходя из теории спиновых волн, нашел, что спиральная магнитная структура является основным состоянием в кубических и тетрагонально искаженных структурах типа шпинели при определенном соотношении обменных взаимодействий между подрешетками и внутри подрешеток.

Иосида и Мива⁵¹, рассмотрев на этой же основе взаимодействия в гексагональной решетке редкоземельных металлов, пришли к выводу, что антиферромагнитная геликоидальная структура возможна в такой решетке при учете взаимодействия между соседями, следующими за ближайшими, и большой одноосной магнитокристаллической анизотропии. В своей следующей работе⁵² эти авторы учли энергию анизотропии в базисной плоскости и показали, что в этом случае возможно образование и более сложных спиральных структур — ферромагнитной и циклоидальной. Подобные же расчеты провели Каплан^{49,53}, Эллиот⁵⁴, Эрпен⁵⁵ и Нагамия⁵⁶ с сотрудниками.

Во всех перечисленных работах образование геликоидальной магнитной структуры, как уже отмечалось выше, объясняется конкуренцией положительных и отрицательных обменных взаимодействий. Исключением являются работы Сато⁵⁷, который предполагает, что геликоидальная структура сплава MnAu_2 обусловлена магнитодипольным взаимодействием. Он считает, что взаимодействие между соседями, следующими за ближайшими, определяется не обменными, а магнитодипольными силами, так как последние убывают с расстоянием значительно медленнее, чем обменные.

Уже указывалось, что другой теоретической задачей является объяснение перехода ферромагнетизм — геликоидальный антиферромагнетизм. Первая попытка в этом направлении, как уже отмечалось выше, принадлежит Неелю. Хотя эта работа, так же как и уточняющая ее работа Лиу и др.⁵⁸, исходит из двухподрешеточной модели, идея Нееля о том, что переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние происходит под влиянием энергии магнитной анизотропии, нашла развитие в дальнейших работах.

Предположение о влиянии энергии магнитной анизотропии на устойчивость геликоидальной магнитной структуры диспрозия и учет этого обстоятельства при объяснении перехода ферромагнетизм — антиферромагнетизм в точке θ_1 было сделано Энцом⁵⁹. В своих расчетах, которые носят термодинамический характер, он учитывал, кроме энергии обменного взаимодействия между ближайшими слоями и слоями, следующими за

ближайшими, энергию одноосной магнитной анизотропии и магнитной анизотропии в базисной плоскости. Однако он считает, что на точку перехода из геликоидального антиферромагнитного состояния в ферромагнитное главное влияние оказывает характер температурной зависимости интегралов обмена между слоями.

Иосида и Мива в уже упоминавшихся работах^{51,52} объяснили переход от одной магнитной структуры к другой в редкоземельных металлах тем, что константы анизотропии второго, четвертого и шестого порядков, по-разному меняются при изменении температуры. Так, например, геликоидальная магнитная структура в диспрозии реализуется благодаря большой одноосной анизотропии (анизотропия второго и четвертого порядков), удерживающей магнитные моменты в базисной плоскости. При понижении температуры возрастает энергия анизотропии в базисной плоскости (анизотропия шестого порядка). Вследствие этого при температуре θ_1 геликоидальная магнитная структура разрушается и устанавливается более энергетически стабильная ферромагнитная структура. Следует, однако, отметить, что вычисленная Иосидой и Мивой температурная зависимость шага геликоидальной структуры не согласуется с опытными данными. Расчеты подобного же типа проводились и в других работах⁵³⁻⁵⁶.

По другому объясняется переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние в термодинамической теории Киттеля⁶⁰. Он показал, что переход от параллельной к антипараллельной спиновой конфигурации в соединении $Mn_{2-x}Cr_xSb$ можно объяснить, если предположить, что вследствие сильной зависимости обменного интеграла от межатомного расстояния последний при определенной критической величине параметра решетки меняет знак. Предположение Киттеля развито им для перехода ферромагнетизм — антиферромагнетизм в двухподрешеточной магнитной структуре, однако оно заслуживает специального рассмотрения для случая перехода из геликоидального антиферромагнитного состояния в ферромагнитное (см. ниже, стр. 466).

Итак, причины образования и разрушения геликоидальной магнитной структуры и сложного магнитного поведения р. з. ф. до сих пор остаются неясными. Поэтому представляет несомненный интерес сопоставление экспериментальных данных с существующей теорией геликоидального антиферромагнетизма (по Энцу).

Энц⁵⁹ в своей теории использовал те же предпосылки, которые были несколько ранее высказаны Эрпеном и Мериэлем⁶¹ для интерпретации магнитных свойств сплава $MnAu_2$, обладающего геликоидальной магнитной структурой. Идея расчета Энца состоит в следующем. Рассматривается гексагональный кристалл, обладающий одноосной анизотропией, благодаря которой магнитные моменты лежат в базисной плоскости. Принимается, что между атомами, лежащими в одной базисной плоскости, действует сильное положительное обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнитному упорядочению моментов в плоскости. Учитывается как обменное взаимодействие между атомами, лежащими в соседних базисных плоскостях (обменный интеграл I_1), так и между атомами, лежащими в слоях, следующих за соседними (обменный интеграл I_2). При этом предполагается, что обменное взаимодействие между атомами, находящимися в ближайших плоскостях, положительно, а между атомами, находящимися в плоскостях, следующих за ближайшими, отрицательно ($I_1 > 0$, $I_2 < 0$). В результате «конкуренции» положительного и отрицательного обменных взаимодействий магнитные моменты в соседних плоскостях поворачиваются на угол α и возникает геликоидальная антиферромагнитная структура.

Энергию обмена между слоями для этого случая можно написать в следующем виде*):

$$E_{\text{обм}} = -\mu_s^2 (I_1 \cos \alpha + I_2 \cos 2\alpha), \quad (1)$$

где μ_s — самопроизвольный магнитный момент на атом, α — угол между магнитными моментами, лежащими в первом и втором слоях, а 2α — угол между моментами, лежащими в первом и третьем слоях. Если пренебречь другими видами энергии (в частности, энергией магнитной анизотропии и магнитоупругой энергией в базисной плоскости), то равновесное значение угла α определится из условия

$$\frac{\partial E_{\text{обм}}}{\partial \alpha} = 0. \quad (2)$$

Дифференцируя выражение (1), имеем

$$I_1 \sin \alpha_0 + 2I_2 \sin 2\alpha_0 = 0, \quad (3)$$

откуда для угла геликоида получаем

$$\cos \alpha_0 = -\frac{I_1}{4I_2}. \quad (4)$$

Элементарные расчеты показывают, что геликоидальная структура устойчива при условии

$$\frac{I_1}{|I_2|} \leq 4. \quad (5)$$

Если $|I_2|$ меньше $I_1/4$, то взаимодействие между соседями, следующими за ближайшими, недостаточно, чтобы образовалась геликоидальная магнитная структура, и

$$\alpha_0 = 0. \quad (6)$$

В этом случае имеет место обыкновенное ферромагнитное упорядочение.

Эрпен и Мериэль³⁶ рассмотрели поведение магнитной геликоидальной структуры во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно к гексагональной оси кристалла. При наложении поля угол между направлениями магнитных моментов в соседних плоскостях изменяется и зависит от ориентации этих моментов относительно поля. Энергию геликоидальной структуры в магнитном поле можно записать в виде

$$E = -\mu_s^2 \sum_i [I_1 \cos (\theta_i - \theta_{i-1}) + I_2 \cos (\theta_i - \theta_{i-2})] - \mu_s H \sum_i \cos \theta_i. \quad (7)$$

Здесь θ_i — угол между направлениями поля и магнитного момента в i -м слое. Второй член в (7) есть энергия магнетика в магнитном поле. Если $H=0$, то угол между направлением магнитного момента i -го слоя и полем равен

$$\theta_i = \theta_0 + i\alpha_0. \quad (8)$$

В работе³⁶ показано, что в слабых полях происходит некоторая деформация геликоидальной структуры: магнитные моменты отклоняются от чисто геликоидального расположения, поворачиваясь на некоторый угол к направлению поля (рис. 14, б). В этом случае намагниченность m геликоидального антиферромагнетика линейно зависит от H :

$$m = \chi H, \quad (9)$$

*) Это выражение вытекает из общепринятого в теории ферромагнетизма

$$E_{\text{обм}} = - \sum 2I_{ij} S_i S_j \cos \psi_{ij}, \quad (1')$$

где S_i и S_j — спиновые моменты соседних атомов и ψ_{ij} — угол между ними.

где восприимчивость χ равна

$$\chi = -\frac{1}{32I_2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\alpha_0}{2} [1 + 2 \cos \alpha_0 (1 + \cos \alpha_0)]}, \quad (10)$$

а энергия геликоида дается выражением

$$E_{H < H_{кр}} = -\mu_s^2 (I_1 \cos \alpha_0 + I_2 \cos 2\alpha_0) - \frac{\chi H^2}{2}. \quad (11)$$

При увеличении магнитного поля геликоидальная структура становится энергетически неустойчивой и при $H = H_{кр}$ происходит ее разрушение; намагниченность скачком возрастает. Величина $H_{кр}$ равна³⁶

$$H_{кр} = -7,76\mu_s I_2 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2}. \quad (12)$$

При $H > H_{кр}$ устанавливается псевдоферромагнитная структура: благодаря действию отрицательного обменного взаимодействия между слоями,

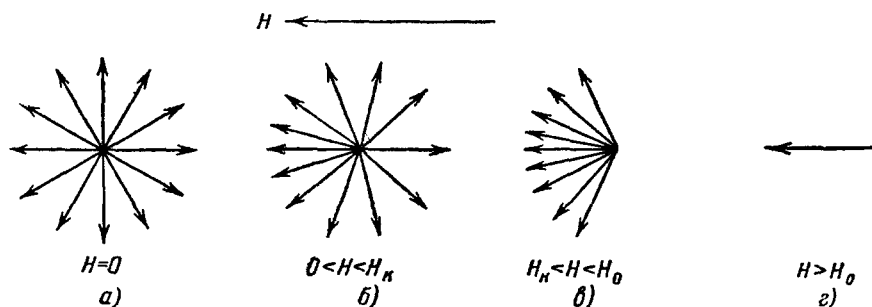


Рис. 14. Влияние магнитного поля на геликоидальную структуру.

следующими за ближайшими, магнитные моменты не устанавливаются строго вдоль поля, а несколько отклонены от направления поля (рис. 14, в). Намагниченность в этой области полей равна

$$m_0 = \mu_s - \frac{\mu_s(H_0 - H)}{\frac{H_0}{2} [2 + (1 + 2 \cos \alpha_0)^2]}. \quad (13)$$

Здесь H_0 — предельное поле, при котором окончательно подавляются отклонения магнитных моментов от направления поля и устанавливается ферромагнитное упорядочение (рис. 14, г). Это поле равно

$$H_0 = -16\mu_s I_2 \sin^4 \frac{\alpha_0}{2} = \frac{H_{кр}}{0,485}. \quad (14)$$

Энергия геликоидального антиферромагнетика при $H_{кр} < H < H_0$ дается выражением

$$E_{H_{кр} < H < H_0} = -\mu_s^2 (I_1 + I_2) - \mu_s H - \frac{\mu_s H_0}{2 + (1 + 2 \cos \alpha_0)^2} \left(1 - \frac{H}{H_0}\right)^2. \quad (15)$$

По приведенным выше формулам можно рассчитать кривые намагничивания диспрозия и гольмия, используя опытные значения критического поля и намагниченности насыщения из работ^{3,4} и значения угла α_0 из работ^{29,32}. Рассчитанные и экспериментальные зависимости $\sigma(H)$ приведены на рис. 15 для диспрозия (при $T = 130^\circ \text{ K}$) и на рис. 16 для гольмия (при $T = 35^\circ \text{ K}$). Видно, что в обоих случаях наблюдается довольно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых, хотя имеется расхождение в области $H > H_{кр}$.

Известно, что в диспрозии выше 110°K магнитная анизотропия и магнитострикция в базисной плоскости малы. По-видимому, энергия магнитной анизотропии и магнитоупругая энергия не оказывают существенного влияния на геликоидальную структуру и в гольмии выше 35°K . Для температур выше 110°K для диспрозия и 35°K для гольмия можно, воспользовавшись формулами (4), (12), нейтронографическими данными^{29,32} и данными магнитных измерений^{3,4}, вычислить интегралы обменного взаимодействия I_1 и I_2 в функции температуры. Они представлены для

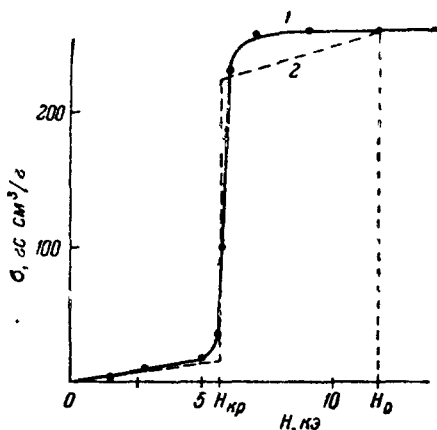


Рис. 15. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) изотермы намагниченности монокристалла диспрозия в базисной плоскости ($T = 130^\circ \text{K}$).

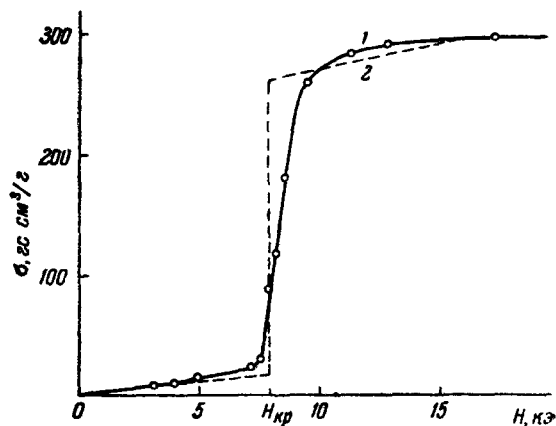


Рис. 16. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) изотермы намагниченности монокристалла гольмия в базисной плоскости ($T = 35^\circ \text{K}$).

диспрозия на рис. 17 и для гольмия на рис. 18. Для диспрозия максимальная величина энергии обменного взаимодействия между ближайшими слоями (рассчитанная на атом)

$$E_1 = \mu_s^2 I_1 \cos \alpha = 2,3 \cdot 10^{-14} \text{ эрг},$$

а между слоями, следующими за ближайшими,

$$E_2 = \mu_s^2 I_2 \cos 2\alpha = 0,4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}.$$

Эти величины по порядку сравнимы с энергией обменного взаимодействия внутри слоя E , которую можно оценить из значения температуры θ_2 . Для диспрозия $E = k\theta_2 = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$. Примерно такой же порядок величины имеют E_1 , E_2 и E для гольмия.

Как уже отмечалось выше, в настоящее время отсутствует единая точка зрения на природу взаимодействия между магнитными моментами слоев, благодаря которому возникает геликоидальная магнитная структура. Это взаимодействие, вообще говоря, может быть обусловлено не только обменным, но и магнитным дипольным взаимодействием⁵⁷. Однако величина магнитного дипольного взаимодействия между слоями оказывается на два порядка меньше, чем вычисленная выше. Энергия взаимодействия двух магнитных диполей равна

$$E_{\text{дип}} \approx \frac{\mu_s^2}{r^3} \quad (16)$$

Оценку диполь-дипольного взаимодействия можно, таким образом, получить, подставив в эту формулу величины магнитного момента атома и расстояния между слоями. Для взаимодействия между ближайшими слоями

и слоями, следующими за ближайшими, в диспрозии получается соответственно $4,5 \cdot 10^{-16}$ и $0,56 \cdot 10^{-16}$ эрг, т. е. на два порядка меньше чем E_1 и E_2 . Это позволяет утверждать, что энергия взаимодействия между слоями действительно имеет электростатическую обменную природу. Сравнительно большая величина энергии обменного взаимодействия между слоями, следующими за ближайшими, указывает на дальнедействующий характер обменных сил в диспрозии. Этот результат находится в соответствии с теоретическими⁴⁶ и экспериментальными⁶² работами о дальнедействующем характере обменного взаимодействия через электроны проводимости.

Представляет несомненный интерес и тот факт, что в диспрозии и гольмии интегралы обменного взаимодействия обнаруживают довольно резкую зависимость от температуры (рис. 17 и 18). Между тем в большинстве

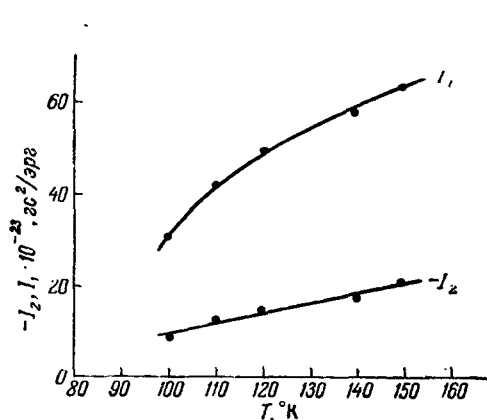


Рис. 17. Температурная зависимость обменных интегралов I_1 и I_2 для диспрозия.

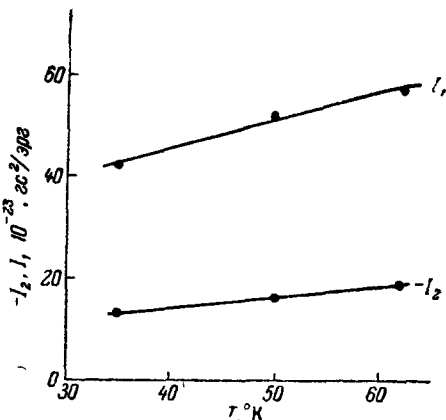


Рис. 18. Температурная зависимость обменных интегралов I_1 и I_2 для гольмия.

существующих теорий принимается, что величина интеграла обмена слабо меняется при изменении температуры. Поэтому можно было бы ограничиться утверждением, что такая зависимость, наблюдающаяся в диспрозии и гольмии, свидетельствует о недостаточности теории Энца — Эрпена — Меризеля, из которой эти параметры вычислялись. Необходимо, однако, указать, что безотносительно к различным теоретическим предположениям зависимость от температуры эффективного взаимодействия между плоскостями в редкоземельных металлах следует непосредственно из того экспериментального факта, что угол геликоида меняется с температурой. В большинстве теоретических работ⁵¹⁻⁵⁸ это связывают с влиянием на геликоидальную структуру энергии анизотропии в базисной плоскости. Однако де Жанэ в работе⁴⁶ показал, что влиянием энергии анизотропии нельзя объяснить наблюдаемые температурные зависимости шага геликоида. Во-первых, эти зависимости наблюдаются вблизи перехода θ_2 — там, где анизотропия в базисной плоскости мала. Во-вторых, наличие анизотропии в базисной плоскости должно приводить к искажению геликоидальной структуры, что не наблюдается в диспрозии выше 110° и в гольмии выше 35° К, хотя выше этих температур изменение угла геликоида с температурой значительно. Де Жанэ⁴⁶ выдвигает следующее качественное объяснение наблюдаемой температурной зависимости угла геликоида α_0 . Косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости зависит от длины свободного пробега электрона, поэтому может меняться с температурой, так как длина свободного пробега сильно зависит от температуры.

Заслуживают также специального рассмотрения для случая редкоземельных металлов теории Киттеля⁶⁰ и Бина — Родбэлла⁶³, объясняющие зависимость интеграла обменного взаимодействия от температуры его резкой зависимостью от параметра кристаллической решетки. Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее.

В работе⁶⁴ было установлено, что параметр c_0 гексагональной решетки диспрозия (расстояние между базисными плоскостями) аномально увеличивается при понижении температуры ниже θ_2 , в то время как параметр a_0 (расстояние между атомами внутри базисной плоскости) слабо уменьшается при понижении температуры, не испытывая никаких особенностей ниже θ_1 (рис. 19). Иными словами, аномалия теплового расширения,

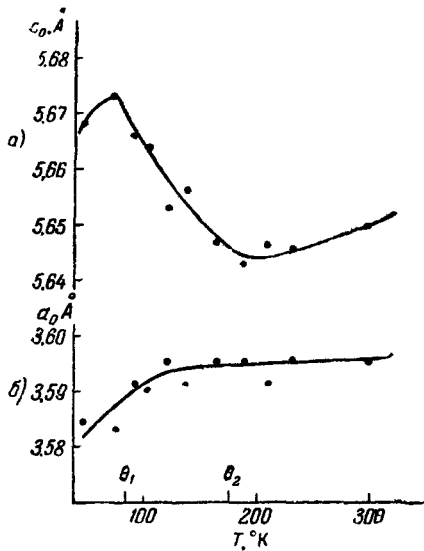


Рис. 19. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки c_0 и a_0 диспрозия.

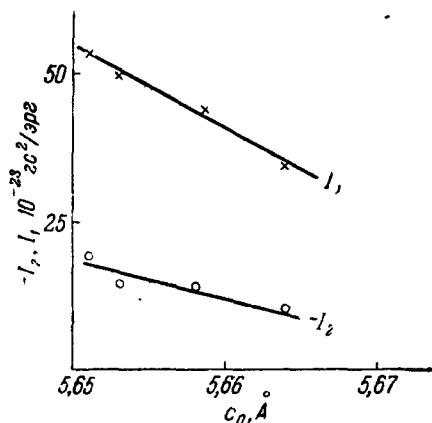


Рис. 20. Зависимость интегралов I_1 и I_2 для диспрозия от параметра решетки c_0 .

вызванная магнитным упорядочением, в направлении оси c значительно больше, чем в базисной плоскости. Естественно предположить, что интеграл обменного взаимодействия между слоями в диспрозии зависит от расстояния между базисными плоскостями. На рис. 20 показана зависимость I_1 и I_2 диспрозия от параметра решетки c_0 . Видно, что I_1 и I_2 в первом приближении линейно уменьшаются по абсолютной величине при увеличении параметра решетки. Итак, в рамках теории Энца — Эрпена — Мериэли аномальную температурную зависимость обменных интегралов I_1 и I_2 диспрозия можно, следуя Киттелю и Бину, объяснить резкой зависимостью их от расстояния между базисными плоскостями в гексагональных кристаллах редкоземельных металлов. Однако этот вывод является лишь предположением и нуждается в дополнительной экспериментальной проверке и теоретическом обосновании.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии сил магнитной анизотропии на температуру перехода θ_1 . В большинстве работ переход из геликоидального состояния в ферромагнитное связывается с возрастанием энергии анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости. Магнитные силы стремятся ориентировать магнитные моменты параллельно друг другу, способствуя разрушению геликоидальной структуры.

Влияние энергии анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости на температуру перехода следует и из приближенной теории Энца. На рис. 21 и 22 показаны температурные зависимости отношения

интегралов обмена $\frac{I_1}{|I_2|}$ для диспрозия и гольмия, характеризующие устойчивость геликоидальной магнитной структуры (см. формулу (5)). Видно, что при понижении температуры это отношение увеличивается, приближаясь к границе устойчивости $\frac{I_1}{|I_2|}=4$. Однако, как показывает экстраполяция, при учете одних только обменных взаимодействий геликоидальная магнитная структура должна быть устойчива до 50° в диспрозии и до 0° К в гольмии. На самом деле температуры перехода θ_1 равны для

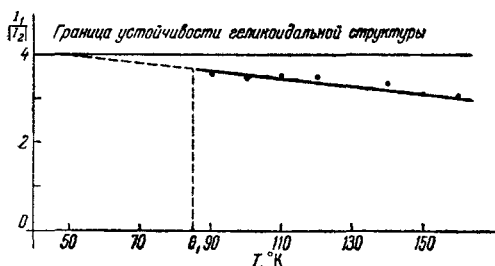


Рис. 21. Зависимость устойчивости геликоидальной структуры диспрозия от температуры.

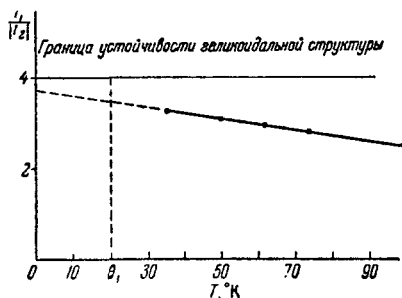


Рис. 22. Зависимость устойчивости геликоидальной структуры гольмия от температуры.

этих металлов соответственно 85 и 20° К. Это расхождение объясняется влиянием энергии магнитной анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости.

Оценим влияние энергии магнитной анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости на геликоидальную структуру диспрозия, у которого эти величины известны. Как уже указывалось, магнитная анизотропия в базисной плоскости диспрозия сильно возрастает при $T \leq 110^\circ$ К. Так, при 100° К насыщение в трудном направлении в базисной плоскости происходит в поле $H_s = 7500$ э. Это поле связано с константой анизотропии в базисной плоскости соотношением⁵⁹

$$H_s = \frac{36K}{M_s}.$$

Отсюда величина $K \approx 5 \cdot 10^5$ эрг/см³. Энц⁵⁹ из чисто термодинамических представлений, основываясь на теории фазовых переходов первого рода, показал, что при наличии анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости критическое поле, при котором происходит разрушение геликоидальной структуры, равно

$$H_{кр} = H_{кр}^0 - \left(\frac{K}{M_s} + \frac{\lambda^2 E}{M_s} \right). \quad (16')$$

Здесь $H_{кр}^0$ — критическое поле при отсутствии энергии анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости, характеризующее эффективное обменное взаимодействие между слоями,

$$- \left(\frac{K}{M_s} + \frac{\lambda^2 E}{M_s} \right)$$

— эффективное поле магнитной анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости, λ — константа магнитострикции, E — модуль упругости, M_s — намагниченность насыщения. Подставляя в (16') значения K и M_s , получаем, что эффективное поле магнитной анизотропии

в диспрозии при 100°K равно приблизительно 200 э. В то же время критическое поле при этой температуре $H_{\text{кр}}=1800$ э. Итак, уже при этой температуре анизотропия оказывает существенное влияние на величину критического поля, стремясь разрушить геликоидальное расположение магнитных моментов в диспрозии. При понижении температуры влияние эффективного поля анизотропии еще более возрастает, так как растет константа анизотропии (насыщение в труднейшем направлении происходит в полях $H_s > 8000$ э). Кроме того, необходимо учесть влияние магнитоупругой энергии в базисной плоскости. Как было показано¹³, магнитострикция диспрозия в базисной плоскости вблизи точки перехода θ_1 необычайно велика (см. § 6). Она имеет величину порядка 10^{-3} в полях 15000 э, еще далеких от насыщения. Оценка дает величину эффективного поля магнитоупругой энергии в базисной плоскости примерно 300 э при 85°K , т. е. магнитоупругая энергия в базисной плоскости сравнима с энергией магнитной анизотропии и должна также оказывать существенное влияние на температуру перехода θ_1 диспрозия.

Таким образом, можно сделать вывод, что в диспрозии (и, по-видимому, в других р. з. ф.) магнитные силы оказывают существенное влияние на температуру перехода ферромагнетизм — геликоидальный антиферромагнетизм.

Из проведенного сопоставления теории с экспериментальными данными видно, что в настоящее время нельзя сделать окончательное заключение о причинах, приводящих к образованию в р. з. ф. геликоидальной антиферромагнитной структуры. В частности, остается открытым вопрос о температурной зависимости интегралов обменного взаимодействия между

слоями и о природе этого явления. Для решения этих вопросов необходимо создание строгой квантовомеханической теории магнитного упорядочения р. з. ф.

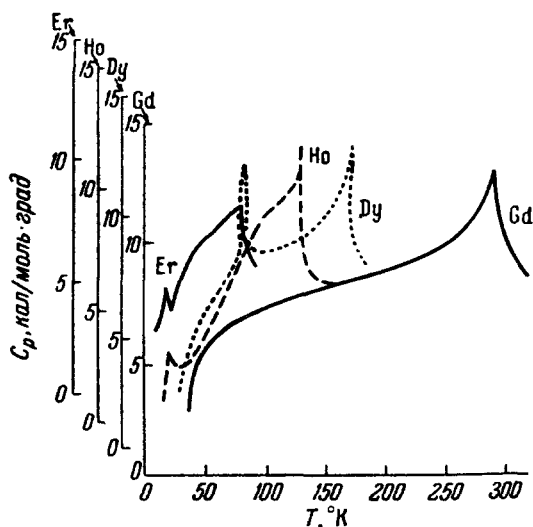


Рис. 23. Температурная зависимость теплоемкости редкоземельных металлов.

§ 4. О ХАРАКТЕРЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ

Если бы на геликоидальную магнитную структуру оказывали влияние только силы обменного взаимодействия между слоями, переход из антиферромагнитного геликоидального состояния в ферромагнитное состояние был бы фазовым переходом

второго рода. Параметр геликоидального магнитного упорядочения (за этот параметр можно принять угол α_0 между направлениями магнитных моментов в соседних плоскостях) должен плавно уменьшаться при уменьшении температуры, и при $T=\theta_1$ угол α_0 должен равняться нулю.

Иначе происходит переход в точке θ_1 при наличии эффективного поля анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости. Ниже точки θ_1 , в ферромагнитной области, $\alpha_0=0$, а при переходе к геликоидальной магнитной структуре, в точке θ_1 , наблюдается скачкообразное изменение

угла α_0 . Таким образом, наличие эффективного поля энергии анизотропии и магнитоупругой энергии в базисной плоскости приводит к тому, что переход из ферромагнитного в геликоидальное антиферромагнитное состояние становится магнитным фазовым переходом первого рода.

Измерения теплоемкости р. з. ф.⁶⁵⁻⁷⁰ подтверждают эту точку зрения. На рис. 23 показаны температурные зависимости теплоемкости ряда р. з. ф. Видно, что в точке перехода θ_1 для диспрозия, эрбия и гольмия наблюдаются симметричные пики теплоемкости, характерные для фазовых переходов первого рода. Обнаружен также термический гистерезис пика теплоемкости в точке θ_1 ⁶⁵.

Необходимо отметить, что в большинстве р. з. ф. пик теплоемкости в θ_1 мал по сравнению с пиком в точке θ_2 (см. рис. 23), а в других (гадолинии, тулии) совсем незаметен. Это объясняется тем, что в точке θ_1 происходит переход от одного типа магнитного упорядочения к другому, в точке θ_2 — разрушение магнитного порядка. Энергия первого перехода сравнительно невелика и сравнима с энергией магнитной анизотропии в базисной плоскости, в то время как в точке θ_2 происходит преодоление энергии обменного взаимодействия в базисной плоскости. В эрбии наблюдается также⁶⁷ дополнительный пик теплоемкости при 53,5° К (слабо заметный на рис. 23), связанный с упорядочением составляющих магнитных моментов в базисной плоскости (см. § 2).

Что касается перехода из геликоидального антиферромагнитного в парамагнитное состояние в точке θ_2 , то необходимо отметить следующее.

1. В диспрозии, гольмии, эрбии и тулии переход в точке θ_2 обнаруживает явные черты точки Нееля. Об этом прежде всего свидетельствует тот факт, что максимум кривых температурной зависимости восприимчивости (или намагниченности) в этих металлах при возрастании магнитного поля смещается (так же как в типичных антиферромагнетиках) в сторону низких температур, так как поле «помогает» разрушению антиферромагнитного упорядочения. На рис. 24 показано такое смещение точки θ_2 под действием поля в монокристалле диспрозия³. Подобное же смещение перехода θ_2 наблюдается у гольмия, эрбия и тулия. Следует, однако, отметить, что переход в точке θ_1 является «смешанным» переходом, так как в этой точке происходит разрушение ферромагнитной структуры в базисной плоскости и одновременно разрушение антиферромагнитной геликоидальной магнитной структуры. Однако благодаря тому, что энергия «геликоидальности» в указанных выше металлах велика, тон переходу задает антиферромагнитное взаимодействие между слоями.

2. В тербии точка θ_2 напоминает точку Кюри нормальных ферромагнетиков, так как в нем энергия «геликоидальности» намного меньше, чем в диспрозии. Поэтому здесь основную роль играет ферромагнитное взаимодействие в базисных плоскостях. Если принять, что в гадолинии есть тоже антиферромагнитная структура, то сказанное выше для тербия относится и к этому металлу. Наличие отрицательного обменного взаимодействия дает о себе знать по заниженному по сравнению с нормальными

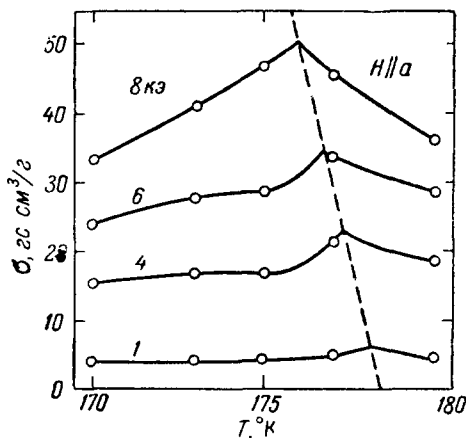


Рис. 24. Смещение температуры перехода θ_2 в монокристалле диспрозия при действии магнитного поля.

ферромагнетиками значению восприимчивости парапроцесса в гадолинии и тербии вблизи θ_2 . Величину парапроцесса можно оценить по кривой истинного намагничивания в точке перехода в парамагнитное состояние $-\theta_2$. Магнитные измерения^{13,26} (рис. 25) показали, что в точке θ_2 намагниченность гадолиния и тербия меняется с полем по такому же закону, как

намагниченность нормальных ферромагнетиков, никеля и железа в точке Кюри:

$$\sigma_i = aH^{\frac{1}{3}}. \quad (17)$$

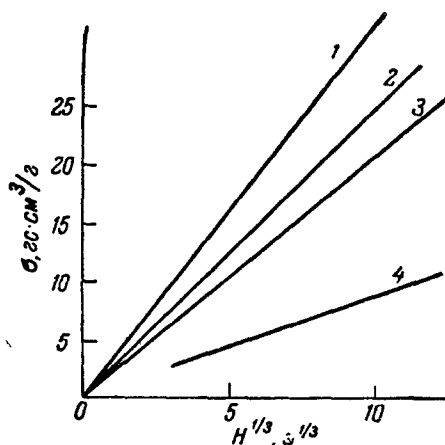


Рис. 25. Зависимость намагниченности парапроцесса от $H^{1/3}$, измеренная в районе температуры перехода θ_2 .
1 — Tb, 2 — Fe, 3 — Gd, 4 — Ni.

Из работы⁷¹ следует, что для нормального ферромагнетика величина коэффициента a пропорциональна $\sigma_0/\theta^{\frac{1}{3}}$, где σ_0 — удельная намагниченность насыщения при 0°K . Так как величины σ_0 для гадолиния и тербия значительно больше, чем для железа и никеля, восприимчивость парапроцесса в этих редкоземельных металлах должна быть значительно больше (величина $\theta^{\frac{1}{3}}$ мало меняется при переходе от одного ферромагнетика к другому).

Однако опыт дает для гадолиния и тербия малые значения восприимчивости парапроцесса (коэффициент a мал), сравнимые по величине со значениями для железа. Это объясняется действием отрицательного обменного взаимодействия между слоями, которое препятствует увеличению магнитного момента при наложении поля. Об этом же свидетельствует заниженный (по сравнению с железом и никелем) магнитокалорический эффект в гадолинии¹³.

§ 5. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ МЕТАЛЛОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

Магнитные свойства редкоземельных металлов цериевой подгруппы изучены значительно меньше, чем металлов иттриевой подгруппы. Это объясняется, по-видимому, тем, что для металлов цериевой подгруппы в настоящее время трудно получить образцы достаточной чистоты; наличие примесей искажает результаты магнитных измерений. Поэтому к сообщаемым ниже данным следует относиться как к предварительным.

Л а н т а н. Измерения восприимчивости⁷² показали, что лантан является нормальным парамагнетиком.

Ц е р и й. Гранецентрированная кубическая решетка церия претерпевает переход при низких температурах (или высоких давлениях) в такую же, но сжатую решетку с уменьшением объема на 8%. Исследования, далее, показали, что наряду со «сжатой» гранецентрированной структурой при низких температурах имеется фаза, обладающая плотноупакованной гексагональной структурой⁷³. Нейтронографические опыты установили⁷⁴, что переход к «сжатой» решетке представляет собой электронный переход, при котором магнитный $4f$ -электрон переходит в зону проводимости на $5d$ -уровень; при этом церий меняет свою валентность с $+3$ на $+4$. Таким образом, в высокотемпературной фазе, так же как в гексагональной структуре, имеется один магнитный электрон в $4f$ -состоянии, а в «сжатой»

низкотемпературной кубической структуре $4f$ -слой магнитно нейтрален. Такое сложное поведение электронной структуры церия определяет и его сложное магнитное поведение ^{72, 8, 75}. На рис. 26 показана температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости церия. Видно, что восприимчивость зависит от числа циклов охлаждения — нагревание от комнатной температуры до $4,2^\circ \text{K}$ и возрастает при увеличении числа этих циклов. Такое явление вызвано тем, что повторные охлаждения — нагревания уменьшают количество «сжатой» гранецентрированной фазы (не обладающей магнитным моментом) и увеличивают — магнитной гексагональной фазы. На $12,5^\circ \text{K}$ приходится максимум восприимчивости, показывающий переход в антиферромагнитное состояние. Подобные же результаты получены при измерении теплоемкости Ce ^{77, 78}; в районе температуры 12°K наблюдается пик теплоемкости (рис. 27); величина этого

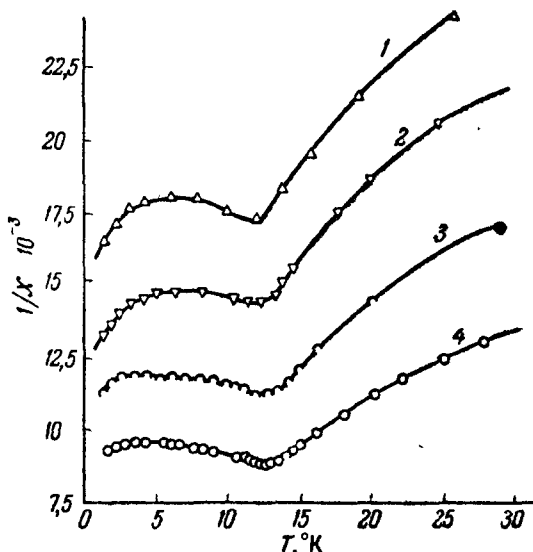


Рис. 26. Температурная зависимость обратной восприимчивости церия.
1 — Первый цикл охлаждения от комнатной температуры; 2 — второй цикл; 3 — десятый цикл; 4 — сто первый и сто второй циклы.

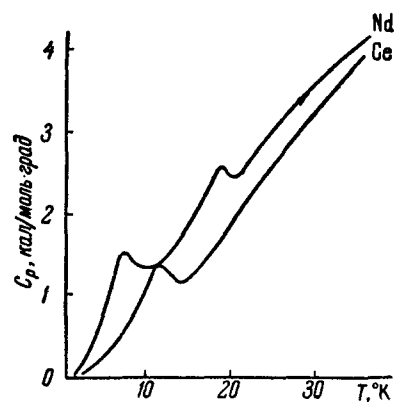


Рис. 27. Температурная зависимость теплоемкости церия и неодима.

пика растет при увеличении количества циклов нагрева и охлаждения. Нейтронографические исследования ⁷³ показали, что при $4,2^\circ \text{K}$ гексагональный церий обладает антиферромагнитным упорядочением, при котором момент направлен вдоль оси c , однако определить антиферромагнитную структуру не удалось. Наиболее вероятная величина магнитного момента на атом равна, по нейтронографическим данным, $0,6 \mu_B$. Это значительно меньше момента иона церия в $^2F_{5/2}$ -состоянии — $2,17 \mu_B$ на атом. Расхождение объясняется, по видимому, действием кристаллического поля на электронную структуру церия.

В работах ^{78, 79} исследовалось электросопротивление церия; обнаружен при температуре 12°K излом кривой сопротивления, связанный с антиферромагнитным упорядочением. Отсутствие такого излома в других образцах церия

связывается с меньшим количеством в них гексагональной фазы.

П р а з е о д и м. По данным магнитных измерений празеодим является парамагнетиком ^{72, 80}. Исследования же теплоемкости ⁷⁷ показали, что на область $60\text{--}100^\circ \text{K}$ приходится широкий максимум теплоемкости. В этом же температурном интервале аномально ведет себя электрическое сопротивление ⁸¹. В работе ⁷² такое поведение объясняется изменением электронной структуры металла при этих температурах.

Неодим. При $7,5^\circ\text{K}$ магнитная восприимчивость неодима проходит через максимум^{8, 72, 82}, на основании чего было сделано заключение, что неодим становится антиферромагнитным ниже этой температуры. Однако поведение теплоемкости неодима⁷⁸ указывает на наличие еще одного перехода при температуре 19°K ; на кривой температурной зависимости теплоемкости наблюдается резкий максимум не только при температуре $7,5^\circ\text{K}$, но и при температуре 19°K (см. рис. 27). На наличие двух переходов в неодиме указывает также поведение электросопротивления этого металла в зависимости от температуры⁸¹. Природа перехода при 19°K еще не выяснена.

Генри^{17, 20} исследовал намагниченность неодима при низких температурах в полях до 70 000 э. Он обнаружил, что намагниченность на один атом при температуре $1,3^\circ\text{K}$ составляет $1,65 \mu_B$. Расхождение с теоретической величиной $3,27 \mu_B$ для состояния $^4I_{9/2}$ объясняется влиянием кристаллического поля на электронную структуру неодима.

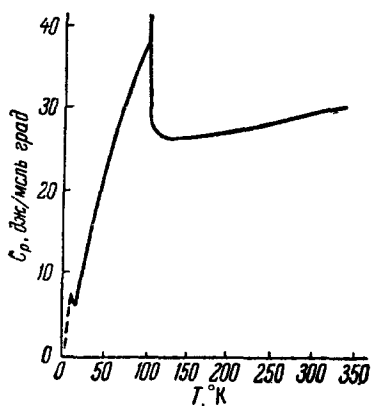


Рис. 28. Температурная зависимость теплоемкости самария.

Самарий. Исследование магнитной восприимчивости поликристаллических образцов самария, проведенное в работах^{72, 80}, показало, что ниже 15°K он переходит в антиферромагнитное состояние: восприимчивость при этой температуре проходит через максимум. На эту же температуру приходится максимум теплоемкости^{83, 84} (рис. 28) и аномалия электросопротивления⁸¹. В работах^{81, 84} показано также, что наряду с аномалиями теплоемкости и электросопротивления при 15°K наблюдаются значительные аномалии этих свойств при 106°K , в то время

как магнитная восприимчивость в этой области температур меняется монотонно. В связи с этим в работе¹²² высказывается предположение, что магнитные свойства самария (а также других редкоземельных металлов цериевой подгруппы) очень чувствительны к небольшим количествам примесей и что для установления природы наблюдаемых при 106°K аномалий необходимо провести исследования на более чистых образцах.

Европий. В работах⁸⁵ было установлено, что ниже температуры 100°K магнитная восприимчивость европия сильно возрастает и зависит от поля. На основании этого было сделано заключение о переходе европия в ферромагнитное состояние ниже указанной температуры. Однако дальнейшие исследования, проведенные Бозортом и Ван-Флеком⁸⁶, показали, что ниже температуры 90°K европий переходит в антиферромагнитное состояние. Восприимчивость при этой температуре проходит через максимум (рис. 29). Хотя восприимчивость и уменьшается с увеличением поля, однако при всех температурах вплоть до $1,3^\circ\text{K}$ гистерезис намагниченности отсутствует, что по мнению авторов работы⁸⁶ свидетельствует об отсутствии ферромагнитного упорядочения европия. На температуру Нееля 90°K приходится также максимум электросопротивления, характерный для перехода в антиферромагнитное состояние⁸⁷. Измерения различных физических свойств указывают на то, что ион европия в металле в интервале температур от 5°K до точки плавления двухвалентен. В работе⁸⁸, однако, указывается, что нельзя объяснить наблюдаемую на опыте большую величину магнитной восприимчивости европия и увеличение ее ниже 50°K , исходя из представления о том, что европий находится

в двухвалентном состоянии, а необходимо предположить, что при низких температурах ион европия находится в трехвалентном состоянии. Причина такого противоречия в настоящее время не ясна. Генри²⁰ измерил намагниченность европия в полях до 100 000 э и обнаружил, что при 4,2° К намагниченность меняется в функции поля сложным образом.

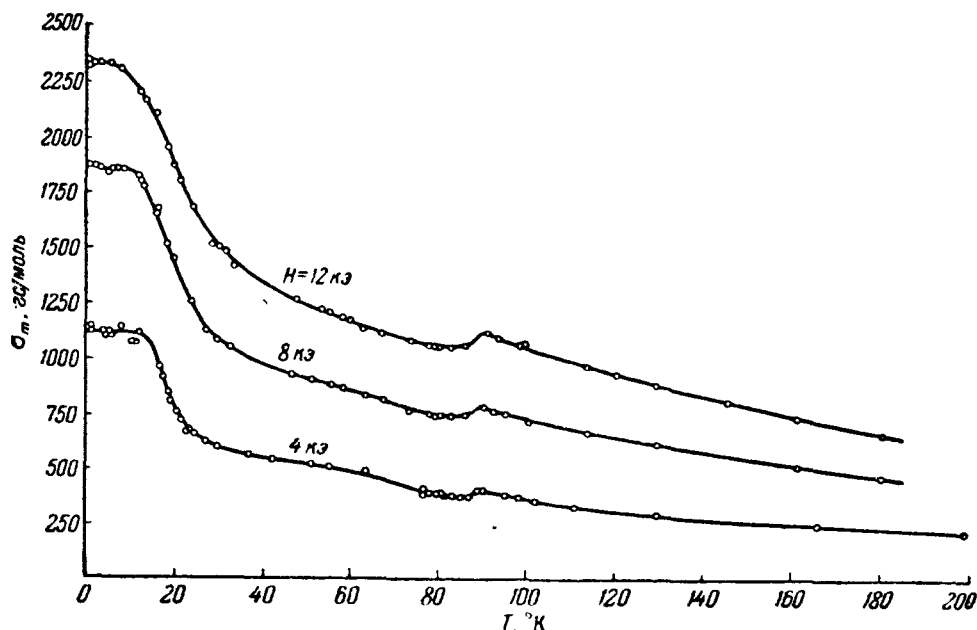


Рис. 29. Температурная зависимость молярной намагниченности европия.

На основании сложной зависимости намагниченности от поля он делает вывод о наличии в европии двух разных обменных взаимодействий. Эта точка зрения подтверждается недавними нейтронографическими исследованиями⁸⁸, обнаружившими в европии геликоидальную магнитную структуру или амплитудную модуляцию магнитного момента с периодом $3,6 a_0$.

§ 6. МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Выше мы указывали, что одной из причин сложного магнитного поведения р. з. ф. может быть сильная зависимость обменного взаимодействия между базисными слоями от межатомного расстояния. В связи с этим большой интерес представляет изучение различных магнитоупругих эффектов в р. з. ф. Это изучение может дать полезную информацию о природе геликоидального магнитного упорядочения.

1. Магнитострикция в ферромагнитной области. Наиболее подробно изучена магнитострикция диспрозия^{13, 89, 90}. На рис. 30 показаны изотермы λ_{\parallel} и λ_{\perp} для Dy как при $T < \theta_1$, так и при $T > \theta_1$ ($\theta_1 = 85^\circ \text{ К}$). Видно, что магнитострикция необычайно велика: λ_{\parallel} порядка 10^{-3} в полях 15 000 э, еще далеких от насыщения. Хотя эта магнитострикция измерена на поликристаллических образцах, можно с уверенностью утверждать, что она обусловлена процессами вращения магнитных моментов слоев в базисной плоскости против сил магнитной анизотропии. Это вытекает из следующих соображений: во-первых, анизотропия вдоль гексагональной оси так велика, что в полях 10—20 кэ магнитные моменты

остаются в базисной плоскости. Во-вторых, большая магнитострикция на рис. 30 наблюдается как в ферромагнитном состоянии (ниже θ_1), так и выше этой температуры в полях, больших $H_{кр}$ (при этих полях геликоидальная структура отсутствует и вещество ведет себя как ферромагнитное). В этой области полей магнитное поле производит поворот магнитных

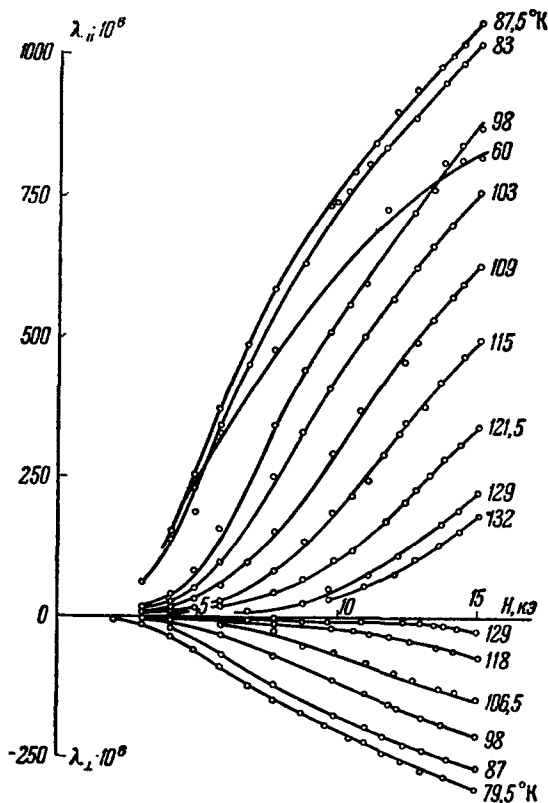


Рис. 30. Изотермы продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикции диспрозия вблизи температуры θ_1 .

словлена процессами вращения магнитных моментов против сил магнитной анизотропии.

В эрбии магнитострикцию в ферромагнитной области измерить удалось только в полях до 5 кэ и при $T=4,2^\circ\text{K}$ (θ_1 лежит ниже 20°K). Магнитострикция оказалась также порядка 10^{-3} *).

Магнитострикция поликристаллического Gd измерялась в работах ^{13, 9}. В этом металле магнитострикция ведет себя сложным образом и до сих пор не расшифрована. Она меняет знак при температуре 220°K и в полях 1000—2000 э. Недавние измерения магнитострикции, проведенные на монокристалле Gd ⁹⁶, еще недостаточны для понимания особенностей магнитострикции в поликристаллическом Gd.

Как уже указывалось (см. стр. 468), анизотропная магнитострикция приводит к появлению значительного эффективного поля магнитоупругой энергии и существенно влияет на положение точки θ_1 . Особенно боль-

е, преодолевая силы магнитной анизотропии. Из рис. 30 видно, что λ_{\parallel} и λ_{\perp} имеют разные знаки. Это означает, что магнитострикция в базисной плоскости анизотропна. При повышении температуры стрикция за счет сил магнитной анизотропии в базисной плоскости монотонно уменьшается вместе с магнитной анизотропией в базисной плоскости. Вследствие огромной магнитной анизотропии в поликристаллических р. з. ф. трудно достигнуть магнитного насыщения и поэтому в нашей работе не были получены максимальные величины магнитострикции. Недавно были проведены измерения магнитострикции на монокристаллах Dy и Ho ⁹¹, которые дали величины λ_{\parallel} , достигающие $5000 \cdot 10^{-6}$.

Изучение магнитострикции тербия ^{92, 93} показало, что в ферромагнитной области, при $T < \theta_1 = 219^\circ\text{K}$, стрикция тоже анизотропна и очень велика ($\lambda_{\parallel} = 750 \cdot 10^{-6}$ при 85°K и $H = 15$ кэ); она также обу-

*) Измерения проведены в нашей лаборатории Л. А. Малевской и В. И. Соловьевым.

шое влияние должно оказывать эффективное поле магнитоупругой энергии на точку θ_1 в тербии, так как в этом р. з. ф. критическое поле $H_{кр}$ на порядок меньше, чем в диспрозии, гольмии и эрбии.

2. «Геликоидальная» магнитострикция. Второй интересной особенностью магнитострикционных свойств р. з. ф. является наличие стрикционного эффекта, обусловленного разрушением геликоидальной магнитной структуры.

При разрушении геликоидальной магнитной структуры в полях $H < H_{кр}$ угол между магнитными моментами, лежащими в различных гексагональных слоях, меняется от нескольких десятков градусов до нуля. Это должно сопровождаться заметным изменением энергии обменного взаимодействия и, следовательно, изменением спонтанной магнитострикции, обусловленной взаимодействием между слоями. Это явление удалось наблюдать в Dy⁹⁵. На рис. 31 показаны изотермы $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} в интервале температур $\theta_2 - \theta_1$. Видно, что здесь они приобретают сложный вид.

В полях, меньших $H_{кр}$, продольная стрикция $\lambda_{||}$ положительна, а λ_{\perp} отрицательна. Когда поле возрастает до критического, происходит разрушение геликоидальной структуры и резкое изменение энергии обменного взаимодействия между слоями, при этом у $\lambda_{||}$ появляется отрицательная, а у λ_{\perp} положительная составляющие, вследствие чего знаки $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} меняются на противоположные. В более сильных полях $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} принимают прежние знаки. Появление на изотермах магнитострикции составляющих другого знака ($\lambda_{||} > 0$ и $\lambda_{\perp} < 0$) указывает на наличие «геликоидальной магнитострикции», т. е. магнитострикционного эффекта, обусловленного изменением обменного взаимодействия между слоями при наложении $H = H_{кр}$.

Для Tb в интервале $\theta_2 - \theta_1$ не удалось выделить «геликоидальную» стрикцию. Это можно объяснить тем, что малой величине критического поля в Tb ($H_{кр} \approx 100$ э) должно соответствовать и малое изменение энергии при разрушении геликоидальной структуры, а поэтому должен возникнуть небольшой стрикционный эффект. Что касается Ho, Er и Tm, в которых критические поля велики (более 18 000 э), то для обнаружения «геликоидальной» магнитострикции необходимы сильные магнитные поля.

Сделаем расчет «геликоидальной» магнитострикции, возникающей за счет изменения обменного взаимодействия при переходе геликоидальный антиферромагнетизм — ферромагнетизм в функции магнитного поля, приложенного в базисной плоскости гексагонального кристалла. При этом пренебрежем энергией магнитной анизотропии (и следовательно, анизотропной магнитострикцией) в базисной плоскости, так как эта энергия в Dy мала при $T > 110^\circ \text{K}$.

Положим, что интегралы обменного взаимодействия между ближайшими слоями I_1 и слоями, следующими за соседними, I_2 в гексагональных решетках р. з. ф. следующим образом зависят от упругой деформации:

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= I_{10} + e_1 u_{zz}, \\ I_2 &= I_{20} + e_2 u_{zz}, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где u_{zz} — относительная деформация по оси z , направленной вдоль гексагональной оси c , e_1 и e_2 — постоянные магнитоупругой (обменной) связи и I_{10} и I_{20} — постоянные коэффициенты. Используя выражение для упругой энергии гексагонального кристалла из работы⁹⁷, получаем для интегралов обменного взаимодействия

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= I_{10} + e_1 [S_{33} T_{zz} + S_{13} (T_{xx} + T_{yy})], \\ I_2 &= I_{20} + e_2 [S_{33} T_{zz} + S_{13} (T_{xx} + T_{yy})], \end{aligned} \right\} \quad (18')$$

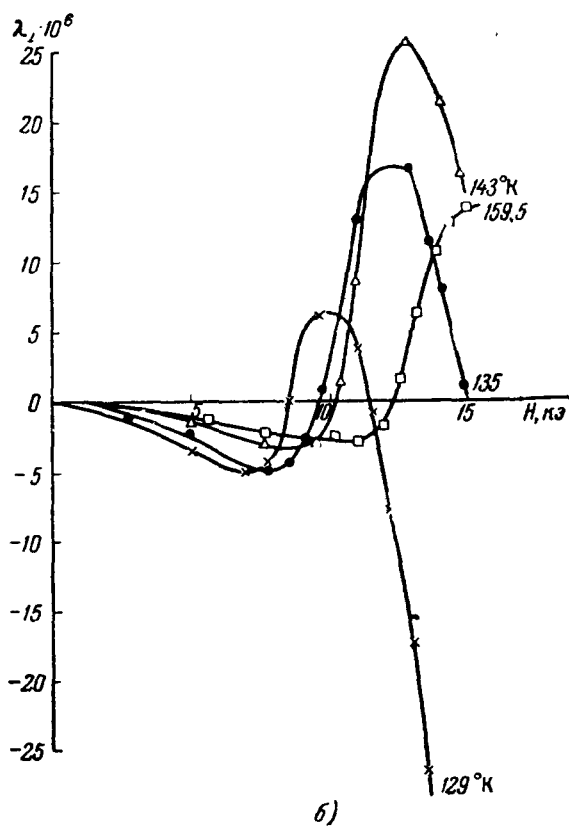
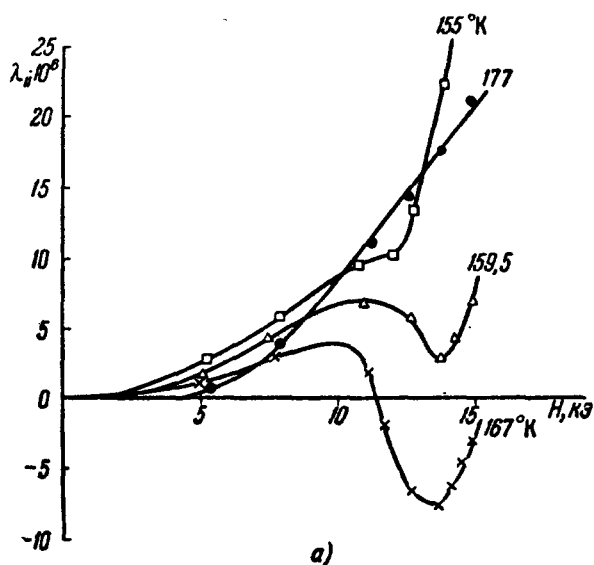


Рис. 31. Изотермы магнитострикции диспрозия между θ_1 и θ_2 :
а) продольная и б) поперечная.

где T_{ij} — компоненты тензора упругих напряжений, S_{ij} — константы упругой податливости. Воспользовавшись выражением для термодинамического потенциала Φ , включающего упругую энергию геликоидального магнетика при $H \neq 0$ (см. формулы (11), (15)), и учтя зависимость интегралов обменного взаимодействия от напряжений (18), можно найти геликоидальную магнитострикцию из соотношения $u_{ij} = -(\partial\Phi/\partial T_{ij})_{T_{ij}=0}$.

Вычисления приводят к следующим выражениям u_{zz} при различных значениях магнитного поля:

1) при $0 < H < H_{кр}$

$$u_{zz} = N\mu_s^2 S_{33} (e_1 \cos \alpha_0 + e_2 \cos 2\alpha_0) + \frac{N}{2} \chi_0 D S_{33} H^2; \quad (19)$$

2) при $H_{кр} < H < H_0 = 2,06 H_{кр}$

$$u_{zz} = N\mu_s^2 (e_1 + e_2) S_{33} + N\mu S_{33} [(L - K)H^2 - 2LH_0H + (K + L)H_0^2]; \quad (20)$$

3) при $H \geq H_0$

$$u_{zz} = N\mu_s^2 S_{33} (e_1 + e_2). \quad (21)$$

Здесь N — число атомов в 1 см^3 , α_0 — угол между магнитными моментами слоев, когда внешние напряжения равны нулю, μ_s — намагниченность слоя, рассчитанная на один атом, S_{33} — константа упругой податливости, χ_0 — магнитная восприимчивость геликоидального магнетика в поле $H < H_{кр}$. Коэффициенты D , K и L определяются формулами

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{2 \cos^2 \alpha_0 (1 + 4 \cos \alpha_0)}{1 + \cos \alpha_0 - 2 \cos^3 \alpha_0} \left(\frac{e_1}{I_{10}} - \frac{e_2}{I_{20}} \right) - \frac{e_2}{I_{20}}, \\ K &= \frac{1}{[2 + (1 + 2 \cos \alpha_0)^2] H_0} \left[\frac{e_2}{I_{20}} - \frac{2 \cos \alpha_0}{1 - \cos \alpha_0} \left(\frac{e_1}{I_{10}} - \frac{e_2}{I_{20}} \right) \right], \\ L &= -\frac{4 \cos \alpha_0 (1 + 2 \cos \alpha_0)}{[2 + (1 + 2 \cos \alpha_0)^2] H_0} \left(\frac{e_1}{I_{10}} - \frac{e_2}{I_{20}} \right). \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Магнитострикция в базисной плоскости u_{xx} и u_{yy} найдется из соотношений (19)–(21), если заменить S_{33} константой упругой податливости S_{13} . Здесь следует отметить, что «геликоидальная» магнитострикция между слоями анизотропна и может, вообще говоря, иметь различные знаки в базисной плоскости (u_{xx} и u_{yy}) и вдоль гексагональной оси (u_{zz}), так как u_{xx} и u_{yy} пропорциональны константе S_{13} , а u_{zz} пропорциональна константе S_{33} , которая не равна S_{13} и может иметь другой знак. Этим и объясняется тот факт, что λ_{\parallel} и λ_{\perp} для «геликоидальной» магнитострикции в поликристаллическом диспрозии имеют противоположные знаки (см. рис. 31). Из формул (2)–(4) следует, что «геликоидальная» магнитострикция в области $0 < H < H_{кр}$ изменяется пропорционально квадрату поля, в области $H_{кр} < H < H_0$ — по параболическому закону, достигая насыщения при $H = H_0 = 2,06 H_{кр}$ (рис. 32, а–в). Величина и знак магнитострикции в каждой области определяется величинами I_{10} , I_{20} , l_1 , l_2 , S_{13} , S_{33} и α_0 . В некоторых интервалах значений этих параметров стрикция имеет сложную зависимость от поля, изменяя знак при критическом значении поля $H_{кр}$ (см. рис. 32). Такая зависимость «геликоидальной» магнитострикции от поля качественно объясняет сложный характер изотерм $\lambda(H)$ для диспрозия (см. рис. 31).

3. Магнитострикция парапроцесса. Третьей особенностью магнитострикционных свойств в р. з. ф. является анизотропия магнитострикции парапроцесса.

Как известно, в кубических ферромагнетиках магнитострикция парапроцесса является изотропной ($\lambda_{\parallel} = \lambda_{\perp}$), так как она соответствует изо-

тропному обменному взаимодействию. Эта изотропия магнитострикции парапроцесса хорошо выявляется вблизи точки Кюри. Как показали измерения^{93, 95}, в Dy и Tb вблизи θ_2 магнитострикция парапроцесса λ_{\parallel} намного больше, чем λ_{\perp} , хотя они имеют одинаковые (положительные) знаки: в Tb λ_{\parallel} вблизи θ_2 на два порядка больше, чем λ_{\perp} (рис. 33). Таким образом, в р. з. ф. наблюдается «анизотропия» магнитострикции парапроцесса. Это

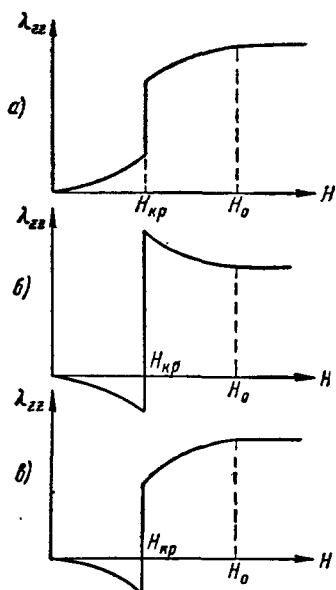


Рис. 32. Зависимость геликоидальной магнитострикции от поля. Кривые для Dy при 150° К. $\alpha_0 = 37,5^\circ 30'$; $I_0 = 63 \cdot 10^{23}$ гс²/эрг, $I_2 = -19,8 \cdot 10^{23}$ гс²/эрг рассчитаны по экспериментальным данным^{3, 4} на основе теории⁵⁹. Предполагается: $e_1 > 0$, $e_2 < 0$, $S_{23} > 0$. Кривая б соответствует $e_1/e_2 > -3,39$; кривая в соответствует $-3,68 < e_1/e_2 < -3,39$; кривая а соответствует $e_1/e_2 < -3,68$.

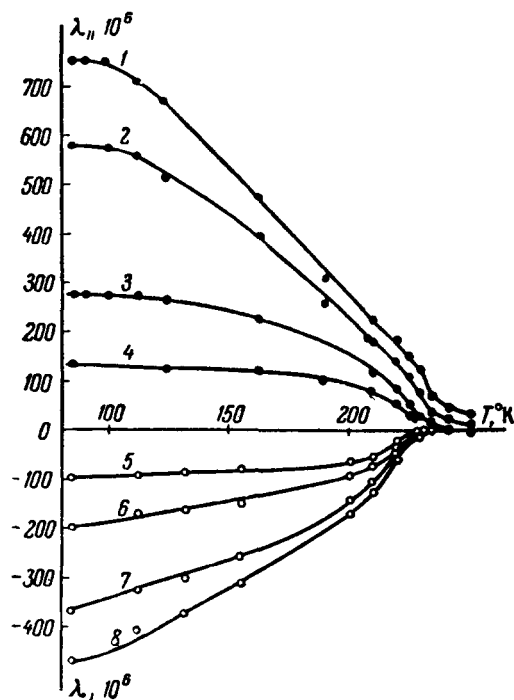


Рис. 33. Температурная зависимость продольной (черные кружки) и поперечной (светлые кружки) магнитострикции тербия.

недавно было подтверждено измерениями Бозорта и Уакиямы⁹⁶ на монокристалле Gd. Оказалось, что вблизи θ_2 в направлении оси с магнитострикция приблизительно в 20 раз больше, чем в направлении а в базисной плоскости. Такая анизотропия магнитострикции парапроцесса в р. з. ф. объясняется различным характером зависимости взаимодействия от межатомных расстояний вдоль осей с и а.

Об этом же говорят измерения теплового расширения в р. з. ф. Рентгеноструктурные исследования показали, что большие (отрицательные) ферромагнитные аномалии параметра решетки имеют место ниже θ_2 вдоль оси с, тогда как в направлении оси а они очень малы⁶⁴. При переходе через точку θ_1 наблюдаются скачки параметров решетки диспрозия⁹⁸, что связано с влиянием анизотропной магнитострикции.

4. Магнитные аномалии модулей упругости. О различном характере обменных взаимодействий вдоль оси с и в базисной

плоскости свидетельствуют и измерения температурной зависимости модулей упругости р. з. ф., выполненные на поликристаллических образцах^{13, 92, 99}.

На рис. 34 приведены кривые температурной зависимости модулей упругости диспрозия и гадолиния. Видно, что для модуля сдвига G диспрозия в районе θ_2 наблюдается такая же аномалия, как и для модуля Юнга. Как известно, в кубических ферромагнетиках группы железа в точке Кюри аномалии модуля сдвига вообще не возникают, так как сдвиговые деформации не вызывают изменения объема и, следовательно, энергии обменного взаимодействия в силу изотропности обменного взаимодействия в кристаллической решетке. В р. з. ф., благодаря анизотропии обменного взаимодействия, изменение формы

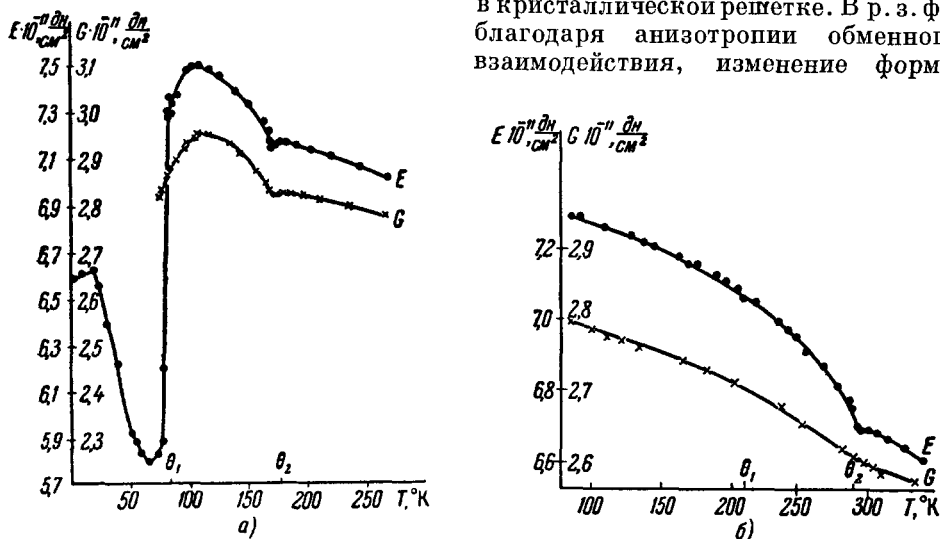


Рис. 34. Температурная зависимость модулей Юнга (E) и сдвига (G).
а) Диспрозий, б) гадолиний.

кристалла при сдвиговых деформациях должно приводить к изменению обменного взаимодействия в решетке, что в свою очередь приводит к возникновению аномалии модуля сдвига в районе θ_2 .

На рис. 34 также видно, что в Dy при приближении к θ_1 модули упругости резко уменьшаются. Такой же температурный ход модулей упругости имеет место в Er и Ho. Уменьшение модулей упругости при приближении к температуре θ_1 можно объяснить следующим образом. Выше точки θ_1 упругие напряжения деформируют геликоид, производя работу как по преодолению сил магнитной анизотропии в базисной плоскости, так и по преодолению сил обменного взаимодействия между плоскостями. Ниже θ_1 (в ферромагнитном состоянии) магнитные моменты в соседних базисных плоскостях при действии упругих напряжений остаются параллельными, и производится работа только по преодолению сил магнитной анизотропии в базисной плоскости. Поэтому аномалии модуля Юнга в ферромагнитной области больше, чем в геликоидальном состоянии, хотя величины магнитострикции и константы анизотропии в пределах $10-15^\circ$ выше и ниже точки θ_1 примерно одинаковы.

5. С м е щ е н и е т о ч к и п е р е х о д а ф е р р о м а г н е т и з м — а н т и ф е р р о м а г н е т и з м п о д в л и я н и е м в с е с т о р о н н е г о д а в л е н и я. О большой чувствительности обменного взаимодействия (между слоями) к изменению межатомных расстояний в направлении оси c в решетке р. з. ф. свидетельствуют также опыты по влиянию давления на точку перехода θ_1 в Dy¹⁰⁰.

На рис. 35 приведены кривые $\sigma(T)$ для Dy, снятые в магнитном поле 3100 э при давлении 1800 атм и без него. Под действием всестороннего давления крутая часть кривой $\sigma(T)$ смещается параллельно самой себе в сторону низких температур приблизительно на 7° . Это означает, что точка θ_1 смещается в сторону низких температур на то же число гра-

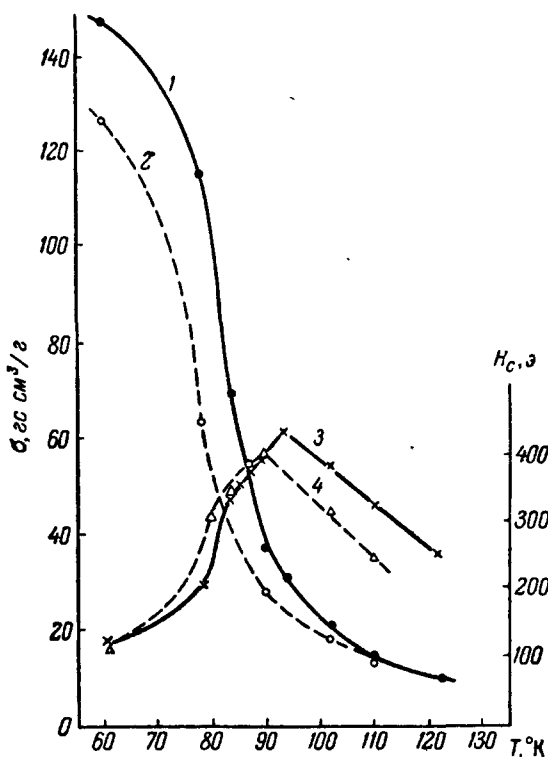


Рис. 35. Смещение точки перехода θ_1 диспрозия при действии давления.

Кривая 1 — температурная зависимость намагниченности при давлении 1 атм; кривая 2 — температурная зависимость намагниченности при давлении 1800 атм; кривая 3 — коэрцитивная сила при давлении 1 атм; кривая 4 — коэрцитивная сила при давлении 1800 атм.

Из этой формулы видно, что смещение θ_1 под действием давления, вообще говоря, может происходить как вследствие изменения обменного взаимодействия между слоями (первый член в (25)), так и за счет изменения суммарной энергии магнитной анизотропии и магнитоупругой энергии (второй член в (25)).

Опыты показали ¹⁰⁰, что в Dy, в ферромагнитной области при 60°K , всестороннее давление уменьшает намагниченность в области технического намагничивания. Отсюда следует, что можно ожидать лишь увеличения эффективного поля, энергии анизотропии и магнитоупругой энергии под действием давления.

Это увеличение согласно формуле (25) должно было бы вызвать смещение θ_1 в сторону более высоких температур. На самом деле смещение θ происходит в сторону более низких температур, в соответствии со знаком минус у первого члена в формуле (25). Это можно объяснить более сильным возрастанием под действием давления эффективного поля

дусов. На такую же величину смещается в сторону низких температур максимум кривой $H_c(T)$, который наблюдается в поликристаллическом образце Dy вблизи θ_1 .

Ранее указывалось, что из термодинамического рассмотрения следует, что возрастающие с понижением температуры и приближением к точке θ_1 энергия магнитной анизотропии и магнитоупругая энергия в базисной плоскости уменьшают величину критического поля $H_{кр}$ (см. формулу (16)).

С другой стороны, θ_1 связано с $H_{кр}$; опыт показывает, что в диспрозии

$$H_{кр} = h(T - \theta_1), \quad (23)$$

где h — численный коэффициент. Дифференцируя это выражение по давлению, имеем

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial P} = -\frac{1}{h} \frac{\partial H_{кр}}{\partial P}. \quad (24)$$

Из формул (16) и (24) получаем

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial P} = -\frac{1}{h} \frac{\partial H_{кр}^{03}}{\partial P} + \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{K}{M_s} + \frac{\lambda^2 E}{M_s} \right). \quad (25)$$

обменного взаимодействия между слоями благодаря резкой зависимости его от расстояния между слоями.

Описанным выше методом были также проведены опыты по влиянию всестороннего давления на точку $\theta_1 = 210^\circ \text{ K}$ в поликристаллическом гадолинии. В этой точке наблюдается резкое снижение намагниченности в слабых полях и минимум коэрцитивной силы. На рис. 36 приведены кривые температурной зависимости H_c при давлениях 1 и 1800 атм. Видно, что минимум H_c смещается в сторону низких температур приблизительно на 10° . Это смещение также, по-видимому, обусловлено изменением обменного взаимодействия между базисными плоскостями гексагональной решетки гадолиния под влиянием всестороннего давления. Более подробная интерпретация результатов этих опытов будет возможна после получения данных о характере магнитной структуры в этом металле.

При интерпретации опытов по влиянию межатомных расстояний на магнитную структуру р. з. ф. следует, вообще говоря, учитывать изменение обменного интеграла, за счет деформации поверхности Ферми. Однако теоретический анализ, проведенный в работе ¹⁰¹ для случая Gd, показывает, что влияние этого фактора очень мало и им можно пренебречь.

В теоретических работах ^{47, 48, 49} показывается, что в р. з. ф. обменное взаимодействие носит косвенный характер (обмен через электроны проводимости или через электроны замкнутых $5s^2$ - и $5p^6$ -слоев). Благодаря дальнедействующему характеру этого обмена он, казалось бы, должен приводить к более плавной зависимости обменного взаимодействия от межатомных расстояний, чем в случае прямого обмена, который имеет место, например, в Ni и Fe. Это не коррелирует с данными измерениями магнитоупругих эффектов в р. з. ф., которые свидетельствуют о резкой зависимости косвенного обмена от межатомных расстояний (в направлении оси c). Непонятным также является и тот факт, что косвенный обмен в базисной плоскости практически не чувствителен к изменению межатомных расстояний; теоретическое выяснение этих вопросов способствовало бы дальнейшему пониманию магнитной природы р. з. ф.

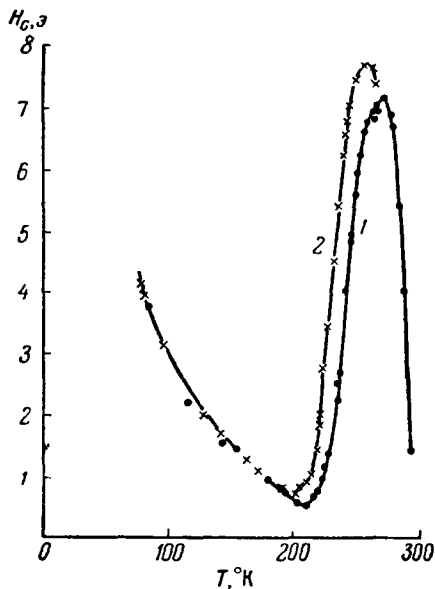


Рис. 36. Смещение точки θ_1 гадолиния при действии давления.

Кривая 1 — температурная зависимость коэрцитивной силы при давлении 1 атм; кривая 2 — температурная зависимость коэрцитивной силы при давлении 1800 атм.

§ 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

Электроны $4f$ -слоев редкоземельных атомов заэкранированы электронами $5s$ - и $5p$ -слоев и, по-видимому (в отличие от $3d$ -электронов металлов группы железа), не коллективизируются в металле и не участвуют в проводимости. Однако благодаря обменной связи между «магнитными» $4f$ -электронами и электронами проводимости в р. з. ф. возникают резкие аномалии температурной зависимости электрического сопротивления.

На рис. 37 и 38 показаны температурные зависимости удельного электросопротивления монокристаллов диспрозия¹⁰³ и эрбия⁷. Подобный же характер имеют температурные зависимости сопротивления и других

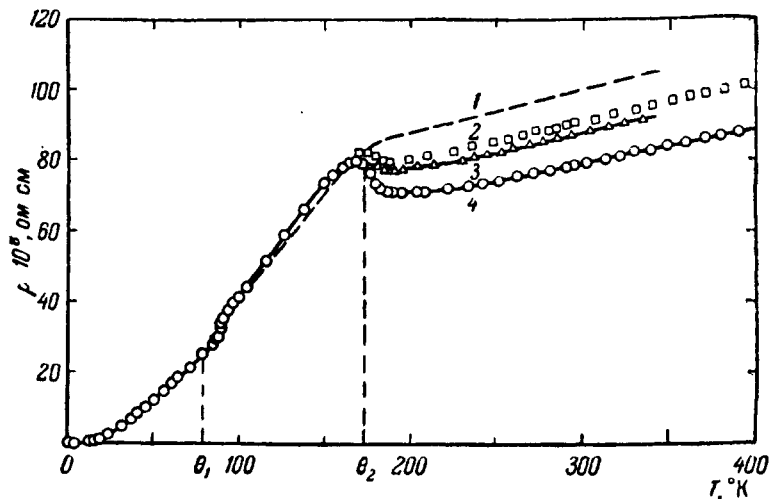


Рис. 37. Температурная зависимость электросопротивления монокристалла диспрозия.

1 — для монокристалла в базисной плоскости, 2 — для поликристалла, 3 — для монокристалла в направлении под углом 42° к гексагональной оси, 4 — для монокристалла в направлении под углом 18° к гексагональной оси.

р. з. ф. 11, 22, 102, 104-106. Обращает на себя внимание следующее. Р. з. ф. имеют очень большую по сравнению с обычными и даже переходными металлами

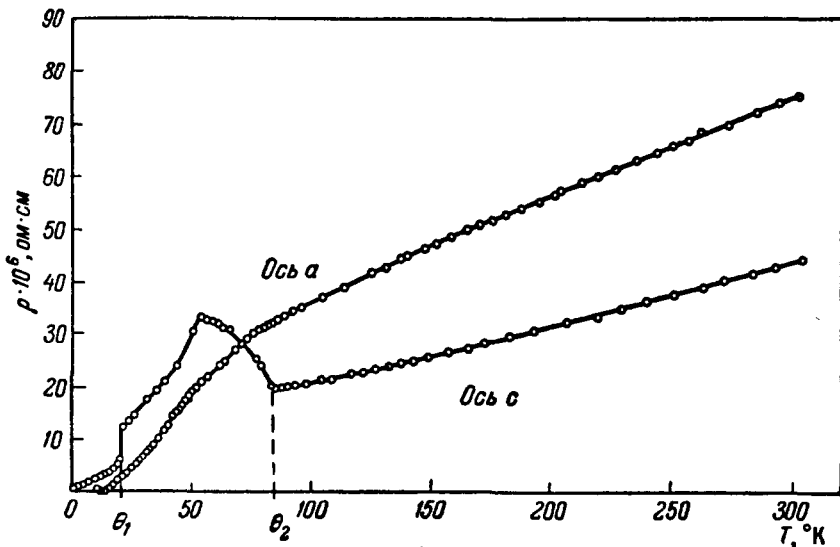


Рис. 38. Температурная зависимость электрического сопротивления монокристалла эрбия.

группы железа величину удельного электрического сопротивления (при комнатной температуре удельное сопротивление ρ имеет порядок $100 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Ниже температуры перехода θ_2 наблюдается чрезвычайно

резкое увеличение температурного коэффициента сопротивления. В самой области перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное в ряде р. з. ф., в том числе и в Gd (что является еще одним доказательством того, что в этом металле существует антиферромагнитное упорядочение), наблюдается изменение характера проводимости: металлическая проводимость сменяется полупроводниковой. В точке перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние θ_1 также имеется аномалия сопротивления (см. рис. 37 и 38), однако она значительно меньше по величине, чем аномалия в точке θ_2 , и наблюдается не во всех р. з. ф. Обращает на себя внимание также и то, что аномалии сопротивления резко анизотропны: аномалии в точках θ_1 и θ_2 в направлении оси c кристалла значительно больше, чем в базисной плоскости.

Как известно, сопротивление обычных металлов складывается из остаточного сопротивления $\varrho_{\text{ост}}$, обусловленного рассеянием электронов на примесях и дефектах кристаллической структуры, и сопротивления $\varrho_{\text{фон}}$, обусловленного рассеянием электронов на колебаниях решетки (фононах). В ферромагнитных и антиферромагнитных металлах наряду с этими двумя механизмами рассеяния осуществляется еще один: рассеяние электронов на магнитных неоднородностях (магнонах), обуславливающее магнитную аномалию сопротивления $\varrho_{\text{маг}}$. Для краткости будем называть $\varrho_{\text{маг}}$ магнитным сопротивлением. Таким образом, удельное сопротивление в ферро- и антиферромагнетиках складывается из следующих частей:

$$\varrho = \varrho_{\text{ост}} + \varrho_{\text{фон}} + \varrho_{\text{маг}}. \quad (26)$$

Следуя Касуи¹⁰⁷ и де Жанэ¹⁰⁸, магнитную часть сопротивления р. з. ф. можно описать, учитывая обменное взаимодействие между локализованными $4f$ -электронами и электронами проводимости. Принимается, что это взаимодействие зависит от относительной ориентации спина s -электрона проводимости и результирующего спина $4f$ -слоя. При 0° K все $4f$ -спины упорядочены и $f-s$ -обменное взаимодействие имеет ту же периодичность, что и кристаллическое поле; поэтому магнитное сопротивление равно нулю. При повышении температуры магнитный порядок нарушается, вследствие чего $f-s$ -взаимодействие становится не строго периодичным. Это вызывает дополнительное «магнитное» сопротивление, возрастающее при приближении к точке магнитного превращения θ_2 . Выше этой температуры там, где упорядочение спинов $4f$ -слоя полностью разрушено и также исчезает периодичность $f-s$ -взаимодействия, магнитное сопротивление является наибольшим и не зависит от температуры. Касуя¹⁰⁷ показал, что дополнительное магнитное сопротивление р. з. ф. зависит от спина S $4f$ -слоя и среднего значения результирующего спина $\bar{\sigma}$ иона (величина, пропорциональная намагниченности) при данной температуре:

$$\varrho_{\text{маг}} = c (S - \bar{\sigma}) (S + \bar{\sigma} + 1), \quad (27)$$

где константа c пропорциональна интегралу $f-s$ -обменного взаимодействия. Выше точки θ_2 средний спин $\bar{\sigma} = 0$ и

$$(\varrho_{\text{маг}})_{T > \theta_2} = cS(S + 1). \quad (28)$$

Вычитая из (27) формулу (28), получим, что аномальное уменьшение электросопротивления р. з. ф. ниже точки θ_2 равно

$$\Delta \varrho_{\text{маг}} = c\bar{\sigma}(\bar{\sigma} + 1). \quad (29)$$

Так как при $T=0^\circ\text{K}$ спины упорядочены полностью, $\bar{\sigma}=S$ и

$$(\Delta Q_{\text{mag}})_{T=0^\circ\text{K}} = (Q_{\text{mag}})_{T>\theta_2} = cS(S+1). \quad (30)$$

Последняя формула была проверена для р. з. ф. в работе ¹⁰². Из рис. 39 видно, что имеется довольно хорошее согласие с экспериментальными данными: магнитное сопротивление различных р. з. ф. при 0°K пропорционально $S(S+1)$.

В приведенных выше расчетах не принималось во внимание влияние орбитального момента $4f$ -слоя. В дальнейшем ¹⁰⁹ было показано, что при учете орбитального момента магнитное сопротивление равно (при $T > \theta_2$)

$$(Q_{\text{max}})_{T>\theta_2} = c \frac{J+1}{J} S^2, \quad (31)$$

где J — полный момент $4f$ -слоя. Этот результат, однако, не намного отличается от предыдущего, так как фактор $(J+1)/J$ мало изменяется при переходе от одного р. з. ф. к другому. Поэтому экспериментальные результаты описываются формулой (30) столь же хорошо, как и формулой (31). Недавно было проведено исследование сопротивления ряда редко-

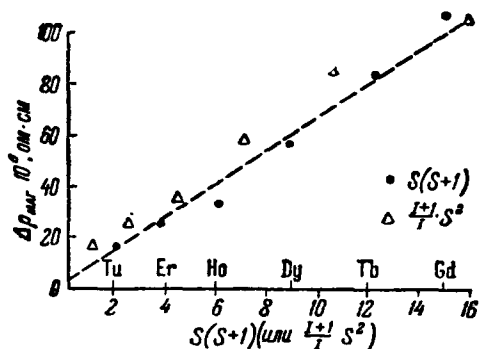


Рис. 39. Зависимость магнитного сопротивления редкоземельных ферромагнетиков при $T > \theta_2$ от спина $4f$ -оболочки S и от величины полного механического момента J .

земельных сплавов ¹⁵¹. Обнаружено, что магнитное сопротивление этих сплавов также подчиняется соотношению (31).

Приведенная выше теория не объясняет явления перехода от металлической проводимости к полупроводниковой, наблюдаемого в районе θ_2 в ряде р. з. ф. Объяснение этого явления дано в работах Турова и Ирхина ^{110, 111}. Они показали, что при переходе металлов из парамагнитного в антиферромагнитное состояние меняется энергетический спектр электронов проводимости и появляется энергетическая щель. Так как намагниченность вблизи точки θ_2 сильно зависит от температуры, именно в этой области температур должны наблюдаться наибольшие отклонения от металлической проводимости и, в частности, возможен переход к проводимости полупроводникового типа. Для геликоидальных антиферромагнетиков этот вопрос рассматривается в работах Мива ¹¹² и Макинтоша ¹¹³. Ими показано, что в геликоидальной магнитной структуре имеет место дополнительное (по сравнению с полностью разупорядоченным состоянием) сопротивление. Это дополнительное «геликоидальное» магнитное сопротивление возникает благодаря тому, что период геликоида, вообще говоря, не кратен периоду кристаллической решетки. По этой причине периодичность кулоновского поля взаимодействия между $4f$ -электронами и электронами проводимости отличается от периодичности кристаллической решетки. Это вызывает дополнительное «геликоидальное» рассеяние электронов, которое отсутствует в ферромагнитном и парамагнитном состояниях. При переходе от геликоидальной к ферромагнитной структуре в точке θ_1 «геликоидальное» рассеяние электронов проводимости исчезает, что приводит к уменьшению электрического сопротивления, наблюдаемое на опыте в ряде р. з. ф. Однако уменьшение электрического сопротивления в точке θ_1 наблюдается только для тех металлов, для которых изменение энергии при переходе из геликоидального в ферромагнитное состояние сравнительно велико. В тех же веществах (например,

в тербии), в которых энергия при переходе в точке θ_1 меняется незначительно, аномалии сопротивления в точке θ_1 незаметны. Интересно отметить, что разрушение геликоидальной магнитной структуры полем снимает скачок сопротивления в θ_1 ¹⁰³.

Что касается анизотропии аномалий электросопротивления для монокристаллов диспрозия, эрбия и гольмия (рис. 37 и 38), это явление объясняется тем, что эти металлы имеют слоистую магнитную структуру, благодаря чему условия рассеяния электронов при движении вдоль гексагональной оси и в базисной плоскости различны.

Недавно была измерена термоэлектродвижущая сила ряда р. з. ф.¹¹⁴. Обнаружено, что термо-э. д. с. испытывает аномалии в районе температур θ_1 и θ_2 (рис. 40), что также свидетельствует об изменении условий рассеяния электронов при магнитных превращениях в этих веществах.

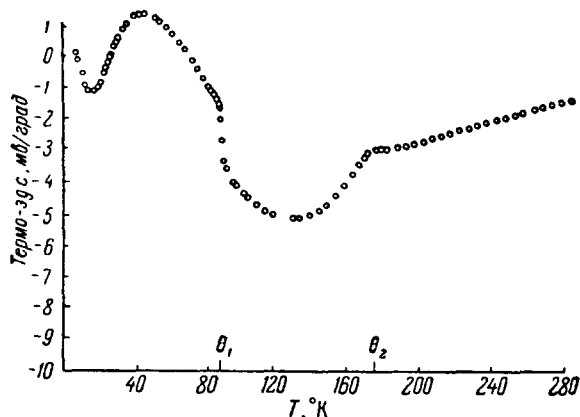


Рис. 40. Температурная зависимость термо-э. д. с. диспрозия.

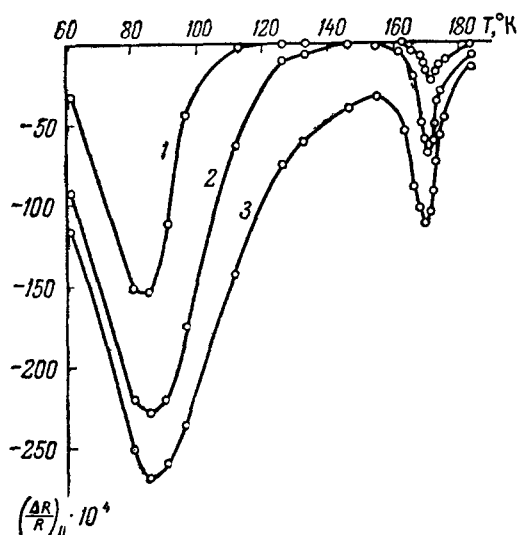


Рис. 41. Температурная зависимость продольного гальваномантического эффекта в диспрозии.

1—6500, 2—11 500, 3—15 000 э.

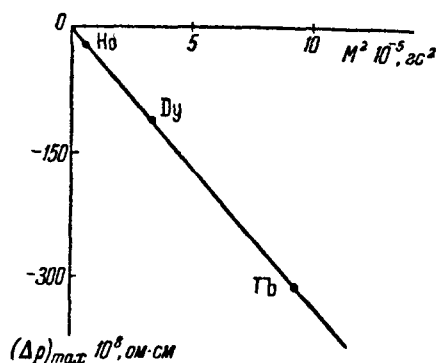


Рис. 42. Зависимость гальваномантического эффекта в диспрозии, гольмии и тербии от квадрата намагнитченности парапроцесса в точке θ_2 .

Как уже указывалось, возрастание дальнего магнитного порядка приводит к уменьшению сопротивления $\rho_{\text{маг}}$. Систематическое исследование влияния магнитного порядка при действии магнитного поля на сопротивление диспрозия, гольмия и тербии было проведено в работе²², а гадолиния — в работе¹¹⁵.

Особенно сильно поле должно влиять на магнитное сопротивление вблизи точек θ_1 и θ_2 — там, где степень магнитного упорядочения резко увеличивается при наложении поля.

На рис. 41 показана температурная зависимость продольного гальваномагнитного эффекта в диспрозии. Видно, что вблизи переходов θ_2 и θ_1 отрицательный гальваномагнитный эффект достигает максимума. Подобный же характер носит гальваномагнитный эффект в тербии и гольмии. Как показали исследования, гальваномагнитный эффект вблизи θ_2 изотропен, $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$ имеют одинаковые знаки и близки по величине. Вблизи θ_2 четный гальваномагнитный эффект пропорционален квадрату намагниченности парапроцесса. Интересно отметить, что коэффициент пропорциональности, связывающий изменение удельного сопротивления с квадратом намагниченности парапроцесса в θ_2 , одинаков для диспрозия, гольмия и тербия, обладающих одинаковой геликоидальной магнитной структурой (рис. 42).

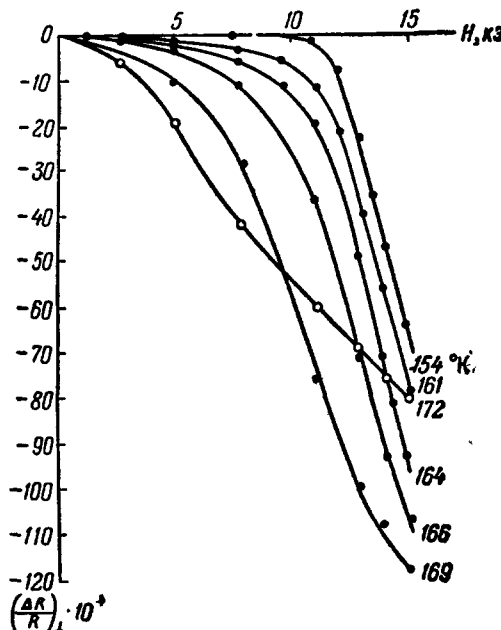


Рис. 43. Изотермы поперечного гальваномагнитного эффекта диспрозия.

Как мы видели выше, переход диспрозия из геликоидального в ферромагнитное состояние при θ_1 сопровождается резким уменьшением сопротивления. На точку θ_1

приходится также максимум отрицательного продольного и поперечного

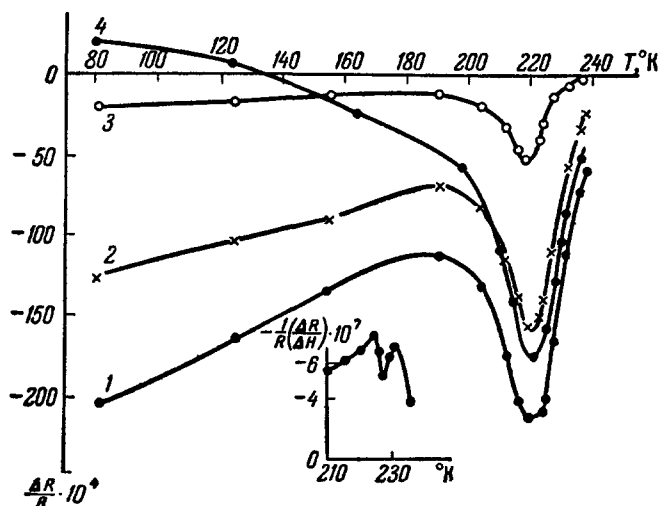


Рис. 44. Температурная зависимость гальваномагнитного эффекта тербия. 1 — продольный эффект, $H = 15\,000$ э; 2 — продольный эффект, $H = 7800$ э; 3 — продольный эффект, $H = 1300$ э; 4 — поперечный эффект, $H = 15\,000$ э. Внизу температурная зависимость наклона изотерм гальваномагнитного эффекта $(1/R)\Delta R/\Delta H$ при $H = 14000$ э.

гальваномагнитных эффектов (рис. 41), вызванный разрушением под действием поля геликоидальной магнитной структуры и переходом образца

в ферромагнитное состояние. Уменьшение электросопротивления при переходе под действием поля из геликоидального в ферромагнитное состояние подтверждает высказанную мысль о том, что рассеяние электронов на магнитных неоднородностях в ферромагнитном состоянии меньше, чем в геликоидальном. На рис. 43 показаны изотермы поперечного гальваномагнитного эффекта в диспрозии. Видно, что $\Delta R/R$ по абсолютной величине сильно возрастает после достижения критического поля.

Температуры магнитных переходов θ_1 и θ_2 для тербия близки друг к другу. Поэтому для этого металла наблюдается один максимум гальваномагнитного эффекта в интервале температур θ_1 и θ_2 , однако на кривой $\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta R}{\Delta H} \right) (T)$ являются два максимума, соответствующих точкам θ_1 и θ_2 (рис. 44).

На рис. 45 приведены результаты измерений продольного гальваномагнитного эффекта гадолиния *). Видно, что в этом металле, так же как в Tb, наблюдается два максимума: первый из них соответствует точке Кюри (290°K), а второй — температуре $-240 \div -250^\circ \text{K}$. Природа последнего максимума еще не ясна.

Представляет интерес изучение эффекта Холла в р. з. ф. Как известно, в ферромагнитных металлах — железе, никеле и кобальте — наблюдаются аномально большие значения э.д.с. Холла, на два-три порядка превышающие эффекты, обнаруженные в неферромагнитных металлах. Как следует из теоретических работ ^{118, 119}, аномальный эффект Холла в ферромагнетиках возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия, которое должно быть различно у металлов группы железа и р. з. ф.

В металлах группы железа 3d- и 4s-полосы перекрываются, тогда как в редкоземельных металлах перекрытие 4f- и 6s-полос отсутствует, т. е. электронные структуры этих металлов сильно отличаются от электронных структур металлов группы железа. С этой точки зрения очень важны систематические исследования эффекта Холла в р. з. ф.

Особенно интересны такие измерения в температурном интервале, охватывающем переходы ферромагнетизм — антиферромагнетизм и антиферромагнетизм — парамагнетизм.

Имеются весьма скудные сведения об эффекте Холла в р. з. ф., а также в других редкоземельных металлах. В работах ^{116, 117} проведены измерения эффекта Холла в гадолинии, диспрозии и эрбии, особенно подробно в парамагнитной области. При температурах выше точки пере-

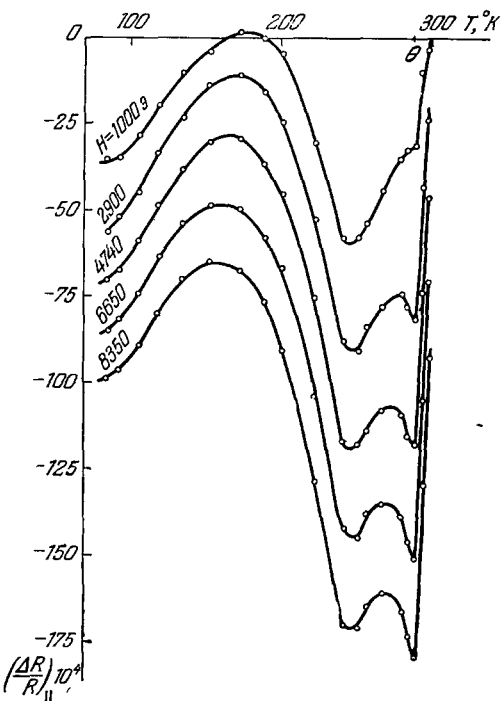


Рис. 45. Температурная зависимость продольного гальваномагнитного эффекта в гадолинии.

*) Измерения проведены Ю. В. Ергиним в нашей лаборатории.

хода θ_2 э. д. с. Холла отрицательна и пропорциональна магнитному полю. При приближении к точке θ_2 э. д. с. Холла диспрозия и эрбия возрастает, что объясняется появлением спонтанного эффекта Холла, обусловленного намагниченностью.

Из классической постоянной Холла R_0 для всех изученных р. з. ф. были определены числа носителей проводимости на атом при комнатной температуре (табл. II). В таблице приведены также числа носителей для других редкоземельных металлов при той же температуре.

Таблица II

Металл	Y	La	Ce	Pr	Nd	Gd	Dy	Er
Число носителей тока на атом	2,7	2,9	1,6	3	2,11	2,1	1,5	2,1

Исследование эффекта Холла Gd в ферромагнитной области было проведено Волькенштейном и Федоровым¹²⁰. Ими установлено, что спонтанная постоянная Холла R_s имеет такой же характер температурной зависимости, как у никеля (рис. 46), но в двадцать раз больше по величине. Максимум на кривой $R_s(T)$ расположен ниже точки Кюри (приблизительно при 250° K).

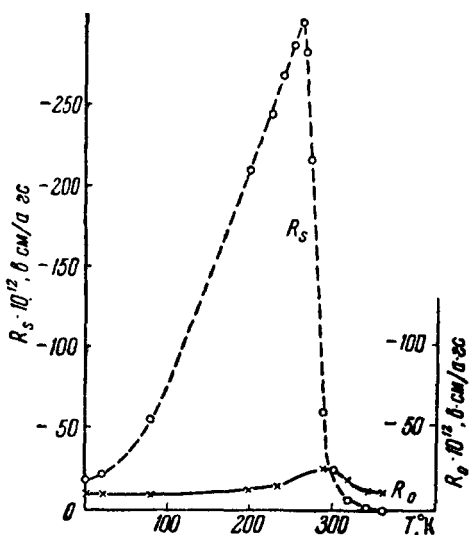


Рис. 46. Температурная зависимость классической (R_0) и спонтанной (R_s) постоянных Холла гадолиния.

В работе также показано, что спонтанная постоянная Холла пропорциональна магнитному сопротивлению гадолиния $\varrho_{\text{маг}}$. Максимум э. д. с. Холла гадолиния был обнаружен также в работе¹²¹.

Волькенштейн и Федоров исследовали также холл-эффект в диспрозии и эрбии¹⁰⁶. Они обнаружили: э. д. с. Холла у диспрозия отрицательна вблизи точки θ_2 и положительна в районе точки перехода θ_1 . В самих этих точках э. д. с. Холла достигает экстремальных значений. В эрбии обнаружен максимум э. д. с. Холла в точке θ_1 .

Таким образом, исследования электрических и гальваномагнитных свойств р. з. ф. приводят к выводу, что существует сильная связь между «магнитными» электронами и электронами проводимости. Однако, в отличие от d -металлов, такое взаимодействие не приводит к существенному вовлечению спинов электронов проводимости в создание магнитного момента. Это следует из того, что магнитные моменты на атом для большинства р. з. ф. лишь на несколько процентов отличаются от теоретически рассчитанных магнитных моментов соответствующих ионов.

§ 8. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Весьма большой интерес представляет изучение магнитных свойств сплавов редкоземельных металлов между собой и с другими металлами, как ферромагнитными, так и неферромагнитными*). Дело в том, что изменение атомных соседей в кристалле редкоземельного металла изменяет обменное взаимодействие в нем и, таким образом, дает еще одну возможность для изучения этого взаимодействия в редкоземельных ферро- и антиферромагнетиках.

1. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. В последние годы были исследованы магнитные свойства интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами группы железа. В работах ¹²⁴⁻¹²⁷ установлено, что в соединениях

типа RCO_5 (где $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ и Tu) кривая температурной зависимости намагниченности имеет аномальный вид (рис. 47). В некоторых случаях намечается появление точки магнитной компенсации, подобной той, которая наблюдается в ферритах. На основании этого сделано предположение, что в сплавах RCO_5 ионы Co и редкоземельные ионы образуют две магнитные подрешетки, результирующие моменты которых ориентированы антипараллельно. Предполагая, что атомные магнитные моменты кобальта и редкоземельного элемента имеют в сплаве те же значения, что и в соответствующих металлах, можно оценить эффективный магнитный момент на молекулу интерметаллического соединения RCO_5 :

$$M_{RCO_5} = 5M_{Co} - M_R. \quad (32)$$

Здесь M_{RCO_5} — результирующий магнитный момент сплава RCO_5 , M_{Co} и M_R — магнитные моменты «кобальтовой» и «редкоземельной» подрешеток соответственно. Если $R = Ce, Pr, Nd, Sm, Y$, кривая температурной зависимости намагниченности имеет нормальный, «вейссовский» вид. На рис. 48 построена зависимость экспериментальных значений магнитных моментов сплавов RCO_5 в функции значений магнитных моментов редкоземельных металлов. Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, за исключением точек для интерметаллических соединений неодима и празеодима, которые сильно отклоняются от прямой. Причина этого еще не ясна. Можно предполагать, что здесь (так же как и для смешанных иттрий-неодимовых и иттрий-празеодимовых ферритов — гранатов ¹⁴⁹) сильное влияние оказывает ориентация орбитального магнитного момента редкоземельного атома. Это предположение состоит в следующем. Между атомами неодима (или празеодима) и атомами кобальта

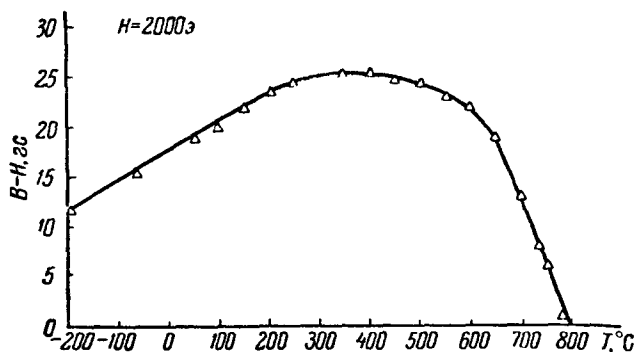


Рис. 47. Зависимость намагниченности ($B-H$) интерметаллического соединения Co_5Gd от температуры.

*) Обзор физических свойств сплавов редкоземельных металлов приведен в книге Е. М. Савицкого, В. Ф. Тереховой, И. В. Бутова, И. А. Маркова, О. О. Наумкина «Сплавы редкоземельных металлов», М., Изд-во АН СССР, 1962.

действует отрицательное обменное взаимодействие, приводящее к антипараллельной ориентации их спиновых магнитных моментов (рис. 49). Так как в металлах цериевой подгруппы по правилу Хунда $J = L - S$, то орбитальный магнитный момент направлен противоположно спиновому, а орбитальный момент Nd и Pr будет совпадать по направлению со спиновым моментом Co. Это и является причиной завышенных магнитных моментов соединений $NdCo_5$ и $PrCo_5$ на рис. 48. Остается, однако, непонятным, почему точки для соединений церия и самария (для которых также справедливо правило $J = L - S$), расположены очень близко к прямой на рис. 48.

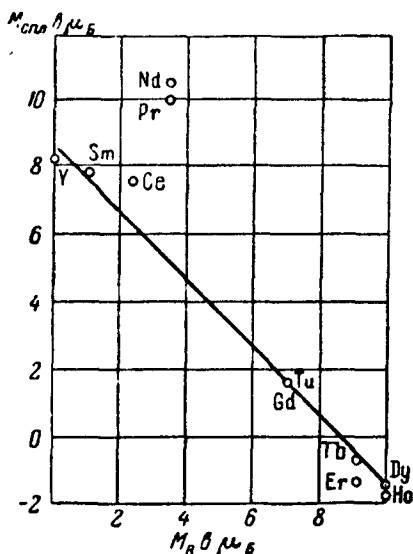


Рис. 48. Зависимость магнитного момента соединений Co_5R от магнитного момента редкоземельного иона.

т. е. они также имеют подрешеточное строение. Подтверждением этого служит то, что, например, в соединении $GdFe_5$ была наблюдаена точка магнитной компенсации¹³¹. Однако магнитные свойства $GdFe_5$ невозможно описать, исходя из предположения о наличии двухподрешеточной магнитной структуры. В работах^{122, 130} было показано, что в $GdFe_5$ имеется три подрешетки: две железные, отличающиеся типом атомных мест, и гадолиниевая. Величина магнитного момента на ячейку соединения $GdFe_5$ согласуется с предположением, что в одной из железных подрешеток магнитные моменты ориентированы параллельно магнитному моменту гадолиниевой подрешетки, а в другой — антипараллельно.

Отметим, что ряд интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами группы железа имеют очень большие величины коэрцитивной силы¹²⁹. Наибольшая коэрцитивная сила (8000 э) была наблюдаена в $GdCo_5$, что связывается авторами работы¹²⁹ с большой энергией анизотропии в этом сплаве. Магнитные свойства интерметаллических соединений никеля с редкоземельными металлами изучались в работе¹²². Установлено, что соединения типа RNi_5 имеют низкие точки Кюри (менее $40^\circ K$) и ведут себя как нормальные ферромагнетики. В работе¹²² выдвигается предположение, что магнитные моменты ионов никеля в этих соединениях неупорядочены. Однако магнитные моменты интерметаллических соединений типа RNi_5 несколько занижены по сравнению с теоретическими, вычисленными в предположении о магнитном упорядочении одних редкоземельных ионов.

Недавно предположение о двухподрешеточном строении соединений RCo_5 было доказано прямым нейтронографическим исследованием¹²⁸. Установлено, что сплав $HoCo_5$ является ферромагнетиком, в котором магнитные моменты кобальта и гольмия направлены противоположно друг другу.

В работах^{122, 124, 129-131} были исследованы интерметаллические соединения гадолиния с железом. В соединениях $GdFe_5$, $GdFe_3$ и $GdFe_2$ имеет место антиферромагнитное взаимодействие между ионами железа и гадолиния,

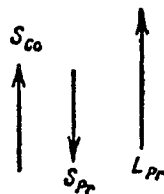


Рис. 49. Расположение спиновых и орбитальных моментов в соединениях $NdCo_5$, $PrCo_5$.

В работе ¹³² исследованы температурные зависимости намагниченности интерметаллических соединений типа RMn_5 , где $R=Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ и Y , в интервале температур 80—500° К; температура Кюри уменьшается с возрастанием порядкового номера элемента R от 465° К для соединения гадолиния до 415° К для соединения эрбия. Во всех этих соединениях намагниченность быстро возрастает с уменьшением температуры. В соединениях $DyMn_5$ и $TbMn_5$ это возрастание наблюдается только в достаточно сильных магнитных полях (7000 э). В более слабых полях (2500 э) наблюдается максимум на кривой температурной зависимости намагниченности (при 200° К).

Кривые температурной зависимости намагниченности соединения $SmMn_5$ подобны по форме в малых и больших полях, однако и для этого сплава в низкотемпературной области наблюдаются аномалии в температурном ходе намагниченности. Все это свидетельствует о сложном магнитном поведении интерметаллических соединений RMn_5 . Возможно, что эти соединения также обладают магнитноподрешеточным строением (т. е. являются ферромагнетиками).

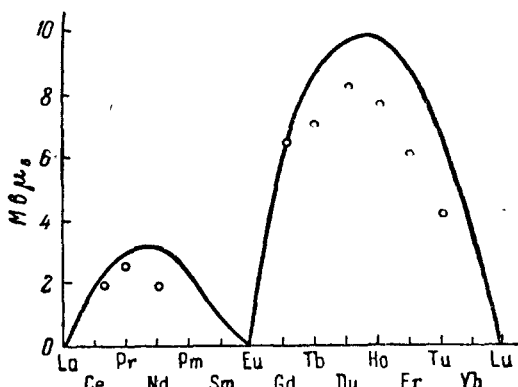


Рис. 50. Магнитные моменты соединений типа RAl_2 .

В работе ¹³³ приведены данные о магнитных свойствах интерметаллических соединений редкоземельных металлов с алюминием типа RAl_2 . Кривая зависимости магнитных моментов сплавов RAl_2 от номера редкоземельного элемента похожа на известную кривую магнитных моментов для свободных трехвалентных ионов редкоземельных элементов (рис. 50). Величины магнитных моментов в соединениях $GdAl_2$, однако, отличаются от теоретически рассчитанных. Авторы работы ¹³³ полагают, что причиной этого является поляризация электронов проводимости $4f$ -электронами. Обменное взаимодействие между $4f$ -электронами и электронами проводимости заставляет электроны проводимости участвовать в создании магнитного момента. Жакарино ¹³⁴ пришел к такому же выводу на основании измерений ядерного магнитного резонанса в соединениях RAl_2 .

Как следует из работы ¹³³, соединения RAl_2 (при $R=Ce, Pr, Nd, Sm$) обладают ферромагнетизмом с достаточно высокими точками Кюри. Так, для $SmAl_2$ точка Кюри равна 122° К, а для $NdAl_2$ —68° К. Известно, что чистые металлы цериевой подгруппы антиферромагнитны (с очень низкими точками Нееля) или же парамагнитны. Однако в присутствии парамагнитных ионов алюминия в соединениях RAl_2 «наводится» ферромагнетизм. Этот факт представляет большой интерес. В связи с этим отметим, что в работе Маттиаса и др. ¹³⁵ было установлено, что некоторые сплавы скандия с индием ($Sc_{1-x}In_x$, $x=0,238-0,242$) — ферромагнитны ниже 6° К, хотя чистый скандий и индий обладают парамагнитными свойствами.

Бозортом с сотрудниками ¹³⁶ были изучены магнитные свойства интерметаллических соединений редкоземельных металлов с металлами группы платины и палладия: RIr_2 , RRu_2 и ROs_2 . Большинство этих соединений обладают ферромагнитными свойствами. Наиболее высокие точки Кюри имеют соединения гадолиния (~80° К); точки Кюри убывают при уменьшении и увеличении атомного номера редкоземельного металла.

Магнитный момент на один редкоземельный атом в сплаве оказывается меньше чем рассчитанный для трехвалентных ионов и наблюдаемый в чистых редкоземельных металлах. Это объясняется частичным замораживанием орбитальных магнитных моментов кристаллическим полем решетки сплава.

В ряде работ были изучены магнитные свойства более сложных составов. В ¹³³ исследованы смешанные соединения $Gd_{0,314}Pr_{0,686}Al_2$

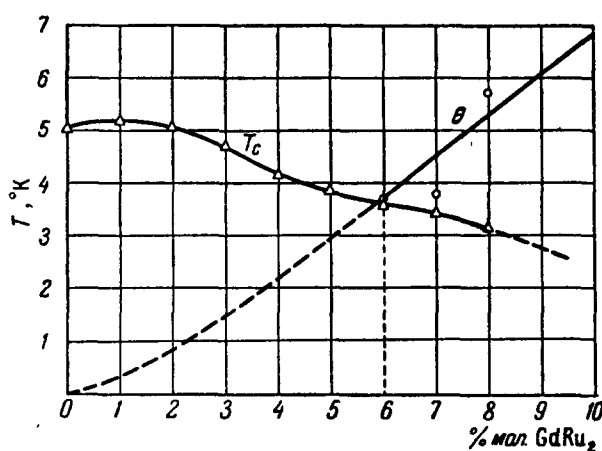


Рис. 51. Зависимость температуры Кюри θ и температуры перехода в сверхпроводящее состояние от состава для системы $CeRu_2 - GdRu_2$.

и $Gd_{0,2}Pr_{0,8}Al_2$. Оказалось, что они имеют точки магнитной компенсации при очень низких температурах. В работе ¹³³ это объясняется влиянием орбитального момента празеодима. Спины гадолиния и празеодима параллельны друг другу, но так как для празеодима $J = L - S$, результирующий магнитный момент атома празеодима направлен противоположно магнитному моменту атома гадолиния, что приводит к появлению ферромагнетизма в указанных соединениях.

В последние годы в ряде работ ¹³⁷⁻¹³⁹ усиленно изучались смешанные твердые растворы следующих систем:



Было установлено, что некоторые сплавы этих систем обладают в области очень низких температур одновременно ферромагнетизмом и сверхпроводимостью. Такие вещества привлекли к себе большое внимание. Для первой системы $(CeGd)Ru_2$ кривые точек перехода сплава из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее — T_c и ферромагнитных точек Кюри θ пересекаются при ~ 6 мол. % $GdRu_2$ (рис. 51). Таким образом, существует область концентраций, где температура Кюри θ выше T_c . Если один из таких твердых растворов (например, $Ce_{0,95}Gd_{0,05}Ru_2$) охладить ниже T_c , то в нем можно наблюдать одновременно и сверхпроводящее, и ферромагнитное состояния. Такие же составы найдены в смешанных твердых растворах $(YGd)Os_2$, системе $(CePr)Ru_2$. Благодаря существованию диамагнитного экранирования, свойственного сверхпроводникам, кривые намагничивания и гистерезиса ферромагнетиков-сверхпроводников будут искажены. Это можно объяснить следующим образом. В сверхпроводящем состоянии магнитный поток вытесняется из сверхпроводника, т. е. индукция равна нулю,

$$B = H + 4\pi I = 0. \quad (34)$$

Отсюда имеем для намагниченности

$$I = -\frac{H}{4\pi}, \quad (35)$$

т. е. возникает характерный для сверхпроводников диамагнетизм. Таким образом, в образце, обладающем одновременно ферромагнетизмом и сверх-

проводимостью, с ростом поля, наряду с ферромагнитной намагниченностью, возникает составляющая отрицательной намагниченности. Это явление наблюдалось в работах ^{140, 141} при измерениях петель магнитного гистерезиса при $T=1,3^\circ\text{K}$ в сплавах системы $(\text{CeGd})\text{Ru}_2$ (рис. 52).

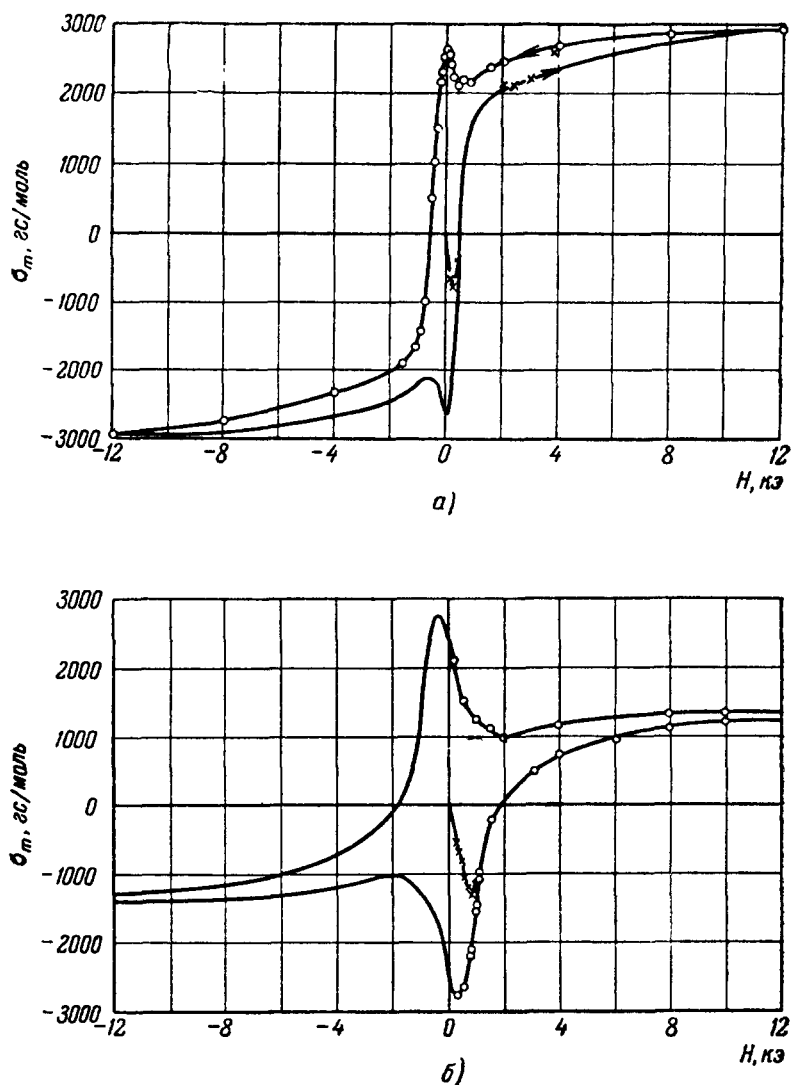


Рис. 52. Петли гистерезиса при $1,38^\circ\text{K}$ растворов:
а) 8% GdRu_2 в CeRu_2 , б) 4% GdRu_2 в CeRu_2 .

Искажение петель гистерезиса состоит в том, что ветвь петли в слабых полях загибается вниз вследствие наложения составляющей отрицательного намагничивания. Уменьшение намагниченности будет существовать лишь в магнитных полях ниже критического поля $H_{\text{кр}}$. После достижения $H_{\text{кр}}$ сверхпроводимость разрушается и петля гистерезиса принимает свой нормальный вид.

Интерес к изучению этих сплавов вызван тем, что долгое время считалось, что сверхпроводимость и ферромагнетизм несовместимы в силу существования эффекта Мейснера — разрушения сверхпроводящего

состояния как внешним магнитным полем, так и внутренним эффективным полем ферромагнетика.

В ряде теоретических работ^{142, 143} были разобраны микроскопические механизмы, препятствующие одновременному существованию в веществе ферромагнитного и сверхпроводящего состояний. Поэтому для объяснения свойств указанных сплавов было высказано предположение¹⁴⁴, что образец разбивается на чередующиеся сверхпроводящие и ферромагнитные слои, в каждом из которых оба состояния одновременно не существуют. В последних теоретических работах¹⁴⁵⁻¹⁴⁷, однако, было показано, что в ряде случаев сосуществование сверхпроводимости и ферро- или антиферромагнетизма возможно в одной и той же области кристалла.

2. Твёрдые растворы редкоземельных металлов между собой и иттрием. Иттрий имеет ту же кристаллическую структуру, что и гадолиний, и близкий атомный объем. Поэтому между этими металлами возможны непрерывные твердые растворы замещения в широком интервале концентраций.

В работе¹⁴⁸ изучены температурные зависимости намагниченности иттрий-гадолиниевых сплавов. В сплавах, содержащих менее 60% гадолиния, обнаружены аномалии в температурном ходе намагниченности, на основании чего было сделано предположение, что в них имеют место два магнитных перехода: из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние (точка θ_1) и из антиферро-

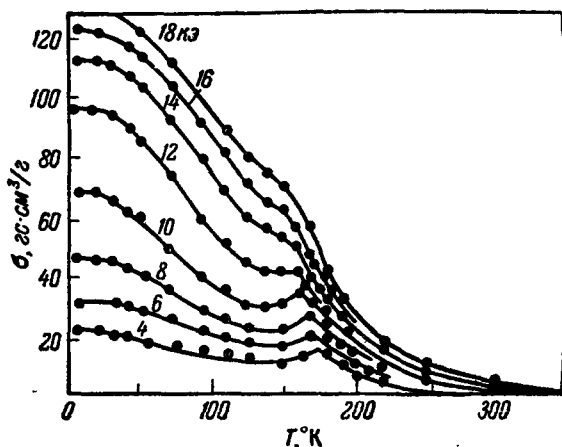


Рис. 53. Температурная зависимость намагниченности сплава 50% Gd — 50% Y (при различных полях).

магнитного в парамагнитное состояние (точка θ_2). В интервале температур от θ_1 до θ_2 антиферромагнетизм сравнительно легко «разрушается» магнитным полем. Поэтому вид кривой температурной зависимости намагниченности этих сплавов сильно меняется в зависимости от того, в каком поле данная кривая снималась (рис. 53). Температуры переходов θ_1 и θ_2 уменьшаются при увеличении содержания иттрия. В этой же работе были измерены эффективные магнитные моменты сплавов, рассчитанные на атом. Оказалось, что присутствие в сплаве парамагнитного иттрия приводит к некоторому увеличению магнитного момента атома гадолиния по сравнению с его моментом в чистом металле. Этот факт представляет большой интерес и, по-видимому, свидетельствует о том, что атомы редкоземельных металлов могут поляризовать оболочки немагнитных атомов иттрия.

По утверждению авторов работы¹⁴⁸, все сплавы, содержащие более 60% гадолиния, являясь «нормальными» ферромагнетиками, т. е. они не имеют аномалий магнитных свойств вблизи температуры θ_1 .

Однако последующие измерения *) показали, что и эти сплавы так же имеют аномалии в температурном ходе магнитных свойств в слабых полях в области температур, примыкающих к точке Кюри θ_2 .

*) Измерения были сделаны А. В. Педько и Л. И. Солнцевой в нашей лаборатории.

В настоящее время нет прямых подтверждений о существовании антиферромагнетизма в сплавах Gd — Y. Положение дела здесь такое же, как и для Gd.

В работе ¹⁵⁰ были изучены монокристаллы слаборастворенных твердых растворов гадолиния (1,0%), диспрозия (0,3 и 1%) и гольмия (0,6 и 1,0%) в иттрии. В кристаллах иттрия с добавками Gd и Dy (1% Dy) обнаружен антиферромагнитный переход при температурах 3,4 и 1,34° K соответственно. Остальные растворы в области 1,2—4,2° K парамагнитны, хотя у раствора с Ho наблюдался гистерезис на кривой намагничивания. Установление антиферромагнитного порядка в слабо растворенных твердых растворах иттрий — гадолиний и иттрий — диспрозий, по-видимому, связано с косвенным обменом между атомами растворенного металла через электроны проводимости.

В работе ¹⁴⁸ приведены данные о магнитных свойствах сплавов гадолиний — лантан. Сплав с 90% гадолиния ферромагнитен, а сплавы с меньшим содержанием гадолиния антиферромагнитны. Температуры переходов в магнитоупорядоченное состояние уменьшаются при увеличении содержания лантана.

Как следует из этого обзора, редкоземельные ферромагнетики обнаруживают более сложное магнитное поведение, чем ферромагнетики группы железа. «Механическое» перенесение теорий, развитых в свое время для объяснения магнетиков группы железа, на р. з. ф. ограничено, а в ряде случаев дает неправильные результаты. Теория обменных и магнитных взаимодействий в р. з. ф. должна строиться, исходя из основной особенности электронной структуры редкоземельных атомов, а именно, в них «магнитные» 4f-электроны лежат глубоко в электронной оболочке. Механизм обменного взаимодействия 4f-электронов соседних атомов неизбежно должен носить косвенный характер. В последнее время сделано несколько попыток создания теории косвенного обмена в р. з. ф. через электроны проводимости, а также через электроны 5s²- и 5p⁶-электронных слоев. Эти теории, однако, еще не совершенны и должны получить дальнейшее развитие.

Разумеется, этому должны содействовать интенсивные и более глубокие экспериментальные исследования магнитных свойств редкоземельных металлов, сплавов и соединений, а также их электронной структуры.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Trombe, *Compt. rend.* **221**, 19 (1945); **236**, 591 (1953); *J. phys. et radium* **12**, 222 (1951).
2. J. Elliott, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **94**, 1143 (1954).
3. D. Behrendt, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **109**, 1544 (1958).
4. S. Legvold, в сб. *Rare Earth Research*, Macmillan Company, N. Y., 1961, стр. 142.
5. B. Rhodes, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **109**, 1547 (1958).
6. J. Elliott, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **100**, 1594 (1955).
7. R. Green, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **122**, 827 (1961).
8. H. Leipfinger, *Zs. Phys.* **150**, 415 (1958).
9. W. Thoburn, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **112**, 56 (1958).
10. D. Davis, R. Bozorth, *Phys. Rev.* **118**, 1543 (1960).
11. S. Legvold, F. Spedding, F. Barson, J. Elliott, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 129 (1953).
12. J. Elliott, S. Legvold, F. Spedding, *Phys. Rev.* **91**, 28 (1953).
13. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, А. В. Педько, *ЖЭТФ* **40**, 1562 (1961).
14. К. П. Белов, А. В. Педько, *ЖЭТФ* **42**, 87 (1962).
15. W. Henry, *J. Appl. Phys.* **31**, 323S (1960).
16. W. Henry, *J. Appl. Phys.* **30**, 99S (1959).

17. W. Henry, J. phys. et radium **20**, 192 (1959).
18. W. Henry, Phys. Rev. **117**, 89 (1960).
19. W. Henry, J. Appl. Phys. **29**, 524 (1958).
20. V. Henry, в сб. High Magnetic Fields, John Wiley, N. Y., 1962, стр. 522.
21. D. Strandburg, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **127**, 2046 (1962).
22. К. П. Белов, С. А. Никитин, ФММ **13**, 43 (1962).
23. C. Graham, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1310 (1962).
24. W. Corner, W. Roe, K. Tayler, Proc. Phys. Soc. **80**, 927 (1962).
25. Л. Д. Ландау, Phys. Sow. **4**, 675 (1933).
26. С. А. Никитин, ФММ **15**, 187 (1963).
27. L. Bates, A. Расеу, Proc. Phys. Soc. **78**, 878 (1961).
28. Р. В. Телеснин, Д. В. Альменева, В. А. Погожева, ФТТ **4**, 357 (1962).
29. M. Wilkinson, W. Koehler, J. Cable, E. Wollan, J. Appl. Phys. **31**, 49S (1961).
30. W. Koehler, E. Wollan, M. Wilkinson, J. Cable, в сб. Rare Earth Research, Macmillan Company, N. Y., 1961, стр. 149.
31. W. Koehler, J. Appl. Phys. **31**, 20S (1961).
32. W. Koehler, J. Cable, E. Wollan, J. Phys. Soc. Japan **17**, 32S (1962).
33. W. Koehler, E. Wollan, Phys. Rev. **97**, 1177 (1955); J. Cable, E. Wollan, W. Koehler, M. Wilkinson, J. Appl. Phys. **31**, 48S (1961).
34. W. Koehler, J. Cable, E. Wollan, M. Wilkinson, J. Appl. Phys. **33**, 1029S (1962); Phys. Rev. **126**, 1672 (1962).
35. A. Meyer, R. Tagland, J. phys. et radium **17**, 457 (1956).
36. A. Herpin, P. Meriel, J. phys. et radium **22**, 337 (1961).
37. A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Japan **14**, 807 (1952).
38. P. Bierstedt, F. Darnell, W. Cloud, R. F. Flippin, N. Jarrett, Phys. Rev. Letts. **8**, 15 (1962).
39. A. Herpin, W. Koehler, P. Meriel, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, **5**, 457, (1960).
40. J. Hastings, L. Corless, Phys. Rev. **126**, 556 (1962).
41. J. Cable, M. Wilkinson, E. Wollan, W. Koehler, Phys. Rev. **125**, 1860 (1962).
42. В. Н. Быков, В. С. Головин, Н. В. Агеев, В. А. Левик, С. И. Виноградов, ДАН СССР **128**, 1153 (1959); Т. И. Костина, Т. И. Козлова, Е. И. Кондорский, ЖЭТФ **45**, 1352 (1963).
43. Т. Каплан, Phys. Rev. **116**, 888 (1959).
44. В. Е. Найш, Диссертация (Свердловск, 1962).
45. L. Neel, Compt. rend. **242**, 1549, 1824 (1956); Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 901 (1957).
46. P. de Gennes, J. phys. et radium **23**, 510 (1962).
47. B. Cooper, Phys. Rev. **118**, 135 (1960).
48. J. Villain, J. Phys. Chem. Solids. **11**, 303 (1959).
49. Т. Каплан, D. Lyons, Phys. Rev. **129**, 2073 (1963).
50. Т. Каплан, K. Dright, D. Lyons, N. Menyok, J. Appl. Phys. **13S** (1961).
51. K. Yosida, H. Miwa, J. Appl. Phys. **32**, 8S (1961).
52. K. Yosida, H. Miwa, Progr. Theor. Phys. **26**, 693 (1961).
53. Т. Каплан, Phys. Rev. **124**, 329 (1961).
54. J. Elliott, Phys. Rev. **124**, 346 (1961); J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B1, 1 (1962).
55. A. Herpin, J. phys. et radium **23**, 453 (1962).
56. T. Nagamiya, J. Appl. Phys. **33**, 1029S (1962). T. Nagamiya, K. Nagato, Y. Kitano, Progr. Theor. Phys. **27**, 1253 (1962); J. Phys. Soc. Japan **17** Suppl. B1, 10 (1962).
57. H. Sato, J. Phys. Chem. Solids **19**, 541 (1961); J. Appl. Phys. **32**, 53S (1961).
58. S. Liu, D. Behrendt, S. Legvold, K. Good, Phys. Rev. **116**, 1464 (1959).
59. U. Enz, Physica **26**, 698 (1960); J. Appl. Phys. **32**, 22S (1961).
60. C. Kittel, Phys. Rev. **120**, 335 (1960).
61. A. Herpin, P. Meriel, J. Villain, Compt. rend. **249**, 1334 (1959); J. phys. et radium **21**, 67 (1960); A. Herpin, P. Meriel, Compt. rend. **250**, 1450 (1960).
62. R. Bozorth, D. Davis, J. Phys. Soc. Japan **17**, 112S (1962).
63. C. Been, D. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
64. J. Banister, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **94**, 1140 (1954).
65. M. Griffel, R. Skochdopole, F. Spedding, J. Chem. Phys. **25**, 75 (1956).

66. S. Gerstein, M. Griffel, L. Jennings, S. Miller, R. Skochdopole, F. Spedding, J. Chem. Phys. **27**, 394 (1957).
67. R. Skochdopole, J. Chem. Phys. **23**, 2258 (1955).
68. M. Griffel, R. Skochdopole, F. Spedding, Phys. Rev. **93**, 657 (1954).
69. L. Jennings, E. Stanton, F. Spedding, J. Chem. Phys. **27**, 909 (1957).
70. L. Jennings, D. Hill, F. Spedding, J. Chem. Phys. **34**, 2082 (1961).
71. К. П. Белов, Магнитные превращения, М., Физматгиз, 1959.
72. J. Lock, Proc. Phys. Soc. **B70**, 566 (1957).
73. C. McHargue, H. Vakel, Acta Met. **8**, 637 (1960).
74. M. Wilkinson, H. Child, C. McHargue, W. Koehler, E. Wollan, Phys. Rev. **122**, 1409 (1961).
75. C. La Blanchetais, Compt. rend. **220**, 392 (1945).
76. D. Parkinson, F. Simon, F. Spedding, Proc. Roy. Soc. **A207**, 139 (1951).
77. D. Parkinson, L. Roberts, Proc. Phys. Soc. **B70**, 471 (1957).
78. N. James, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **88**, 1092 (1952).
79. Е. Ицкевич, ЖЭТФ **42**, 1173 (1962).
80. P. Graf, Z. angew. Phys. **13**, 534 (1961).
81. J. Alstad, R. Colvin, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **121**, 1637 (1961).
82. D. Behrendt, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **106**, 723 (1957).
83. L. Roberts, Proc. Phys. Soc. **B70**, 434 (1957).
84. L. Jennings, D. Hill, F. Spedding, J. Chem. Phys. **31**, 1240 (1959).
85. C. La Blanchetais, F. Trombe, Compt. rend. **243**, 707 (1956); W. Klemm, H. Bommer, Z. anorg. allgem. Chem. **231** 138 (1937).
86. R. Bosorth, J. Van Vleck, Phys. Rev. **118**, 1493 (1960).
87. M. Curry, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **117**, 953 (1960).
88. C. Olsen, N. Neresen, C. Arnold, J. Appl. Phys. **33**, 1135S (1962).
89. Р. З. Левитин, С. А. Никитин, ФММ **2**, 948 (1961).
90. E. Lee, L. Alberts, Proc. Phys. Soc. **79**, 997 (1962).
91. S. Legvold, Тезисы симпозиума по ферромагнетизму и сегнетоэлектричеству, Л., Изд-во АН СССР, 1963.
92. К. П. Белов, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ. **25**, 1382 (1961).
93. С. А. Никитин, ЖЭТФ **43**, 31 (1962).
94. W. Corner, F. Hutchinson, Proc. Phys. Soc. **75**, 781 (1960).
95. К. П. Белов, С. А. Никитин, ЖЭТФ **42**, 403 (1962).
96. R. Bosorth, T. Wakiyama, J. Phys. Soc. Japan **18**, 97 (1963).
97. W. Mason, Phys. Rev. **96**, 302 (1954).
98. F. Darnell, E. Moore, J. Appl. Phys. **94**, 1335 (1963).
99. К. П. Белов, Р. З. Левитин, Л. А. Малевская, В. И. Соколов, ФММ **16**, № 3 (1964).
100. К. П. Белов, С. А. Никитин, А. В. Педько, ЖЭТФ **45**, 26 (1963).
101. S. Liu, Phys. Rev. **127**, 1889 (1962).
102. R. Colvin, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **120**, 741 (1960).
103. P. Hall, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **117**, 971 (1960).
104. P. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Sci. **83**, 1 (1954).
105. Birss, S. Day, Proc. Roy. Soc. **A263**, 474 (1961).
106. Н. В. Волькенштейн, Г. Ф. Федоров, ЖЭТФ **44**, 1825 (1963).
107. T. Kasya, Progr. Theor. Phys. **16**, 58 (1956).
108. P. de Gennes, J. Freidel, J. Phys. Chem. Sol. **4**, 71 (1958).
109. R. Brout, H. N. Suhl, Phys. Rev. Letts. **2**, 367 (1959).
110. Ю. Л. Ирхин, ФММ **6**, 214 (1958).
111. Е. А. Туров, Ю. Л. Ирхин, ФММ **9**, 488 (1960).
112. H. Miwa, Progr. Theor. Phys. **28**, 208 (1962).
113. A. Makintosh, Phys. Rev. Letts. **9**, 90 (1962).
114. H. Born, S. Legvold, F. Spedding, J. Appl. Phys. **32**, 2543 (1961).
115. А. В. Педько, Диссертация (МГУ, 1962).
116. С. Кеване, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **91**, 1372 (1953).
117. G. Anderson, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **111**, 1257 (1958).
118. С. В. Вонсовский, Л. Я. Робелев, Р. П. Родионов, Изв. АН СССР, сер. физ. **16**, 569 (1952).
119. R. Karplus, I. Luttinger, Phys. Rev. **95**, 1154 (1954).
120. Н. В. Волькенштейн, Г. В. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ. **25**, 1379 (1961).
121. A. Marotta, K. Tauer, J. Phys. Soc. Japan **18**, 310 (1962).
122. E. Nesbitt, H. Williams, J. Wernick, R. Sherwood, J. Appl. Phys. **33**, 1674 (1962).

123. L. Cherry, W. Wallace, J. Appl. Phys. **33**, 1515 (1962).
 124. R. Vickery, W. Sexton, V. Navy, E. Kleber, J. Appl. Phys. **31**, 366S (1960).
 125. E. Nesbitt, J. Wernick, E. Corenzwit, J. Appl. Phys. **30**, 365 (1959).
 126. K. Nassau, L. Cherry, W. Wallace, J. Phys. Chem. Solids **16**, 131 (1960).
 127. E. Nesbitt, H. Williams, J. Wernick, R. Sherwood, J. Appl. Phys. **32**, 342S (1961).
 128. W. James, R. Lemare, F. Bertaut, Compt. rend. **255**, 896 (1962).
 129. W. Hubbard, E. Adams, J. Gilerich, J. Appl. Phys. **31**, 368S (1961).
 130. W. Hubbard, E. Adams, J. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B1, 112 (1962).
 131. В. И. Чечерников, ФММ **16**, 324 (1963).
 132. L. Cherry, W. Wallace, J. Appl. Phys. **32**, 340S (1961).
 133. H. Williams, J. Wernick, E. Nesbitt, Тезисы Конференции по магнетизму, Киото, Япония, 1961.
 134. V. Jaccarino, B. Matthias, M. Peter, N. Suhl, J. Wernick, Phys. Rev. Letts. **5**, 251 (1960).
 135. B. Matthias, A. Clogston, H. Williams, E. Corenzwit, R. Sherwood, Phys. Rev. Letts. **7**, 7 (1961).
 136. R. Bozorth, B. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. **115**, 1595 (1959).
 137. B. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. Letts. **1**, 92, (1958).
 138. B. Matthias, V. Compton, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. **115**, 1597 (1959).
 139. R. Hein, R. Falge, B. Matthias, E. Corenzwit, Phys. Rev. Letts, **2**, 500 (1959).
 140. R. Bozorth, D. Davis, J. Appl. Phys. **31**, 321S (1960).
 141. R. Bozorth, B. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, D. Davis, Phys. Rev. **115**, 1595 (1959).
 142. В. М. Гинзбург, ЖЭТФ **31**, 202 (1956).
 143. С. В. Вонсовский, М. А. Свирский, ЖЭТФ **40**, 1676 (1961).
 144. C. Herring, H. Suhl, J. Appl. Phys. **29**, 84S (1958).
 145. А. И. Ахиезер, И. А. Ахиезер, ЖЭТФ **43**, 2203 (1962).
 146. И. А. Приворотский, ЖЭТФ **43**, 2255 (1962).
 147. С. В. Вонсовский, М. А. Свирский, ФММ **15**, 316 (1963).
 148. W. Thoburn, S. Legvold, F. Spedding, Phys. Rev. **110**, 1298 (1958).
 149. R. White, J. Appl. Phys. **32**, 1178 (1961). W. Wolf, J. Appl. Phys. **32**, 742 (1961).
 150. D. Nelson, S. Legvold, Phys. Rev. **123**, 80 (1961).
 151. E. Smidt, A. Daane, J. Phys. Chem. Solids **24**, 361 (1963).
 152. C. D. Graham, J. Appl. Phys. **34**, 1341 (1963).
 153. H. Nigh, S. Legvold, F. Spedding. Preprint, Inst. for Atomic Res., Iowa State University.
-