1968 г. Октябрь *Том 96, вып. 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

536.76+538.2

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I РОДА

Н. П. Гражданкина

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные превращения в точке Кюри ферромагнетиков или в точке Нееля антиферромагнетиков обычно являются в термодинамическом отношении фазовыми переходами II рода. Однако за последние 5—6 лет накоплен большой экспериментальный материал, указывающий на то, что имеются и такие магнитные системы, в которых эти превращения представляют собой фазовые переходы I рода. К таким системам относятся многие соединения и сплавы, а также большая группа редкоземельных металлов. Несмотря на большое разнообразие магнитных систем, в которых наблюдаются эти переходы, а также на различный характер самих превращений, общей чертой всех магнитных фазовых переходов I рода является то, что основную роль при превращении играет изменение магнитных (обменных) взаимодействий, тогда как изменения объема и симметрии кристаллической решетки проявляются как сопутствующие явления.

Условно все магнитные фазовые переходы I рода можно разделить на две группы: переходы типа порядок — беспорядок и переходы типа порядок — порядок. Переходы порядок — порядок носят название переходов с инверсией обменного взаимодействия. Этот термин был использован Киттелем при теоретическом рассмотрении магнитных превращений, связанных с изменением характера спинового упорядочения и возникающих при переходах ферромагнетизм — антиферромагнетизм, а также при переходах веществ со сложными спиральными магнитными структурами в ферромагнитное или антиферромагнитное состояние. Переходы типа порядок — беспорядок обусловлены разрушением спинового упорядочения и наблюдаются при превращениях ферромагнетизм — парамагнетизм, а также антиферромагнетизм — парамагнетизм. Теоретическое рассмотрение этого класса магнитных переходов принадлежит Бину и Родбеллу.

Согласно теории Киттеля [1], а также Бина и Родбелла [2] основной причиной, приводящей к магнитным фазовым переходам I рода, является сильное изменение обменных взаимодействий в зависимости от межатомных расстояний, а также связанное с этим изменение упругой энергии вещества. Этот механизм магнитных превращений получил название обменно-стрикционного механизма магнитных фазовых переходов. Одним из необходимых условий реализации больших объемных изменений интегралов обмена является достаточно высокая сжимаемость вещества. В связи с этим большой интерес представляют исследования при высоких гидростатических давлениях ферро- и антиферромагнетиков, обладающих в той или иной мере указанными свойствами. В настоящем обзоре будут рассмотрены более подробно эти две количественные трактовки магнитных

фазовых переходов [1, 2], в свете которых обсуждаются имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся исследования магнитных, электрических, упругих свойств различных магнитных систем с разным типом спинового упорядочения. Кроме того, рассматриваются данные о влиянии высокого давления и сильных магнитных полей на температуры магнитных превращений. В заключение будут изложены работы, в которых предлагаются другие модельные объяснения магнитных фазовых переходов I рода, не связанные с обменно-стрикционным механизмом.

Необходимо отметить, что с формальной точки зрения к магнитным переходам I рода типа порядок — порядок можно отнести также превращения антиферромагнетиков в точке Морина, т. е. переходы, обусловленные переориентацией спинов относительно кристаллических осей (например, низкотемпературный переход в α-Fe_2O_3). Как показал Дзялошинский [123], существование подобного рода переходов может быть объяснено в рамках теории Ландау (см. [5]). Этот класс магнитных превращений не связан с инверсией обмена и в настоящем обзоре не рассматривается.

2. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I РОДА ТИПА ПОРЯДОК—БЕСПОРЯДОК

1) Классификация магнитных фазовых переходов

Первым по времени теоретическим рассмотрением магнитных фазовых переходов ферромагнетиков являлась статистико-термодинамическая теория Вейсса. Вычисленная на основании этой теории температурная зависимость намагниченности в общих чертах верно отражала наблюдаемый на опыте характер этого явления, т. е. непрерывный переход от упорядоченного к разупорядоченному состоянию спиновой системы. После введения Эренфестом классификации фазовых переходов магнитные превращения в точке Кюри ферромагнетиков стали относить к фазовым переходам II рода, на что указывала вся совокупность имеющихся в то время опытных данных.

Как известно, по Эренфесту фазовый переход характеризуется порядком тех производных термодинамического потенциала Φ, которые испытывают конечные изменения при превращении. К фазовым переходам I рода относятся переходы, при которых скачкообразно изменяются первые производные термодинамического потенциала по температуре T и давлению P, поэтому скачком изменяются такие величины, как энтропия S и объем V:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T}, \qquad V = \frac{\partial \Phi}{\partial P}.$$

Фазовыми переходами II рода называют такие переходы, когда первые производные от Φ непрерывны, но испытывают скачки вторые его производные — теплоемкость C_p, сжимаемость $\varkappa$ и коэффициент объемного теплового расширения α:

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_P, \quad \varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2}\right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P\, \partial T}\right).$$

Согласно этому определению в случае магнитных фазовых переходов II рода, помимо резких изменений C_p, $\varkappa$ и α, должны скачком изменяться в точке превращения магнитная восприимчивость, объемная магнитострикция и магнетокалорический эффект. В дальнейшем с развитием как

теоретических, так и экспериментальных работ, связанных с проблемами упорядочения, делались замечания о том, что возможность аттестации магнитных превращений как фазовых переходов II рода нуждается в дополнительном и более детальном анализе. Прежде всего это касалось вопросов, связанных с характером аномалий и конечностью «скачков» различных физических величин при фазовых переходах II рода. Теоретические вычисления спонтанной намагниченности, основанные на статистических расчетах по схеме Изинга [3] (двумерная плоская решетка магнитных моментов), показали, что в этом случае температурная зависимость намагниченности имеет очень резкий спад в точке Кюри, а теплоемкость стремится к бесконечности. Интерес к модели Изинга особенно возрос в связи с работами Онзагера, который указал на возможность строгого аналитического рассмотрения явлений упорядочения для двумерной решетки. Экспериментальные исследования магнитных фазовых переходов показали, что в ряде случаев (главным образом при магнитных превращениях антиферромагнетиков) кривая температурного хода теплоемкости имела вид λ-кривой, что являлось косвенным подтверждением бесконечной величины скачка, который, как уже отмечалось выше, для частного случая плоской решетки был предсказан теоретически. В то же время для большинства ферромагнетиков наблюдался конечный скачок теплоемкости и величина этого скачка, как было показано в работах Белова с сотрудниками (см. [4]), могла быть вычислена на основании термодинамической теории фазовых переходов II рода Ландау и Лифшица [5], применение которой для магнитных явлений впервые рассматривалось Вонсовским [6] и Гинзбургом [7]. Было сделано несколько попыток найти пригодную теоретическую схему, в рамках которой можно было бы с уверенностью провести разделение различных фазовых превращений среди переходов II рода *). Так, например, Гинзбургом [10] были высказаны соображения о том, что особенности различных переходов II рода могут быть объяснены разными соотношениями между объемной и корреляционной энергиями. Для проверки справедливости высказанных соображений необходимы были исключительно прецизионные экспериментальные исследования. Учитывая весьма ограниченную точность имеющихся экспериментальных данных, в настоящее время не представляется возможным с исчерпывающей полнотой обсудить поведение ферромагнетиков в точке Кюри в свете указанных теорий, в связи с чем характеристика этого явления как фазового перехода II рода является до некоторой степени условной.

Первое предположение о том, что чисто магнитные превращения могут быть фазовыми переходами I рода, было сделано Райсом [11]. Исследуя общие термодинамические свойства магнитной решетки Изинга, Райс показал, что магнитное превращение, связанное с разупорядочением спиновой системы, может быть фазовым переходом I рода, если обменные взаимодействия изменяются при изменении межатомного расстояния, и, как результат этих изменений, возникает деформация решетки. Более детально эти вопросы были рассмотрены в работах Бина и Родбелла [2, 12], определивших конкретные условия возникновения магнитных фазовых переходов I рода и предсказавших новые явления, связанные с влиянием высокого давления на температуру магнитных превращений **).

---

*) В работах Семенченко [8], основанных на развитии теории термодинамической устойчивости Гиббса, отмечалась тождественность переходов II рода и критических явлений; при этом магнитные превращения в точке Кюри ферромагнетиков рассматривались как закритические переходы. С подобных же позиций Тиза [9] рассматривал фазовые переходы в сегнетоэлектриках.

**) Позднее подобные идеи рассматривались также в работе Фаррела и Мейера [13].

2) Теория Бина и Родбелла магнитных фазовых переходов

В теории Бина и Родбелла [2] на основе модели молекулярного поля рассматривалось взаимодействие коллектива магнитных диполей и все внимание концентрировалось на том, как изменится характер фазового перехода при наличии сильной объемной зависимости обменного взаимодействия. При этом было показано, что в веществах, обладающих большой сжимаемостью и сильным смещением температуры Кюри при изменении давления могут реализоваться такие условия, когда магнитный переход, связанный с разрушением магнитной структуры, т. е. переход типа порядок — беспорядок, будет фазовым переходом I рода. Физическая картина этого явления следующая. Если полагать, что обменное взаимодействие сильно изменяется при изменении межатомного расстояния, то уменьшение объема при данной температуре приведет к изменению спонтанной намагниченности σ_s ферромагнетика за счет изменения обменных сил. Изменение σ_s будет сопровождаться изменением размеров образца и возникновением упругих напряжений. В свою очередь, учитывая сильную объемную зависимость интеграла обмена, стрикционные изменения образца в конечном счете приведут к новому равновесному значению температуры Кюри (T_C). Если это изменение эффективной температуры Кюри достаточно велико, то может возникнуть такая ситуация, когда спонтанная намагниченность будет наблюдаться выше истинной точки Кюри (T_0) «жесткой» системы, т. е. такой системы, в которой обменное взаимодействие не меняется с объемом и отсутствует связанная с этим спонтанная деформация решетки. Поскольку существование спонтанной намагниченности при $T_C > T_0$ вызвано деформацией решетки и в известном смысле является неустойчивым, при повышении температуры изменение упругих напряжений может привести к резкому падению спонтанной намагниченности, т. е. к фазовому переходу I рода. Будет ли в каждом конкретном случае магнитное превращение иметь характер фазового перехода I или II рода, — зависит от соотношения обменной и упругой энергий, сжимаемости $\varkappa$ и величины изменения обменной энергии β при сжатии.

Бин и Родбелл предположили, что зависимость температуры Кюри от объема имеет вид

$$T_C = T_0\left[1+\beta\frac{(V-V_0)}{V}\right], \tag{2,1}$$

где V_0 — объем образца при отсутствии обменного взаимодействия; параметр β может быть как положительным, так и отрицательным. Свободная энергия системы G_V, отнесенная к единице объема, содержит пять слагаемых: обменную энергию, упругую энергию, энтропию и энергии, обусловленные внешним магнитным полем и давлением:

$$G_V = -NkT_C\frac{\sigma^2}{2}+\frac{1}{2\varkappa}\left(\frac{V-V_0}{V_0}\right)^2 - \\ -TNk\left[\ln 2-\frac{1}{2}\ln(1-\sigma^2)-\frac{\sigma}{\operatorname{arcth}\sigma}\right]-H\sigma_s\sigma+\frac{P(V-V_0)}{V}; \tag{2,2}$$

здесь σ — относительная намагниченность, т. е. отношение удельной намагниченности при данной температуре к намагниченности при $T = 0°$ К. Минимизация свободной энергии по объему дает возможность определить равновесное значение объема:

$$\frac{V-V_0}{V_0} = N\varkappa kT_0\beta\frac{\sigma^2}{2}-P\varkappa, \tag{2,3}$$

показывающее, что объемные изменения есть следствие влияния давления и намагниченности. Подстановка (2,3) в (2,2) и минимизация энергии по намагниченности дают возможность определить (в неявном виде) температурную зависимость σ:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{\sigma}{\operatorname{arcth}\sigma}\left(1 + \eta\frac{\sigma^2}{3} - P\varkappa\beta\right), \qquad \eta \equiv \frac{3}{2}Nk\varkappa T_0\beta^2. \tag{2,4}$$

Соотношение (2,4) содержит параметр η, абсолютные значения которого определяют характер магнитного фазового перехода в каждом конкретном случае. Для фазовых переходов I рода $\eta > 1$, а для переходов II рода $\eta < 1$. В этом можно убедиться, рассмотрев выражаемую уравнением (2,4) зависимость $\sigma = f(T/T_0)$. На рис. 1 приведены кривые температурной зависимости намагниченности для различных значений параметра η. Для случая $\eta = 0$ и $P = 0$ имеет место обычная функциональная зависимость σ от T/T_0, определяемая функцией Бриллюэна. При $\eta < 1$, как видно из кривых рис. 1, превращение является фазовым переходом II рода, в то время как при $\eta > 1$ превращение в точке Кюри является фазовым переходом I рода. На кривой $\sigma(T/T_0)$ для $\eta = 4$ пунктиром показаны неравновесные состояния магнитного упорядочения, соответствующие максимуму свободной энергии (состояния с такими значениями σ не могут осуществиться). Анализ зависимости свободной энергии от намагниченности проводится на основании выражения

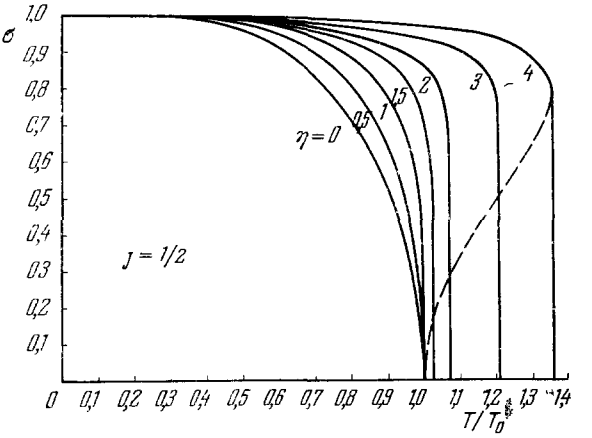

Рис. 1. Температурная зависимость приведенной спонтанной намагниченности σ, вычисленная для различных значений параметров η согласно теории Бина и Родбелла [2].

$$\left(\frac{2G_V}{NkT_0}\right)_{\min} = -\frac{P\varkappa}{NkT_0} - \frac{2T}{T_0}\ln 2 - \frac{2H\sigma_s\sigma}{NkT_0} + \left(\frac{T}{T_0} - 1 + P\varkappa\beta\right)\sigma^2 - \frac{1}{\sigma}\left(\frac{T}{T_0} - \eta\right)\sigma^4 + \frac{T}{15T_0}\sigma^6 + \frac{T}{28}T_0\sigma^8 + \ldots, \tag{2,5}$$

которое получено в результате подстановки уравнения (2,3) в (2,2) и замены выражения для энтропии степенным рядом относительно σ. Последующая группировка членов с одинаковыми степенями σ дает уравнение (2,5). Бин и Родбелл показали, что для $T/T_0 < 1$ и малых σ свободная энергия определяется в основном членом, содержащим σ^2, который приводит к уменьшению свободной энергии с ростом σ, так как коэффициент при σ^2 имеет отрицательный знак. При дальнейшем увеличении σ растет вклад от членов, содержащих σ^4 и σ^6, что приводит к увеличению свободной энергии. Поэтому кривые зависимости величины G/NkT_0 от σ имеют

минимум при определенных значениях σ и T. В точке Кюри коэффициент при σ^2 становится равным нулю, т. е.

$$T_C = T_0 (1 - P\varkappa\beta). \tag{2,6}$$

Характер фазового перехода определяется знаком коэффициента при σ^4. Магнитное превращение будет фазовым переходом II рода, если этот коэффициент имеет положительный знак, т. е. если

$$\frac{T}{T_0} > \eta. \tag{2,7}$$

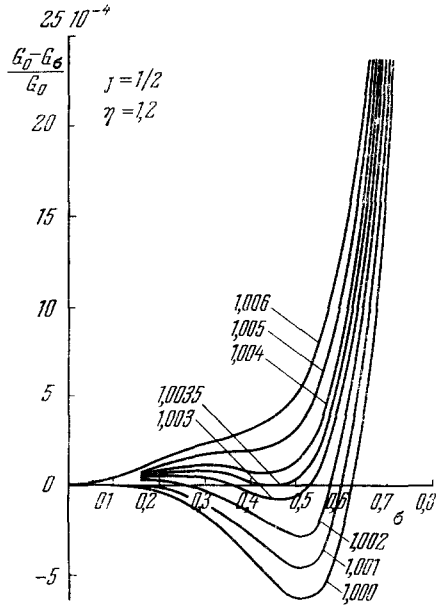

Рис. 2. Кривые зависимости свободной энергии от σ согласно расчету Бина и Родбелла [2] для случая $j = 1/2$ и $\eta = 1{,}2$. Цифры у кривых соответствуют отношению T/T_0.

Если же это условие не соблюдается и $T/T_0 < \eta$, то при температурах выше T_C отрицательный вклад от члена, содержащего σ^4, приведет к минимуму свободной энергии при $\sigma \neq 0$, а это, как уже отмечалось, вызывает переход I рода. Иллюстрацией сказанному являются вычисленные по формуле (2,5) кривые зависимости $(G_0 - G_\sigma)/G_0$ от σ для $\eta = 1{,}2$ при $P = 0$ и различных значений T/T_0 (рис. 2).

На основании (2,6) и (2,7) был получен более общий критерий, определяющий характер фазового перехода в условиях всестороннего сжатия вещества:

$$P\varkappa\beta > 1 - \eta. \tag{2,8}$$

Соотношение (2,8) указывает на то, что внешнее давление может изменить характер магнитного превращения. Если, например, при атмосферном давлении (для случая $\beta > 0$) магнитное превращение было фазовым переходом I рода, то при высоких давлениях превращение может стать фазовым переходом II рода.

В заключение этого раздела остановимся на качественной аналогии в определении типа магнитного фазового перехода по теории Бина — Родбелла и общей термодинамической теории фазовых переходов Ландау и Лифшица [5]. Эта аналогия была подмечена Банерджи [14]. Как известно, теория Ландау и Лифшица базируется на общих термодинамических соотношениях с учетом свойств симметрии кристалла. При этом предполагается, что термодинамический потенциал $\Phi(T, P, \xi)$ может быть разложен в ряд вблизи точки превращения, где параметр упорядочения ξ мал *). Вонсовский [6] и Гинзбург [7] применили эту теорию для изучения фазовых переходов в точке Кюри ферромагнетиков, используя в качестве параметра упорядочения намагниченность вещества ($\xi = \sigma$). При учете энергии внешнего магнитного поля разложение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + a\sigma^2 + b\sigma^4 - \sigma H, \tag{2,9}$$

*) Как известно, в настоящее время нельзя считать решенным вопрос относительно особенностей термодинамического потенциала и его производных в точке фазового перехода II рода, поэтому и вопрос о законности разложения термодинамического потенциала в точке фазового перехода II рода следует считать открытым.

где a и b—коэффициенты, зависящие от P и T. При равновесии вблизи точки Кюри $\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}=0$; на этом основании уравнение (2,9) можно записать в виде

$$a\sigma+b\sigma^3=H. \tag{2,10}$$

Термодинамический анализ свойств коэффициентов a и b указывает на то, что в точке Кюри $a=0$, а b для случая фазовых переходов II рода всегда должно быть положительно. Совершенно аналогичные выводы можно сделать и на основании теории Бина и Родбелла. Действительно, уравнение (2,5), полученное в теории Бина и Родбелла, может быть записано в виде (2,11), если слагаемые, не зависящие от σ, обозначить A_0:

$$\frac{2G}{NkT_0}=-A_0+A\sigma^2+B\sigma^4-H\sigma. \tag{2,11}$$

Это уравнение соответствует уравнению (2,9), а условие $A=0$, $B>0$, определяющее в теории Бина и Родбелла фазовый переход II рода, совершенно аналогично условию фазовых переходов II рода в теории Ландау и Лифшица ($a=0$, $b>0$). На этом основании Банерджи [14] полагает, что теория Ландау и Лифшица может быть обобщена также и на случай фазовых переходов I рода, условием которых, по аналогии с теорией Бина и Родбелла, следует считать $a=0$ и $b<0$. Для экспериментального определения характера магнитного фазового перехода Банерджи предлагает использовать метод «термодинамических коэффициентов», разработанный Беловым [4] и широко применяемый в настоящее время для прецизионного определения точки Кюри и спонтанной намагниченности. В этом случае согласно уравнению (2,10) величины a и b могут быть получены из изотермы $H/\sigma=f(\sigma^2)$, прямолинейная часть которой определяется коэффициентом b. Знак этого коэффициента, как уже отмечалось выше, для фазовых переходов I рода должен быть отрицателен.

Таким образом, получены два независимых критерия, определяющих характер магнитного фазового перехода. Одним из них является абсолютная величина параметра η, которая вычисляется по экспериментальным данным сжимаемости и эффекта смещения температуры магнитного превращения при изменении давления, исходя из соотношения (2,4). Вторым критерием является знак коэффициента b, который определяется на основании только магнитных измерений согласно уравнению (2,10). Имеющиеся экспериментальные данные, о которых речь будет идти ниже, свидетельствуют об удовлетворительном выполнении соотношения (2,4).

3) Исследование магнитных превращений в арсениде марганца и сопоставление экспериментальных данных с теорией

Развитая Бином и Родбеллом теория [2] была использована ими, а также Родбеллом и де Блуа [15] для объяснения магнитных превращений в арсениде марганца. Несмотря на то, что исследованию магнитных превращений в MnAs посвящено большое количество работ, природа этих превращений до конца еще не выяснена. Экспериментальные исследования Гийо [16] и Серрэ [17] показали, что при температурах 313 и 399° К происходит изменение магнитных свойств MnAs. При низких температурах MnAs обладает ферромагнитными свойствами; около 313° К происходит резкое падение намагниченности, сопровождающееся изменением объема и выделением скрытой теплоты превращения. В интервале температур от $\Theta_1=313$ до $\Theta_2=399°$ К обнаружено возрастание восприимчивости с ростом темпе-

ратуры и только выше 399° К MnAs становится парамагнитным с температурной зависимостью восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри — Вейсса. Эти магнитные превращения сопровождаются изменениями кристаллической структуры. В ферромагнитном ($T < \Theta_1$) и парамагнитном ($T > \Theta_2$) состояниях MnAs имеет решетку гексагональной симметрии D_{6h}^4. Магнитное превращение Θ_1 вызывает орторомбическое искажение кристаллической решетки, которое исчезает при температуре Θ_2 [18]. По мнению Гийо, изменение магнитных свойств MnAs можно объяснить, если считать, что при $\Theta_1 = 313°$ К происходит переход из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние, а при $\Theta_2 = 399°$К — переход антиферромагнетизма в парамагнетизм. Это предположение было подтверждено Мейером и Тагланом [19], исследовавшими магнетокалорический эффект MnAs и обнаружившими изменение знака эффекта при температурах 310 и 390° К. Из термодинамических соображений можно было полагать, что наблюдающееся увеличение температуры при адиабатическом размагничивании образца связано с антиферромагнитным упорядочением спиновых магнитных моментов MnAs в указанном интервале температур. Однако нейтронографические исследования Бэйкона и Стрита [20], а также исследования антиферромагнитного резонанса не подтвердили наличия антиферромагнитного упорядочения в этом соединении. Такое противоречие экспериментальных данных привело к различным толкованиям природы магнитных превращений в MnAs. В теории Киттеля [1] переход при $\Theta_1 = 313°$ рассматривается как магнитное превращение с инверсией обменного взаимодействия, реализующееся за счет одновременного сосуществования обменов разного типа, отличающихся друг от друга величиной и различной зависимостью от межатомных расстояний. По мнению Бина и Родбелла [2], превращение в MnAs при температуре 313° К есть переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние, а максимум восприимчивости при 399° К вызван эффектом Яна — Теллера и связан со структурными изменениями решетки. Как уже указывалось выше, в данной модели рассматривается обменное взаимодействие одного знака, изотропно меняющееся с объемом.

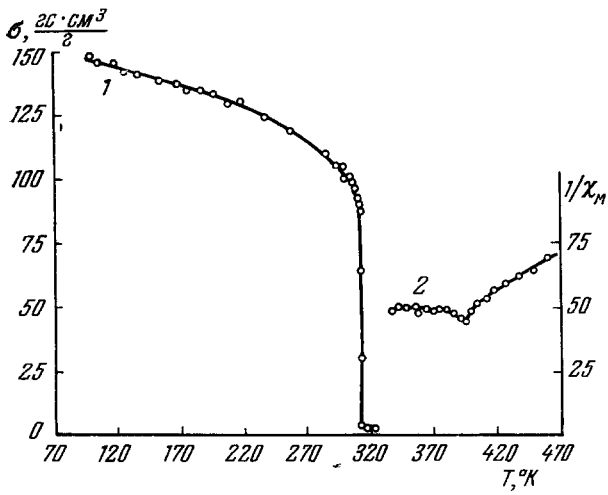

Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности MnAs (*1*) и обратной молярной восприимчивости (*2*), измеренные при $H = 10$ *кэ*.

Поскольку основной предпосылкой теоретических работ [1, 2] являлось предположение о сильной зависимости интегралов обменного взаимодействия от межатомных расстояний и связанное с этим изменение упругой энергии, экспериментальные исследования упругих свойств и эффектов смещения температур магнитных превращений при изменении давления имеют принципиальное значение для проверки справедливости выводов указанных теорий. Рассмотрим эти экспериментальные результаты более подробно.

Упругие свойства MnAs исследовались Гражданкиной и Бурхановым [21]. В работе была поставлена задача измерения констант упругости

в широком температурном интервале, включающем обе температуры перехода как Θ_1, так и Θ_2. Измерения проводились резонансным методом с применением составного вибратора и пьезокварцевого возбуждения [22] на частотах порядка 60 *кгц*. Измерения модуля Юнга E и модуля сдвига G на одних и тех же образцах позволили определить коэффициент Пуассона и сжимаемость $\varkappa = 3(1-2\mu)/E$. В указанном температурном интервале исследовались также тепловое расширение и намагниченность MnAs.

На рис. 3 показаны полученные в работе [21] кривые температурной зависимости намагниченности σ и обратной молярной восприимчивости $1/\chi_м$, измеренные при $H = 10$ *кэ*. В соответствие с данными других авторов при $T = 313°$ K происходит резкое падение намагниченности, а при температуре 392° K имеется пик функции $1/\chi_м$ (T). На рис. 4 показан ход модулей Юнга E, сдвига G, коэффициента Пуассона μ и сжимаемости $\varkappa$ в зависимости от температуры. Аномальный рост модулей наблюдается только в районе 400° K, т. е. в области температуры Θ_2, где наблюдается пик температурной зависимости восприимчивости.

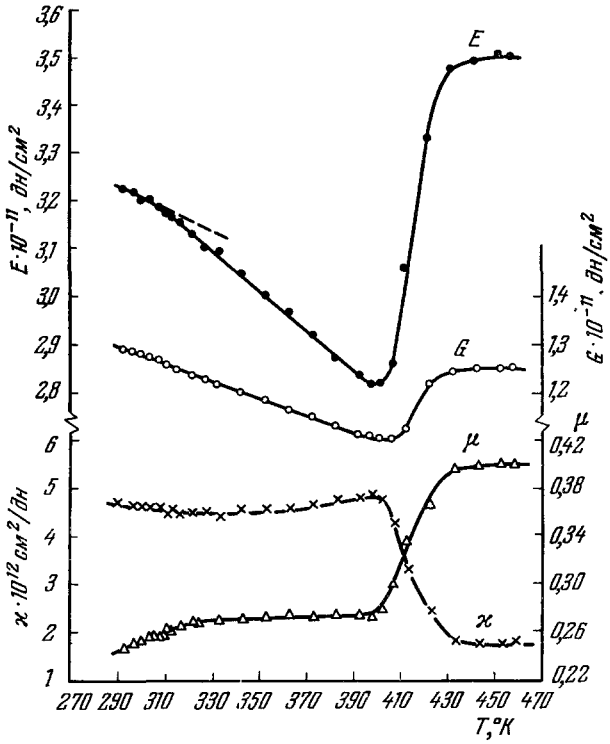

Рис. 4. Температурные зависимости модулей Юнга E, сдвига G, коэффициента Пуассона μ и сжимаемости $\varkappa$ MnAs [21].

Однако в области температуры $\Theta_1 = 311°$ K, где происходит резкое падение намагниченности, никаких аномальных изменений модулей не обнаружено. Величины модулей при комнатных температурах приведены в табл. I.

Таблица I

E, *дн см*^{2}	G, *дн/см*^{2}	μ	$\varkappa$, *см*^{2}/*дн*
$3{,}22\cdot10^{11}$	$1{,}29\cdot10^{11}$	0,27	$4{,}5\cdot10^{-12}$

На рис. 5 приведена кривая температурной зависимости коэффициента термического расширения α, согласно которой магнитное превращение при температуре $\Theta_1 = 311°$ K сопровождается скачкообразным изменением длины образца, а превращение в области $\Theta_2 \sim 400°$ K — резким изменением α. Эти данные качественно согласуются с результатами рентгенографического исследования температурного хода параметров кристаллической решетки MnAs, полученными ранее Виллисом и Руксби [23].

Сопоставление измеренных значений модулей упругости с вычисленными теоретически [1, 2] указывает на хорошее соответствие эксперимента с теорией Бина и Родбелла [2]. Вычисленная по формуле (2,4) величина сжимаемости равна $2{,}2\cdot 10^{-11}$ *см*$^2\cdot$*дин*$^{-1}$, что всего лишь в два раза отличается от измеренной величины $\varkappa = 4{,}5\cdot 10^{-11}$ *см*$^2\cdot$*дин*$^{-1}$, а дополнительный учет в теории Бина и Родбелла термического расширения решетки [15] приводит к поразительному совпадению теоретического значения $\varkappa = 4{,}6\cdot 10^{-12}$ *см*$^2\cdot$*дин*$^{-1}$ с экспериментальными данными. Оценка E, произведенная Киттелем [1] по формуле (3,8), дает величину модуля Юнга $4{,}2\cdot 10^{12}$ *дин/см*^{2}, что на порядок больше измеренного значения E. Отсутствие количественного согласия с предсказаниями теории Киттеля, по-видимому, не может быть объяснено только приближенным характером расчета. Возникают серьезные затруднения также при интерпретации экспериментальных данных по смещению температуры перехода Θ_1 при изменении давления. Знак эффекта $d\Theta_1/dP$ не соответствует изменению Δa — параметра кристаллической решетки MnAs при магнитном превращении. Согласно теории Киттеля переход ферромагнетизм — антиферромагнетизм (Ф → АФ) должен сопровождаться расширением решетки, определяемым уравнением (3,4), однако в действительности происходит сильное сжатие параметра a.

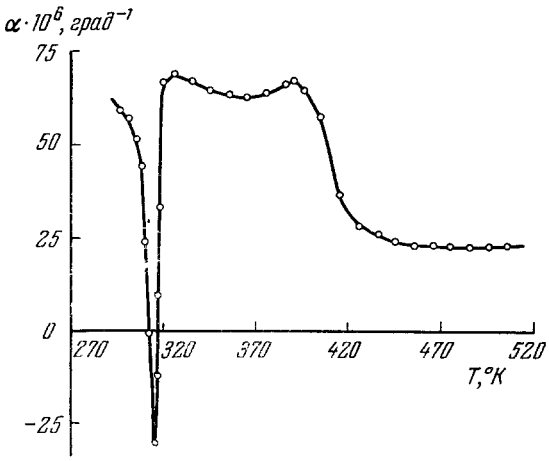

Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термического расширения MnAs [21].

Исследование влияния всестороннего сжатия на температуру магнитного превращения MnAs позволило провести дальнейшую проверку теории Бина и Родбелла. Впервые эффект смещения температуры магнитного перехода Θ_1 при изменении давления был определен Родбеллом и Вильсоном (см. [24]) с помощью магнитных измерений, проведенных в области комнатных температур и сравнительно узком интервале давлений (до 1000 *атм*). Позднее величина $d\Theta_1/dP$ определялась на основании электрических измерений до 5000 *атм* [25]. Полученные в указанных работах результаты требовали уточнения, так как величины $d\Theta_1/dP$ отличались друг от друга. Дальнейшие исследования при высоких давлениях проводились в работе Гражданкиной и Берсенева [26], которые определили смещение температуры магнитного превращения MnAs при сжатии с помощью как магнитных, так и электрических измерений в области температур от 77 до 400° K и давлений до 11 000 *атм*. Эти измерения показали, что эффект смещения Θ_1 при изменении давления может быть определен только в области низких давлений до 2500 *атм*. Более высокие давления приводят к другому фазовому переходу, связанному с образованием новой модификации MnAs, которая при низких температурах имеет, по-видимому, антиферромагнитное упорядочение. На основании этих результатов была построена P — T-диаграмма магнитных превращений в MnAs, которая в общих чертах соответствовала предсказанной теоретически [12].

На рис. 6 приведены результаты определения температуры при различных давлениях, полученные Гражданкиной и Берсеневым с помощью

магнитных индукционных измерений [26]. Из графиков видно, что при атмосферном давлении $\Theta_1 = 314°$ К и с ростом давления значительно уменьшается. Измерения, проведенные при повышении и понижении P, не дают одинаковых результатов: наблюдается гистерезис, ширина которого растет с увеличением давления. Во всех случаях обратный переход, т. е. превращение, наблюдаемое при охлаждении образца, происходит при более низкой температуре и имеет размытый характер. Существенно, что в области низких давлений (кривые *1—3*) всестороннее сжатие образца приводит только к смещению кривых температурной зависимости э. д. с.

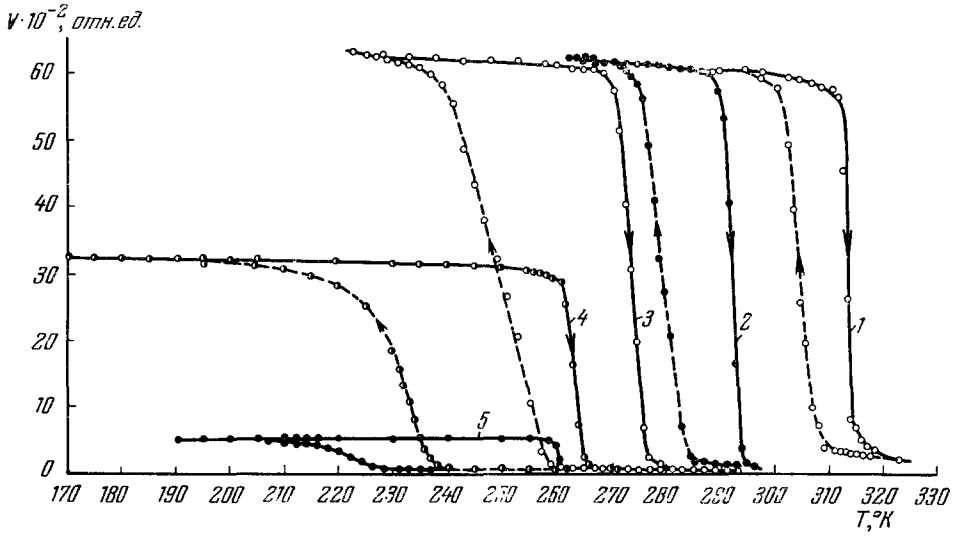

Рис. 6. Температурная зависимость э. д. с. индукции измерительной катушки (в отн. ед.) при различных давлениях.

1 — при атмосферном давлении, *2* — при $P = 1400$ *кГ/см²*, *3* — при $P = 2350$ *кГ/см²*, *4* — при $P = 2780$ *кГ/см²*, *5* — при 2970 *кГ/см²*. Сплошные кривые получены при нагреве образца, пунктирные при охлаждении [26].

индукции $V(T)$ в сторону низких температур без изменения величины э. д. с. и вида ее температурной зависимости. При давлениях выше 2700 *атм* (кривые *5* и *6*) происходит не только смещение Θ_1, но наблюдается также и резкое уменьшение V, что связано с изменением характера самого магнитного превращения, обусловленного образованием немагнитной модификации MnAs. Возникновение под давлением новой модификации MnAs при температурах T_C подтверждают также исследования электрического сопротивления. На рис. 7 и 8 показаны кривые $R(P)$, измеренные в области температур Θ_1 и T_C. Разный характер изменения кривых $R(P)$ в области указанных переходов свидетельствует о наличии двух различных типов превращений. В области низких давлений (до 2500 *атм*) основным эффектом всестороннего сжатия является смещение температуры магнитного превращения $d\Theta_1/dP = -(16{,}0 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-3}$ *град/атм* (рис. 9, кривая *1*). Можно полагать, что в этой области сильное уменьшение обменного взаимодействия не сопровождается заметным изменением спонтанной намагниченности MnAs. Превращение в интервале 2500—2700 *атм* связано с образованием под давлением немагнитной модификации MnAs, и температура этого превращения очень сильно уменьшается с ростом P: $dT_C/dP = -(34 \pm 7)\cdot 10^{-3}$ *град/атм* (рис. 9, кривая *2*). На основании магнитных измерений, проведенных при низких температурах и высоких давлениях (от 4700 до 11 000 *атм*), было обнаружено магнитное превращение фазы высокого давления MnAs,

обусловленное, по-видимому, возникновением антиферромагнитного упорядочения; изменение температуры Нееля под давлением при этом равно $dT_N/dP = (2{,}22 \pm 0{,}7)\cdot 10^{-3}$ *град/атм* (рис. 9, кривая *3*).

По мнению Родбелла [27], описанная выше P — T-диаграмма магнитных фазовых превращений в MnAs (см. рис. 9) качественно согласуется с теоретически предсказанной [12]. В работе [12] на основании модели Бина—Родбелла рассмотрены условия равновесия между различными магнитными состояниями при четырех возможных комбинациях знаков параметров

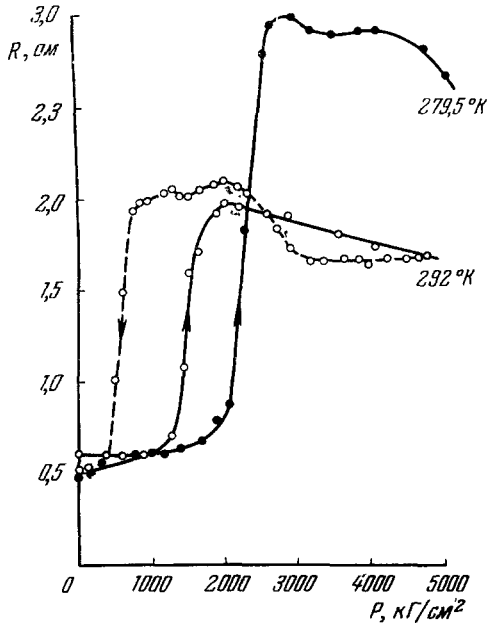

Рис. 7. Зависимость электрического сопротивления MnAs от давления.

Измерения в области температуры магнитного перехода Θ_1 [26].

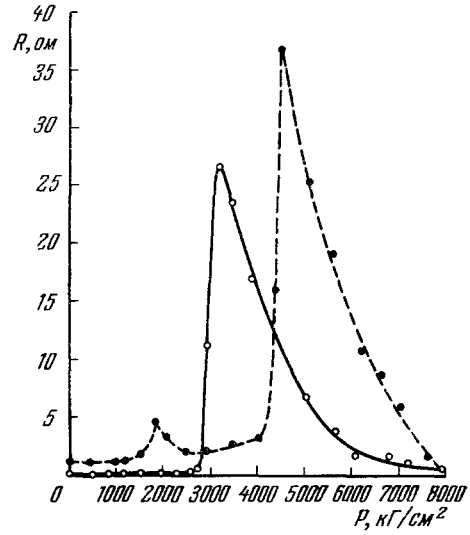

Рис. 8. Зависимость электрического сопротивления MnAs от давления.

Измерения в области температуры перехода T_C [26].

β и T_0. Показано, как частный случай, что для ферромагнитных соединений, состоящих из двух магнитных подрешеток, при изменении давления и температуры возможны переходы из ферромагнитного в антиферромагнитное и затем в парамагнитное состояние. На рис. 10, *а* приведена диаграмма равновесия, взятая из работы [12]. Диаграмма построена для случая $\eta = 2$ в координатах $P^* k\beta$ (T/T_0), где $P^* \equiv P - \alpha T/\varkappa$. Переход от P^* к P изменяет начальный наклон линии фазовых переходов, а поворот координатных осей на 90° приводит к фазовой диаграмме, которая соответствует диаграмме, полученной экспериментально (рис. 10, *б* — *в*). Однако это соответствие следует рассматривать как сугубо качественное, так как рассчитанная Бином и Родбеллом модель в применении к MnAs является довольно грубым приближением. Основным дефектом расчета является игнорирование анизотропного характера обменных взаимодействий, существующих в реальных кристаллах *). Неудовлетворительными также

*) В недавно опубликованной работе Гудинафа и Кафаласа [125] дается новая интерпретация магнитного фазового перехода в арсениде марганца. Предполагается, что помимо сильной объемной зависимости обменных параметров с изменением объема MnAs изменяется также и величина магнитного момента атомов Mn. Магнитное превращение при температуре Θ_1 связано с электронными переходами, обусловленными изменением ширины $3d$-полосы и значительной обменной стрикцией в базисных плоскостях.

являются попытки количественного вычисления конкретных выражений для функциональной зависимости температуры перехода от напряженности внешнего магнитного поля в области сильных полей [15]. Практически нет ясности в вопросе о причинах расхождения между вычисленными на основании этой модели величинами $d\Theta_1/dH$ с измеренными значениями в импульсных магнитных полях порядка 120 *кэ*, однако различные определения $d\Theta_1/dH$ в постоянных полях (до 30 *кэ*) согласуются между собой [28, 29]. Тем не менее в целом можно сказать, что теория Бина и Родбелла дает правильное качественное описание магнитных фазовых превращений, так как условия реализации переходов I или II рода согласуются с теоретическим критерием η, определяемым из (2,4). Это видно из табл. II, где приведены значения параметров β и η, вычисленные по формулам (2,1) и (2,4) на основании экспериментальных данных о $d\Theta/dP$ и сжимаемости для некоторых ферро- и антиферромагнитных соединений.

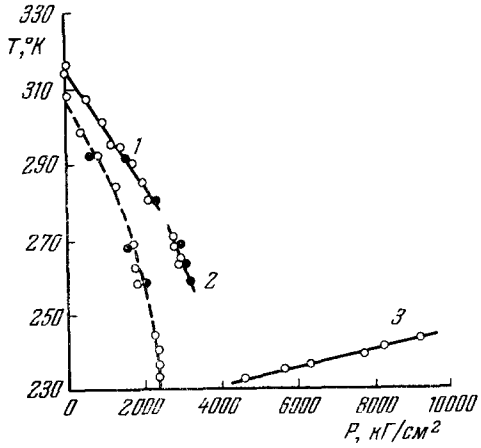

Рис. 9. Фазовая диаграмма MnAs [26].

1 — изменение с давлением температуры магнитного превращения Θ_1, *2* — изменения температуры перехода T_C, *3* — изменение точки Нееля фазы высокого давления; пунктирная кривая получена при охлаждении образца, ○ — получено по магнитным измерениям, ● — по электрическим измерениям.

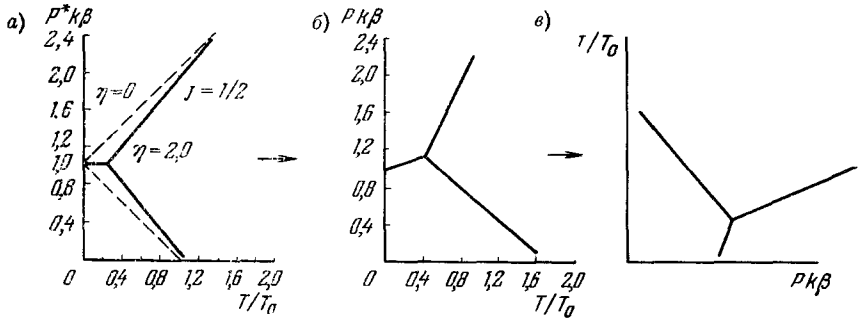

Рис. 10. Фазовые диаграммы магнитных переходов.

а) Теория Бина — Родбелла [12]; *б*, *в*) эксперимент [26].

Из приведенных данных видно, что для фазовых переходов I рода параметр $\eta > 1$, а для переходов II рода $\eta < 1$, что полностью соответствует выводам теории (см. сводную табл. III в конце п. 8)).

Таблица II

Экспериментальные данные о сжимаемости $\varkappa$ и эффектах $d\Theta/dP$ для некоторых ферро- и антиферромагнитных соединений (параметр η вычислялся по формулам (2,1) и (2,4) теории Бина и Родбелла)

Соединение	Θ, °K	$d\Theta/dP$, 10^3 *град/атм*	$\varkappa$, 10^{12} *см²/дин*	β	η	Тип перехода	Литература
MnAs	313	$-16,0\pm0,3$	4,5	12	1,82	Ф → П I рода	21, 26
MnTe	310	$2,3\pm0,3$	2,3	$-3,2$	0,45	АФ → П II рода	30, 31
MnP	291	$-1,2\pm0,05$	1,5	4	0,35	Ф → П II рода	32
CrTe	343	$-6,2\pm0,4$	2,2	8	0,34	Ф → П II рода	32, 34

3. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ I РОДА ТИПА ПОРЯДОК—ПОРЯДОК

4) Теория Киттеля магнитных превращений с инверсией обменного взаимодействия

Исследование магнитных превращений с инверсией обменного взаимодействия представляет собой интересную теоретическую задачу, поскольку обычные термодинамические теории фазовых превращений, использующие модель молекулярного поля с независящими от температуры обменными взаимодействиями, не в состоянии объяснить эти превращения. Смартом [35] было показано, что для относительной намагниченности σ_j в подрешетке j существует $N/n\ (1+\sigma_j)$ спинов, ориентированных в одном направлении, и $N/n\ (1-\sigma_j)$ спинов, ориентированных в противоположном направлении; энтропия такой системы будет равна

$$S = k \ln \prod_{j=1}^{n} \frac{(N/n)!}{\left[\frac{N}{n}(1+\sigma_j)\right]!\left[\frac{N}{n}(1-\sigma_j)\right]!}.$$

Из этого выражения видно, что энтропия системы не изменится, если направления всех спинов данной подрешетки изменить на обратные, поскольку S является четной функцией σ_j. Таким образом, если при превращении в некоторых из подрешеток изменяются на обратные лишь направления намагниченности без изменения величины σ, такое превращение происходит без изменения энтропии и, следовательно, является фазовым переходом II рода. Однако эксперименты опровергают этот вывод. На опыте установлено, что магнитные превращения, связанные с изменением типа спинового упорядочения, являются фазовыми переходами не II, а I рода. Смарт впервые указал на то, что учет зависимости коэффициентов молекулярного поля Вейсса от температуры позволяет объяснить магнитные превращения с инверсией обмена, что, по-существу, эквивалентно предположению о зависимости обменных интегралов от межатомных расстояний. Неелем [36], Прэттом [37] и Лиу [38] также предпринимались попытки объяснить эти переходы. К недостатку указанных работ следует отнести то, что в них не вскрывалась причина изменения величин обменных взаимодействий при изменении температуры.

В работе Киттеля [1] дается физическое обоснование изменения интегралов обмена и объясняется основная особенность фазовых переходов, связанных с изменением типа магнитного упорядочения. Переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние рассматривается Киттелем на основании двухподрешеточной модели. Предполагается, что изменение характера магнитного упорядочения в точке перехода обусловлено тем, что в веществе одновременно сосуществуют различные типы обменных взаимодействий, отличающиеся друг от друга величиной, знаком и различной зависимостью от межатомных расстояний. Если благодаря тепловому расширению параметр решетки принимает некоторое критическое значение a_c, при котором положительный интеграл обменного взаимодействия меняет знак, то происходит переход из одного магнитного состояния в другое. Свободная энергия при атмосферном давлении записывается в виде

$$F = \frac{1}{2} RV (a - a_T)^2 - \rho (a - a_c) V \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B, \tag{3,1}$$

где первый член определяет собой изменение упругой, а второй обменной энергии с изменением параметра решетки a. Здесь $\mathbf{M}_A$ и $\mathbf{M}_B$ — намагниченности подрешеток, V — объем, $\rho = \frac{\partial \alpha}{\partial a}$ — скорость изменения обмен-

ного взаимодействия в зависимости от межатомного расстояния, R — константа упругости, деленная на a^2 и a_T — значение параметра решетки, когда $\mathbf{M}_A \perp \mathbf{M}_B$, что соответствует нулевой обменной энергии, так как второй член уравнения (3,1) в этом случае будет равен нулю. Для простоты Киттель не учитывает зависимость намагниченности подрешеток от температуры и межатомных расстояний, т. е. считает $|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B| = M$, а также что обменные взаимодействия линейно меняются с изменением a, т. е. в разложении обменной энергии в ряд Тейлора учитывается только первый член

$$E_{\text{обм}} = -\left[\rho(a-a_c) + \frac{1}{2}\rho'(a-a_c)^2\right]\mathbf{M}_A\mathbf{M}_B. \tag{3,2}$$

Равновесное значение параметра решетки получается путем минимизации F относительно a при данной температуре:

$$a = a_T + \left(\frac{\rho}{R}\right)\mathbf{M}_A\mathbf{M}_B, \tag{3,3}$$

откуда определяется изменение параметра a при переходе вещества из одного магнитного состояния в другое:

$$\Delta a = a_{\Phi} - a_{\text{АФ}} = \frac{2\rho}{R}M^2. \tag{3,4}$$

Из этого выражения видно, что знак Δa определяется знаком ρ, т. е. знаком эффекта изменения температуры перехода T_s при изменении давления. Подстановка уравнения (3,3) в (3,1) дает

$$\frac{F}{V} = -\left(\frac{\rho^2}{2R}\right)(\mathbf{M}_A\mathbf{M}_B) - \rho(a_T - a_c)\,\mathbf{M}_A\mathbf{M}_B. \tag{3,5}$$

При изменении знака обменного взаимодействия знак первого члена в уравнении (3,5) не изменится; совершенно очевидно, что эффективный знак обменного взаимодействия определяется знаком второго члена в уравнении (3,5). Если же магнитные подрешетки расположены под углом друг к другу и φ — угол между $\mathbf{M}_A$ и $\mathbf{M}_B$, то в уравнение (3,5) необходимо ввести член, содержащий $\cos^2\varphi$, который является как бы потенциальным барьером, разделяющим два магнитных состояния. Это может привести к гистерезису температуры перехода T_s, определяемому соотношением $\Delta T_s = 2a\rho M^2/\gamma c_L$, где c_L — теплоемкость решетки, а γ — константа Грюнайзена. Влияние давления и магнитного поля на температуру перехода определялось из уравнения Клаузиуса — Клапейрона; при этом было получено

$$\left(\frac{dT_s}{dP}\right)_H = \frac{V\dfrac{\Delta a}{a}}{\Delta\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)} = \frac{1}{Ra\left(\dfrac{\partial a_T}{\partial T}\right)_P}, \tag{3,6}$$

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial H}\right) = \frac{\Delta\sigma}{\Delta s} = \frac{2MV}{\Delta\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)} = \frac{1}{\rho M}\left(\frac{\partial a_T}{\partial T}\right)_P. \tag{3,7}$$

Дальнейшее развитие теория Киттеля получила в работе Джарретта [39], который рассмотрел изменение намагниченности и точки Кюри с учетом температурной зависимости молекулярного поля Вейсса. В указанной работе также рассматривалось обменное взаимодействие в базисных плоскостях и изменение спиновой энтропии при переходе антиферромагнетизм — ферромагнетизм (АФ → Ф). Все расчеты проводились с учетом второго члена при разложении обменной энергии в ряд Тейлора (3,2),

в результате чего была получена эффективная зависимость упругих констант от намагниченности и магнитного поля. Кроме того, Джарретт исследовал некоторые вопросы, связанные с влиянием магнитной кристаллографической анизотропии на магнитные превращения с инверсией обмена. Общий термодинамический анализ АФ → Ф-превращений, как фазовых переходов I рода, был осуществлен Дёрнером и Флиппеном [40]. Экспериментальная проверка изложенной выше теории проводилась при всестороннем исследовании АФ → Ф-переходов в сплавах $Mn_{2-x}Cr_xSb$ [41–52]; при этом было показано, что теория правильно отражает основные черты этих переходов.

Попытка Киттеля применить развитую им теорию для объяснения магнитного превращения в MnAs требовала дополнительного расчета, связанного с рассмотрением возможных обменных взаимодействий, реализующихся в гексагональных кристаллах типа NiAs. Была получена формула для определения величины модуля Юнга, связанной с эффектом смещения температуры превращения с давлением dT_s/dP и термическим коэффициентом линейного расширения α:

$$E = \frac{2}{\alpha \left(\frac{\partial T_s}{\partial P}\right)} . \qquad (3,8)$$

Вычисленное по этой формуле значение E для MnAs отличалось на порядок от измеренной величины модуля Юнга, знак эффекта dT_s/dP также не соответствовал выводам теории Киттеля. Эти вопросы уже рассматривались нами в п. 3) при анализе экспериментальных данных по MnAs, которые указывают на то, что магнитное превращение в MnAs, по-видимому, не связано с инверсией обменного взаимодействия, а скорее всего обусловлено разрушением спинового разупорядочения.

За последнее время получен большой опытный материал по исследованию магнитных превращений, принадлежность которых к классу магнитных переходов с инверсией обмена не вызывает сомнений и доказана экспериментально. Такие переходы обнаружены в веществах с различными — кристаллической и магнитной — структурами (п. 8), табл. III). Ниже мы рассмотрим только самые характерные случаи таких переходов ($Mn_{2-x}Cr_xSb$, FeRh и Mn_3GaC), исследованных наиболее полно и систематически.

5) Сравнение теории с экспериментом. Магнитные превращения в $Mn_{2-x}Cr_xSb$, FeRh и Mn_3GaC

а) При легировании хромом соединения Mn_2Sb образуются твердые растворы типа $Mn_{2-x}Cr_xSb$. На основании нейтронографических [41, 42] и магнитных [43, 44] измерений было установлено, что в зависимости от величины x, определяющей концентрацию хрома, эти сплавы при низких температурах имеют разный характер спинового упорядочения: ферромагнитный ($x = 0$), спиральный ($x < 0{,}022$) и антиферромагнитный ($0{,}025 < x < 0{,}20$). С ростом температуры происходит изменение типа магнитной структуры от антиферромагнитного (АФ) или спирального упорядочения (С) к ферримагнитной структуре (Ф) типа Mn_2Sb, а в области концентраций $0{,}025 < x < 0{,}035$ магнитная структура изменяется дважды: АФ → С → Ф [45, 46]. Все указанные превращения, происходящие с ростом температуры, являются магнитными фазовыми переходами I рода, о чем свидетельствуют выделение тепла, скачкообразные изменения объема и намагниченности, а также термический гистерезис в области температуры перехода T_s. Переходы АФ → Ф сопровождаются резким изменением

таких кинетических эффектов, как электропроводность, термо-э. д. с., эффект Холла и изменение электросопротивления в магнитном поле [51]. Исследования сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$ в сильных импульсных магнитных полях [50, 52] показали, что антиферромагнитное состояние может быть разрушено достаточно сильными магнитными полями, превышающими некоторое пороговое значение H_s. Температура перехода T_s может быть также изменена действием высоких давлений.

Впервые магнитные фазовые переходы I рода в системе $Mn_{2-x}Cr_xSb$ были обнаружены Свободой и др. [43] и послужили началом обширного цикла исследований магнитных превращений с инверсией обменного взаимодействия. В работе [43] проводились рентгенографические и магнитные измерения $Mn_{2-x}Cr_xSb$ в области составов $0{,}025 \leqslant x \leqslant 0{,}20$. На рис. 11 приведены температурные зависимости намагниченности для некоторых из исследованных сплавов. Из этих графиков видно резкое возрастание σ в точке T_s, связанное с возникновением ферромагнитного упорядочения, которое в свою очередь разрушается при дальнейшем повышении температуры в точке Кюри. Рентгенографические исследования показали, что АФ → Ф-переход приводит к изменению только магнитной структуры и не сопровождается изменением кристаллографической симметрии решетки. Как выше, так и ниже T_s решетка имеет тетрагональную симметрию типа $P4/nmm$. При магнитном превращении происходит резкое изменение параметров решетки: ось c увеличивается скачком, а ось a уменьшается в точке T_s. Из рис. 12 видно, что температура перехода меняется в зависимости от величины x, однако в различных сплавах переход АФ → Ф наступает всегда при одном и том же значении параметра 6,53 Å. На этом основании было высказано предположение о том, что основной причиной АФ → Ф-перехода в этих соединениях является изменение знака одной из констант обменного взаимодействия, связанное с сильной зависимостью интегралов обмена от межатомного расстояния. В связи с этим, когда параметр решетки благодаря тепловому расширению достигает некоторого критического значения, происходит АФ → Ф-переход. Предполагалось, что добавки хрома в Mn_2Sb приводят лишь к уменьшению параметров решетки, не вызывая каких-либо существенных изменений обменных или магнитных взаимодействий, так как спонтанная намагниченность,

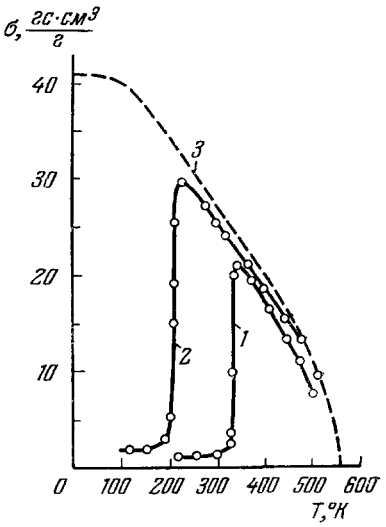

Рис. 11. Температурные зависимости намагниченности сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$.
1 — $x = 0{,}13$, 2 — $x = 0{,}05$, 3 — $x = 0$ (Mn_2Sb).

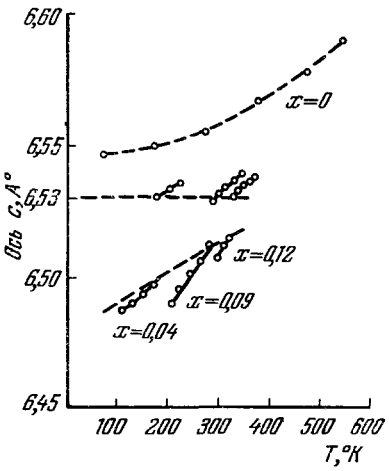

Рис. 12. Температурные зависимости параметра с кристаллической решетки сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$.

температура Кюри и магнитная кристаллографическая анизотропия [47] сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$ незначительно изменяются при изменении x. В связи с этим можно было ожидать, что добавки в Mn_2Sb не только хрома, но и других элементов с меньшими атомными радиусами, чем у Mn или Sb, приведут к сжатию решетки и приближению ее параметров к критическим размерам, что в конечном результате может вызвать с ростом температуры АФ → Ф-переход. Действительно, добавки к Mn_2Sb Cu, Va, Co, Zn, Ge и As также приводили к АФ → Ф-превращениям [43], что указывало на справедливость высказанных предположений о природе магнитных фазовых переходов в этих сплавах.

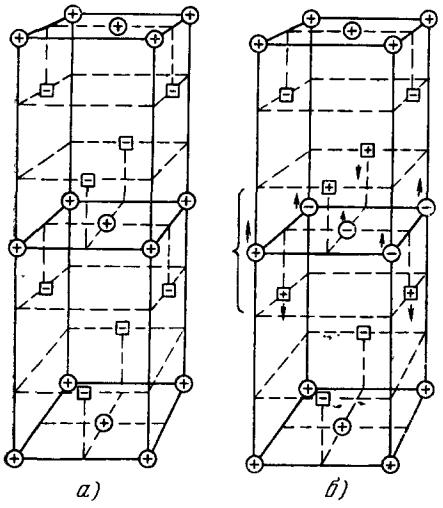

Рис. 13. Магнитные структуры сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$ в ферромагнитном (*а*) и антиферромагнитном (*б*) состояниях.

Кружками обозначены MnI, квадратиками MnII. В антиферромагнитном состоянии магнитные моменты всех смежных слоев антипараллельны друг другу; в ферромагнитном состоянии слои MnI антипараллельны слоям MnII. Стрелками выделены трехслойные группы MnII — MnI — MnII.

Нейтронографические исследования Клауда и Джарретта [41], а позднее Аустина и др. [42] показали, что магнитная структура $Mn_{2-x}Cr_xSb$ (в ферримагнитном состоянии) такая же, как у Mn_2Sb (рис. 13). Замещение Mn на Cr приводит к изменению величины магнитных моментов MnI и MnII, занимающих различные кристаллографические положения. В антиферромагнитном состоянии значения магнитных моментов MnI и MnII соответственно равны 1,4 μ_B и 2,8 μ_B. При переходе в ферримагнитное состояние ($T > T_s$) магнитный момент MnI увеличивался на 0,4 μ_B, а магнитный момент MnII уменьшается на 0,5 μ_B. Для того чтобы объяснить результирующее значение магнитного момента, равное $\sim$0,9 μ_B, в работах [48, 49] предлагалось рассматривать магнитную структуру этих соединений в виде трехслойных групп MnII — MnI — MnII, образуемых плоскостями (001), ферримагнитно-упорядоченных выше T_s и антиферромагнитно-упорядоченных при низких температурах (рис. 13, *а* и *б*). В пределах каждой из указанных плоскостей имеется сильное обменное взаимодействие спиновых магнитных моментов, а между плоскостями обмен значительно слабее. Исходя из такой магнитной модели, можно было полагать, что эти сплавы являются очень удобной системой для экспериментальной проверки теории Киттеля. Если считать, что межплоскостное обменное взаимодействие изменяет свой знак при некотором критическом значении параметра c, то согласно теории Киттеля это изменение должно вызвать АФ → Ф-фазовый переход I рода, сопровождающийся скачкообразным изменением параметра $\Delta c = 2\rho M^2/R$. Этот вывод теории, а также соотношения (3,6) и (3,7) были подтверждены экспериментально [48–50]. Необходимо отметить, что это соответствие следует рассматривать лишь как качественную проверку теории Киттеля. Это связано с тем, что не удается измерить модули упругости сплавов $Mn_{2-x}Cr_xSb$. По этой причине попытки Джарретта [39] оценить различные параметры АФ → Ф-переходов на основе полученных им более точных теоретических соотношений также носят качественный характер. Тем не менее, как показали многочисленные экспериментальные исследования, теория правильно отражает основные и наиболее характерные черты переходов с инверсией обмена и может быть

применена не только к слоистым одноосным ферро- и антиферромагнетикам, но и в ряде случаев к другим магнитным структурам, как, например, FeRh и Mn_3GaC.

б) Магнитные фазовые переходы I рода в сплавах FeRh впервые были обнаружены Фалло [53], который заметил, что с ростом температуры в точке перехода T_s в сплаве возникает ферромагнетизм. Позднее на основании магнитных [54, 55], рентгенографических [56] и нейтронографических [57–60] исследований было установлено, что это превращение связано с изменением типа магнитной структуры и является переходом из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Сплавы имеют упорядоченную объемноцентрированную кубическую структуру типа CsCl. В антиферромагнитном состоянии каждый атом железа окружен шестью другими атомами железа с противоположными спинами; при этом магнитный момент железа равен 3,3 μ_B, а магнитный момент атомов родия равен нулю.

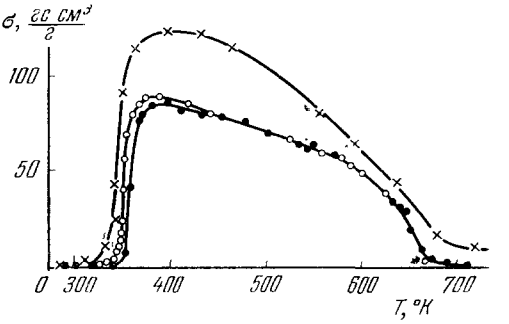

Рис. 14. Температурная зависимость намагниченности сплава FeRh при H = 1770 э (● — нагрев, ○ — охлаждение) и H = 14 500 э (× — нагрев) (по [66]).

В области температур выше T_s изменяется ориентация магнитных моментов и их величина, т. е. в ферромагнитном состоянии магнитные моменты атомов железа и родия соответственно равны 2,8 μ_B и 0,8 μ_B и направлены параллельно друг другу. Температура перехода очень чувствительна к химическому составу сплава [54, 55]. В работах Хофера и Кука [61], а также Каувела [62] было показано, что отклонение состава FeRh от стехиометрического соотношения, а также введение примесей Pt, Pd и Ir приводят к сильному изменению T_s. По-видимому, этим объясняется несоответствие значений скрытой теплоты перехода и абсолютных величин T_s и dT_s/dH, полученных разными авторами [63–66]. Совершенно очевидно, что для надежного сопоставления экспериментальных данных с теорией необходимы комплексные измерения различных физических величин на одних и тех же образцах. Это обстоятельство было учтено в работе Захарова, Кадомцевой и др. [66], исследовавших температурные зависимости намагниченности (рис. 14), модуля Юнга и параметра кристаллической решетки сплава FeRh; одновременно проводились дилатометрические исследования этого сплава (рис. 15). В этой работе были измерены также величины dT_s/dP и dT_s/dH. Анализируя экспериментальные данные, авторы указанной работы приходят к выводу о том, что АФ → Ф-переход в FeRh можно объяснить на основании теории Киттеля. Если считать, что обменное взаимодействие в кубическом кристалле имеет изотропный характер и зависит

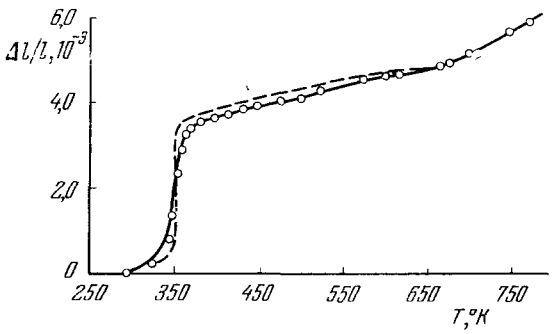

Рис. 15. Температурная зависимость теплового расширения сплава FeRh.
Сплошная кривая — экспериментальные данные, пунктир — расчетная кривая[66].

только от объема, то выражение (3,3) теории Киттеля будет иметь вид $V/V_T = 1 \pm \rho\varkappa_T M^2$. Рассчитанная по этой формуле зависимость теплового расширения от температуры качественно согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 15).

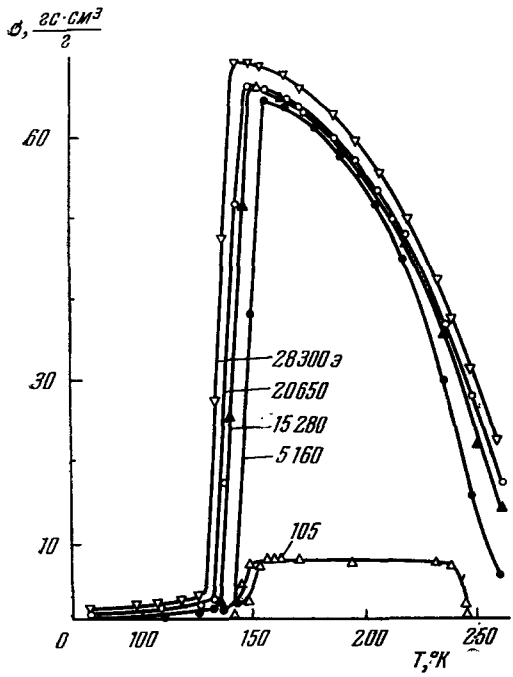

Рис. 16. Температурные зависимости намагниченности сплавов Mn_3GaC [68].

в) Как показали Бушо и Фрюшар [67, 68], соединение Mn_3GaC с ростом температуры испытывает АФ → Ф-переход в точке $T_s = 150°$ К. Рентгенографические и магнитные измерения показали, что указанное превращение, как и большинство переходов с инверсией обмена, не сопровождается изменением кристаллографической симметрии (решетка типа перовскита). АФ → Ф-переход является типичным магнитным фазовым переходом I рода, что хорошо видно по кривым температурных и полевых зависимостей намагниченности (рис. 16 и 17). Было установлено, что температура перехода изменяется под влиянием внешнего магнитного поля: $dT_s/dH = 0{,}33 \cdot 10^{-3}$ *град·э*$^{-1}$, и высокого давления: $dT_s/dP = -2{,}51 \cdot 10^{-3}$ *град/атм*. Из этих данных на основании уравнений Клаузиуса — Клапейрона

$$Q_1 = \frac{\Delta V}{(1/T_s)\,(dT_s/dP)}$$

и

$$Q_2 = \frac{\Delta\sigma}{(1/T_s)\,(dH_s/dT)}$$

была вычислена теплота перехода Q при АФ→Ф-превращении. Эти два выражения дают близкие значения $Q_1 = 0{,}93$ *кал/г* и $Q_2 = 1{,}02$ *кал/г*. Однако, несмотря на то, что знаки эффектов dT_s/dP и dT_s/dH согласуются с приведенными выше общими термодинамическими соотношениями, возникает затруднение при объяснении этих эффектов исходя из теории Киттеля.

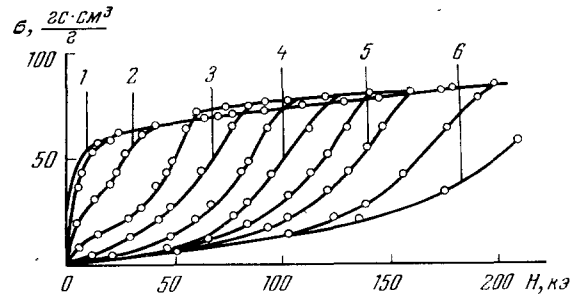

Рис. 17. Изотермы намагниченности сплава Mn_3GaC [68]:

1 — при $T = 146°$ К, *2* — при $T = 138°$ К, *3* — при $T = 134°$ К, *4* — при $T = 121°$ К, *5* — при $T = 111°$ К, *6* — при $96°$ К.

Магнитное превращение в Mn_3GaC отличается от АФ → Ф-переходов в $Mn_{2-x}Cr_xSb$ и FeRh тем, что изменение спинового упорядочения с ростом температуры в точке T_s в Mn_3GaC (сопровождается не расширением решетки, как это

следовало бы ждать по теории Киттеля, а сильным сжатием). В связи с этим, наблюдаемые на опыте отрицательные знаки эффектов dT_s/dP и dT_s/dH не согласуются с формулами Киттеля (3,6) и (3,7). Потенэ и Гийо [69] была сделана попытка устранить эти противоречия. В указанной работе превращение АФ → Ф также рассматривалось на основании обменно-инверсионного механизма магнитных переходов, однако дополнительный учет в выражении для термодинамических потенциалов ферромагнитного и антиферромагнитного состояний спиновой энтропии, а также обменных взаимодействий, как внутри подрешетки, так и между подрешетками, привел к качественному согласию теории и эксперимента.

4. МОДЕЛИ МАГНИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ I РОДА, НЕ СВЯЗАННЫЕ С ОБМЕННО-СТРИКЦИОННЫМ МЕХАНИЗМОМ

До сих пор рассматривались работы, в которых магнитные фазовые переходы I рода объяснялись на основании обменно-стрикционного механизма. Однако имеются теоретические работы, в которых эти переходы объясняются с помощью других модельных представлений, не связанных с предположением о сильной зависимости интегралов обменного взаимодействия от объема кристаллической решетки. Так, например, в работе Иосиды и Мивы [70] магнитные превращения типа порядок — порядок, т. е. переходы с инверсией обмена, происходящие в редкоземельных элементах с геликоидальной магнитной структурой, объясняются на основании сложной температурной зависимости констант магнитной кристаллографической анизотропии. Согласно Дзялошинскому [71] магнитная структура редкоземельных металлов определяется в значительной мере формой ферми-поверхности. Переходы между различными структурами связаны с изменениями электронного энергетического спектра, которые становятся сильными, когда волновой вектор магнитной структуры совпадает с экстремальным диаметром поверхности Ферми. Источником всех этих изменений является температурная зависимость параметра обменного взаимодействия. В том случае, если обменный параметр принимает значения, при которых нарушаются условия существования минимума термодинамического потенциала, может произойти скачкообразное изменение магнитной структуры, т. е. фазовый переход I рода.

Карпенко и Бердышев [72] связывают инверсию обменного взаимодействия в антиферромагнитных полупроводниках типа $Li_{0,1}Mn_{0,9}Se$ с изменением концентрации носителей электрического тока. В этом случае предполагается наличие двух конкурирующих типов обменных взаимодействий: антиферромагнитного крамерсовского типа (при низких температурах) и ферромагнитного через электроны проводимости, роль которого возрастает с повышением температуры за счет сильного увеличения концентрации носителей тока. Таким образом, эффективный знак обмена определяется относительными вкладами взаимодействий различных знаков. Согласно Блюму [73] магнитные фазовые переходы типа порядок — беспорядок в ряде случаев могут возникать в связи с особым характером расщепления электронных энергетических уровней, вызванного кристаллическими и магнитными полями. На возможность перехода I рода из ферромагнитного в парамагнитное состояние указал Шимицу [90] на основании анализа критерия ферромагнетизма по зонной модели. По мнению Мицудо и др. [75], а также Пенна и Коэна [76], переходы I рода в точке Нееля антиферромагнитных металлов (например, магнитное превращение в Cr [77]) могут быть объяснены особенностями электронного энергетического спектра этих металлов. Высказывались предположени о том, что большое влияние на характер магнитного фазового перехода оказывает

биквадратный косвенный обмен в некоторых антиферромагнитных соединениях [78].

В недавно опубликованной работе Булаевского и Хомского [74] на основе метода самосогласованного поля рассмотрены магнитные фазовые переходы в антиферромагнитных полупроводниках (типа V_2O_3 и Ti_2O_3 [120–122]) с учетом возможности возбуждения локализованных электронов в зону проводимости. Ввиду сильной зависимости энергетической щели электронного спектра кристалла от его магнитной структуры магнитное превращение сопровождается существенным изменением электрических свойств: при исчезновении магнитного порядка вещество переходит из полупроводникового в металлическое состояние. Эти превращения будут фазовыми переходами I рода, если величина щели в парамагнитном состоянии достаточно мала.

Влияние магнитной кристаллографической анизотропии на магнитные переходы с инверсией обмена рассматривались во многих работах и детально обсуждались в монографии Белова, Белянчиковой и др. [79], поэтому здесь этих вопросов мы касаться не будем. Остановимся лишь на модельных представлениях о магнитных переходах I рода типа порядок — беспорядок, не связанных с обменно-стрикционным механизмом.

6) Биквадратный косвенный обмен и магнитные превращения в некоторых антиферромагнитных соединениях

Нейтронографические исследования антиферромагнитных соединений NiO и MnO показали, что изменение намагниченности с температурой в области точки Нееля не следует функции Брюллюэна: ход кривой $\sigma(T)$ более крутой, а в непосредственной близости к T_N намагниченность скачком падает до нуля. В связи с этим делались предположения о том, что переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние в этих соединениях есть фазовый переход I рода. Характерной и весьма существенной особенностью описываемых фазовых переходов являлось резкое изменение упругих постоянных кристалла при отсутствии каких-либо объемных изменений в области антиферромагнитного превращения. Эффекты смещения температуры перехода при изменении давления в этих соединениях сравнительно малы. Попытка вычислить скачок намагниченности в точке Нееля на основании теорий, учитывающих объемную зависимость обменных взаимодействий, не дали положительных результатов. На этом основании было сделано предположение о том, что магнитный фазовый переход I рода в указанных соединениях обусловлен не обменно-стрикционным механизмом, а вызван какими-то другими причинами.

Родбелл, Джекобс и др. [78] показали, что если при вычислении температурной зависимости намагниченности в приближении теории молекулярного поля учесть биквадратный член в изотропном косвенном обмене, т. е. принять, что энергия обменного взаимодействия имеет вид

$$I(\mathbf{s}^a\mathbf{s}^b) - j(\mathbf{s}^a\mathbf{s}^b)^2, \tag{6,1}$$

то можно получить удовлетворительное согласие вычисленной кривой $\sigma(T)$ с экспериментальными данными. Андерсон [80] первый указал на возможность наличия в выражении обменной энергии члена, биквадратного по спинам, $-j(\mathbf{s}^a\mathbf{s}^b)^2$, и приблизительно оценил величину этого члена. Позднее на основании экспериментального исследования парамагнитного резонанса [81] и расчета взаимодействия парамагнитных ионов в антиферромагнетиках [82] были также сделаны выводы о необходимости учета биквадратного члена в изотропном косвенном обмене. При этом было показано,

что величина отношения j/I порядка 0,01—0,05. В работе [79] расчет температурных зависимостей магнитных моментов подрешеток антиферромагнитных соединений NiO и MnO проводился на основании теории молекулярного поля; при этом не принимались во внимание изменения упругих свойств при магнитном превращении, а рассматривалось лишь изменение обменной энергии и энтропии спиновой системы. Учет биквадратного члена в обменной энергии приводит к изменению вида температурной зависимости намагниченности в соответствии с формулой

$$\frac{T}{T_N} = F(\sigma)\left[1 + \frac{2s^2\sigma^2(2j_1 + 2j_2)}{I_2}\right], \qquad (6,2)$$

где

$$F(\sigma) = \frac{3Nks\sigma}{(s+1)\dfrac{\partial S^*}{\partial \sigma}};$$

здесь S^* — энтропия спиновой системы, j_1 и j_2 — параметры биквадратного обмена соответственно с первой и второй координационными сферами, а I_2 — обменный параметр со второй координационной сферой в билинейном члене гамильтониана $I(\mathbf{s}^a\mathbf{s}^b)$. На рис. 18 изображены зависимости σ от T/T_N для NiO, вычисленные по формуле (6,2) в предположении, что $I_1 = I_2 = I$ и $j_1 = j_2 = j$ [79]. Согласие с экспериментальными данными получается при $j/I = 0{,}015$ для NiO и $j/I = 0{,}02$ для MnO. Из приведенных на рис. 18 графиков видно, что намагниченность в области точки Нееля резко меняется при изменении температуры и характер этого изменения соответствует фазовому переходу I рода. В том случае, когда $j = 0$, т. е. когда не учитывается биквадратный косвенный обмен, расчет по формуле (6,2) приводит к обычной зависимости намагниченности от температуры, соответствующей бриллюэновской функции, а следовательно, и к магнитному фазовому переходу II рода (пунктирная кривая на рис. 18).

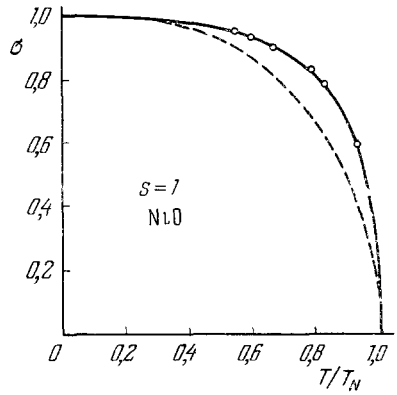

Рис. 18. Температурная зависимость намагниченности антиферромагнитных подрешеток NiO.

Пунктирные кривые вычислены на основании классической теории молекулярного поля, сплошные кривые вычислены с учетом биквадратного обмена[78], точки — экспериментальные данные нейтронографических исследований.

7) Теория Блюма магнитного превращения в двуокиси урана

Согласно Блюму [73] магнитные фазовые переходы I рода в ряде случаев могут возникать в связи с особым характером расщепления электронных энергетических уровней, вызванного кристаллическими и магнитными полями. На рис. 19 в качестве примера приведена схематическая картина такого расщепления. Под действием электрического поля кристалла первоначально вырожденный уровень расщепляется на два подуровня — синглет и триплет. Низко лежащий немагнитный синглет отделен в энергетическом отношении от выше лежащего триплета на величину Δ. Под действием магнитного поля происходит дополнительное расщепление триплета на три подуровня. Магнитные свойства системы, а также характер магнитного фазового перехода будут определяться соотношением энергий расщепления Δ и $g\mu_B H$, вызванных действием электрического и магнитного полей. Расчет ведется в приближении теории молекулярного поля, т. е. магнитное поле, расщепляющее триплет, создается внутренним

молекулярным полем, обусловленным наличием обменного взаимодействия между магнитноактивными ионами. Величина этого поля пропорциональна намагниченности $H = \lambda M$, где λ — константа, определяемая интегралом обменного взаимодействия. Если магнитное поле H мало, т. е. меньше $\Delta/g\mu_B$ (рис. 19, *а*), то намагниченность системы в основном состоянии будет равна нулю, так как наинизшим уровнем является немагнитный синглет, а влиянием всех высших энергетических состояний системы можно пренебречь. Если же магнитное поле H достаточно велико, то одна из компонент триплета будет расположена ниже синглета и будет давать вклад в намагниченность, так что при $T = 0°$ К система обладает результирующим магнитным моментом (см. рис. 19, *б*). Уменьшение намагниченности с ростом температуры, связанное с заселением возбужденных состояний, приведет к уменьшению расщепления триплета и, следовательно, к изменению энергетического положения магнитной компоненты триплета. При определенных условиях для температурной зависимости намагниченности эти изменения могут быть столь велики, что при некоторой температуре (точка магнитного превращения) низколежащая магнитная компонента триплета будет расположена выше синглета (см. рис. 19), а это, как уже отмечалось, соответствует немагнитному состоянию системы. Магнитное превращение в этом случае будет характеризоваться резким падением намагниченности, т. е. будет фазовым переходом I рода. Для определения равновесных свойств системы, а также условий, приводящих к тому или иному характеру магнитных превращений, в теории Блюма используется статистический метод исследования фазовых переходов. В этом случае, как известно, необходимо знать функцию распределения Z. Если картина расщепления энергетических уровней соответствует случаю, показанному на рис. 19, то функция распределения будет иметь вид

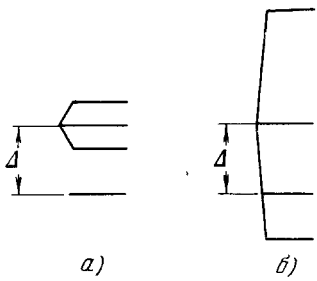

Рис. 19. Диаграмма энергетических уровней.

а) Синглет-триплетное расщепление Δ меньше, чем расщепление триплета, вызванное магнитным полем; *б*) расщепление триплета магнитным полем больше, чем расщепление Δ кристаллической решетки электрическим полем.

$$Z = 1 + e^{-\Delta/kT}\left(1 + e^{g\mu_B H/kT} + e^{-g\mu_B H/kT}\right). \tag{7,1}$$

Намагниченность системы определяется выражением

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right) = -kT\frac{\partial}{\partial H}\ln Z = \\ = g\mu_B \frac{e^{g\mu_B H/kT} - e^{-g\mu_B H/kT}}{e^{\Delta/kT} + 1 + e^{g\mu_B H/kT} + e^{-g\mu_B H/kT}}. \tag{7,2}$$

С учетом только внутреннего молекулярного поля $H = \lambda M$ уравнение для намагниченности будет иметь вид

$$M = \frac{g\mu_B\left(e^{x} - e^{-x}\right)}{e^{\Delta/kT} + 1 + e^{x} - e^{-x}}, \tag{7,3}$$

$$x = g\mu_B\frac{\lambda M}{kT}, \quad M = \frac{kTx}{g\mu_B\lambda}. \tag{7,4}$$

Наличие члена $e^{\Delta/kT}$ в выражении (7,3) несколько осложняет решение этого уравнения. Здесь, так же как и в обычном случае, когда намагниченность определяется функцией Бриллюэна, решение для M получают графиче-

ским путем при построении графиков зависимости M от x и определения их точек пересечения. Для удобства вводят новые переменные $M' = M/g\mu_B$

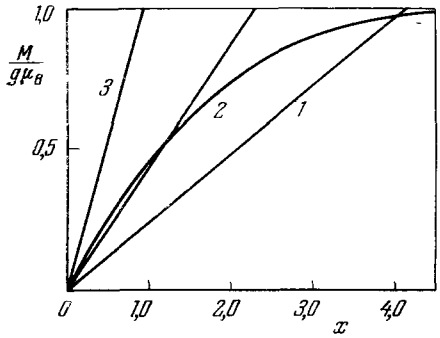

Рис. 20. Графические решения уравнения (7,2) теории Блюма[73] для случая, когда магнитное превращение является фазовым переходом II рода.

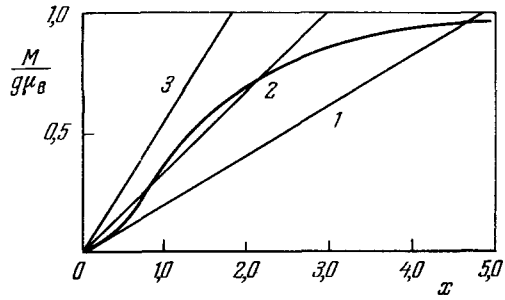

Рис. 21. Графические решения уравнения (7,2) теории Блюма[73] для случая $0{,}366 < \Delta' < 0{,}4$.

Магнитное превращение есть фазовый переход I рода.

и $\Delta' = \Delta/(g\mu_B)^2\lambda$, уравнение для намагниченности записывают в виде

$$M' = \frac{(e^x - e^{-x})}{(e^{x\Delta'/M'} + 1 + e^x + e^{-x})}. \qquad (7,5)$$

На основании решений этого уравнения для различных значений Δ' было показано, что для больших Δ' магнитоупорядоченное состояние невозможно, так как обменное взаимодействие недостаточно, чтобы перекрыть расщепление, вызванное кристаллическим полем. Для малых значений Δ' решения для M' аналогичны обычному случаю, когда зависимость намагниченности от T и H определяется функцией Бриллюэна (рис. 20) и характер изменения M' с T при этом соответствует фазовому переходу II рода. Фазовые переходы I рода возможны лишь при определенных значениях Δ', лежащих в интервале $0{,}3662 < \Delta' < 0{,}5$. В этом случае зависимость M' от x имеет вид, показанный на рис. 21, откуда видно, что только в области высоких температур $T > T_C$ (кривая *3*) имеется одно решение для M', а именно $M' = 0$. В области низких температур (кривая *1*) имеются два решения, а при T, близких к T_C (кривая *2*), имеются три решения для M'. Определение устойчивых решений производилось на основании анализа изменения термодинамического потенциала Гиббса G в зависимости от намагниченности и температуры:

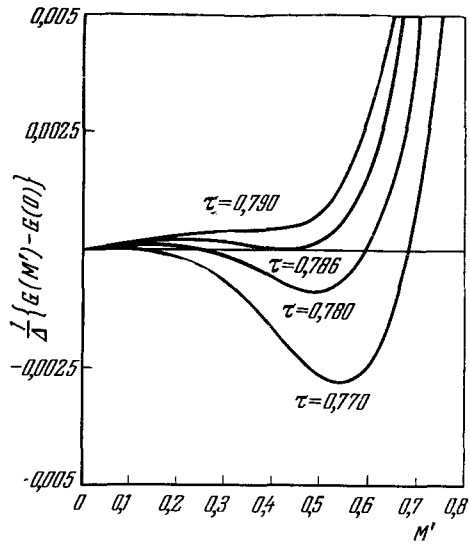

Рис. 22. Зависимость свободной энергии от намагниченности согласно расчету Блюма[73].

Фазовый переход I рода для $\tau = 0{,}786$.

$$\frac{1}{\Delta}\{G(M', \tau) - G(0, \tau)\} = -\tau \ln\left[\frac{1 + e^{-1/\tau}(1 + e^{M'/\tau\Delta'} + e^{-M'/\tau\Delta'})}{1 + 3e^{-1/\tau}}\right] + \frac{1}{2\Delta'}M'^2. \qquad (7,6)$$

Здесь $\tau = kT/\Delta$. На рис. 22 приведены определенные по этой формуле кривые зависимости термодинамического потенциала от намагниченности для разных температур. В области $T > T_c$ (кривая для $\tau = 0{,}790$) имеется единственный экстремум для состояния с $M' = 0$; это соответствует кривой *3* рис. 21. В области низких температур, как видно из кривой для $\tau = 0{,}770$, приведенной на рис. 22, устойчивым является состояние с конечным значением M'. При температурах, близких к точке магнитного превращения ($\tau = 0{,}780$ и $\tau = 0{,}786$), на кривых зависимости $\frac{1}{\Delta}\{G(M', \tau) - G(0, \tau)\}$ от M' имеются два минимума и один максимум, что соответствует точкам пересечения прямой *2* рис. 21. Если при некоторой температуре оба минимума находятся на одинаковом уровне (кривая для $\tau = 0{,}786$), то происходит фазовый переход I рода, так как в этом случае намагниченность скачком падает от конечного значения M' до нуля.

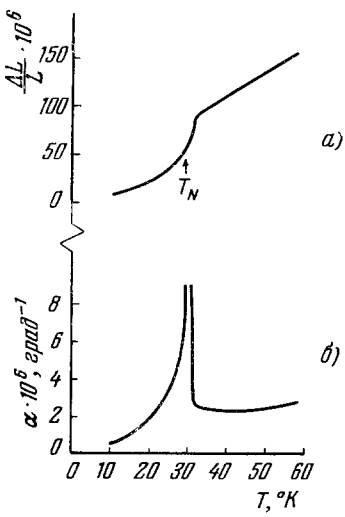

Рис. 23. Температурные зависимости $\frac{\Delta L}{L}$ и коэффициента термического расширения UO_2.

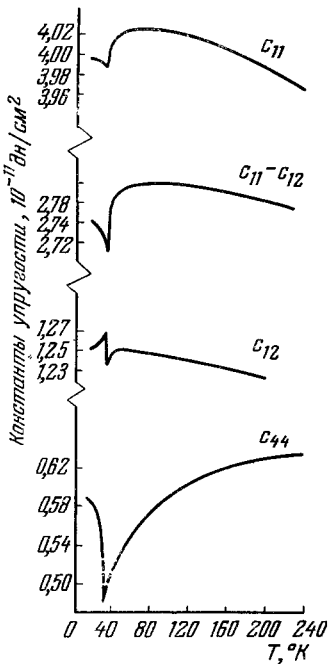

Рис. 24. Температурные зависимости констант упругости UO_2 в области антиферромагнитного превращения.

Изложенные выше соображения послужили Блюму основанием для объяснения природы магнитного превращения в UO_2. Нейтронографические исследования [83] показали, что характер температурной зависимости намагниченности UO_2 в области точки Нееля ($T_N = 30{,}8°$ K) соответствует магнитному фазовому переходу I рода. Отсутствие объемных изменений кристаллической решетки при переходе привело Блюма к предположению о том, что превращение в UO_2 обусловлено изменением только спиновой системы и требует специального рассмотрения. Несмотря на то, что расчеты Блюма дают качественное соответствие теории с экспериментом, за последнее время высказывались сомнения в возможности толкования магнитного перехода в UO_2 на основании изложенных выше модельных представлений. Это связано с тем, что недавно опубликованные [84] результаты дилатометрических измерений (рис. 23) и измерений упругих свойств UO_2 (рис. 24) совершенно отчетливо указывают на изменение объема

кристаллической решетки при превращении и резкое изменение упругих констант. Эти данные говорят о необходимости пересмотра механизма магнитного фазового перехода в UO_2; при этом снова возникает вопрос об обменно-стрикционной природе магнитного превращения. Для окончательного решения этого вопроса необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, в первую очередь измерения эффекта смещения температуры Нееля UO_2 при изменении давления.

Необходимо отметить, что антиферромагнитное превращение в Eu также является фазовым переходом I рода [85]. Если учесть, что картина расщепления первоначально вырожденных уровней в Eu на «немагнитные» и «магнитные» подуровни такая же, как и в UO_2, а величина эффектов dT_N/dP мала [86], то представляло бы интерес проверить возможность объяснения этого перехода на основании изложенной выше модели.

8) Критерий ферромагнетизма по зонной модели и магнитные фазовые переходы I рода

Теоретические исследования магнитных явлений [87-89], основанные на предположении о коллективизации «магнитных» $3d$- и «валентных» $4s$- и $4p$-электронов и рассмотрение их как единой системы электронного газа, привели к созданию зонной теории магнетизма. Согласно этой теории возникновение ферромагнитного упорядочения спиновых магнитных моментов возможно только при определенных соотношениях кинетической и обменной энергий; при этом необходимо, чтобы плотность уровней у поверхности Ферми $\nu(\varepsilon)$, а также обменная энергия были достаточно велики. Расчет Стонера [89] для «нормальной» полосы, т. е. когда изменение плотности состояний с энергией имеет параболический вид $\nu(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$, показал, что критерием ферромагнетизма для этого случая является $\alpha > \alpha_s$, где α — постоянная вейссовского молекулярного поля, а α_s — константа, характеризующая обменное взаимодействие при отсутствии молекулярного поля и равная обратной величине парамагнитной восприимчивости электронного газа при 0° K ($\alpha_s^{-1} = \chi_0(0)$). В дальнейшем предпринимались попытки определить условия возникновения ферромагнетизма в системе коллективизированных электронов с произвольным законом дисперсии, т. е. для произвольной полосы, когда зависимость $\nu(\varepsilon)$ может иметь любой сколь угодно сложный вид. В обширном исследовании Шимицу [90, 91] было показано, что критерий ферромагнетизма в зонной модели зависит от общей топологии плотности состояний, положения уровня Ферми и величины коэффициента молекулярного поля. При этом установлено, что в ряде случаев, когда уровень Ферми расположен вблизи минимума кривой плотности состояний, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние может быть фазовым переходом I рода.

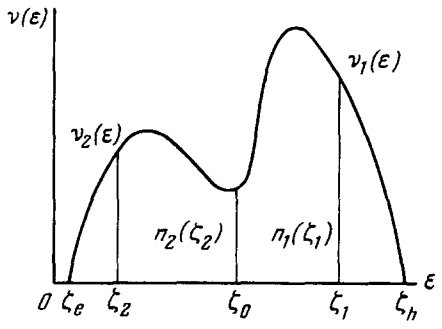

Рис. 25. Кривая плотности состояний в зависимости от энергии.

В указанных работах Шимицу [90, 91] исследуется зависимость кинетической и обменной энергий от спонтанной намагниченности системы электронов. На рис. 25 показано изменение плотности состояний в зависимости от энергии при 0° K. Здесь ζ_0 — уровень Ферми для парамагнит-

ного состояния, а $\nu_1(\varepsilon)$ и $\nu_2(\varepsilon)$ — плотности состояний соответственно для $\varepsilon > \zeta_0$ и $\varepsilon < \zeta_0$. Числа однократно занятых уровней $n(\zeta)$ как выше, так и ниже уровня Ферми равна

$$n_1(\zeta_1) = \int_{\zeta_0}^{\zeta_1} \nu_1(\varepsilon)\, d\varepsilon, \quad n_2(\zeta_2) = \int_{\zeta_2}^{\zeta_0} \nu_2(\varepsilon)\, d\varepsilon. \tag{8,1}$$

В зависимости от формы кривой $\nu(\varepsilon)$ значения $n_1(\zeta_1)$ и $n_2(\zeta_2)$ будут различны. При возникновении спонтанной намагниченности M часть электронов, занимающих состояния ниже ζ_0, перейдут в состояния выше ζ_0 и тогда

$$n_1(\zeta_1) = n_2(\zeta_2) = n_1 \tag{8,2}$$

$$M = 2\mu_B n. \tag{8,3}$$

При возникновении ферромагнитного упорядочения происходит изменение кинетической $E_к$ и обменной $E_{обм}$ энергий; общее изменение энергии электронов при этом равно

$$E = E_к + E_{обм} = \int_{\zeta_0}^{\zeta_1} \varepsilon\nu_1(\varepsilon)\, d\varepsilon - \int_{\zeta_2}^{\zeta_0} \varepsilon\nu_2(\varepsilon)\, d\varepsilon + E_{обм}. \tag{8,4}$$

Определение равновесного значения энергии производится путем минимизации E относительно намагниченности:

$$\frac{\partial E}{\partial M} = \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{2\mu_B} + \frac{\partial E_{обм}}{\partial M} = 0, \tag{8,5}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial M^2} = \frac{\nu_1(\zeta_1)^{-1} + \nu_2(\zeta_2)^{-1}}{4\mu^2} + \frac{\partial^2 E_{обм}}{\partial M^2} > 0. \tag{8,6}$$

Следуя гипотезе Вейсса, можно считать, что зависимость обменной энергии от M имеет вид

$$E_{обм} = -\frac{1}{2}\alpha M^2; \tag{8,7}$$

тогда

$$\frac{\partial E}{\partial M} = -\alpha M \qquad \text{и} \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial M^2} = -\alpha;$$

учитывая (8,4), можно сделать вывод о том, что $E = 0$ при $M = 0$. Поскольку при ферромагнитном упорядочении общая энергия должная быть отрицательна, необходимо определить условия, когда $E < 0$ при $M \neq 0$. Для анализа соотношений между E, $E_к$, $E_{обм}$, α и M, приводящих к устойчивому ферро- или парамагнитному состоянию, Шимицу использовал графический метод. Решив уравнение (8,4) путем интегрирования по частям:

$$E = (\zeta_1 - \zeta_2)\, n - \int_{\zeta_0}^{\zeta_1} n_1(\varepsilon)\, d\varepsilon - \int_{\zeta_2}^{\zeta_0} n_2(\varepsilon)\, d\varepsilon + E_{обм}, \tag{8,8}$$

и построив зависимость n от $\Delta\zeta$, соответствующую исследуемой кривой плотности состояний, были определены изменения общей энергии, а также и отдельных вкладов $E_к$ и $E_{обм}$ в зависимости от намагниченности системы. На рис. 26 показано изменение n (число однократно занятых уровней) от различных значений ширины энергетической полосы вблизи уровня Ферми; из него видно, что для случая, когда $n = n'$ и $\Delta\zeta = \zeta_1 - \zeta_2$, площадь $OG_3G_2F_2n'O$, образуемая кривой и осью ординат, равна изменению кинетической энергии, определяемой суммой первых трех членов

в уравнении (8,8). Учитывая (8,3) и (8,5) и функциональную зависимость обменной энергии от намагниченности (8,7), можно определить соотношение между $\Delta\zeta = \frac{\partial E_{обм}(n)}{\partial n}$ и n (прямые OF_1, OF_2, OF_3, OF_4 и OF_5 на рис. 26), а также абсолютную величину обменной энергии $E_{обм}$,

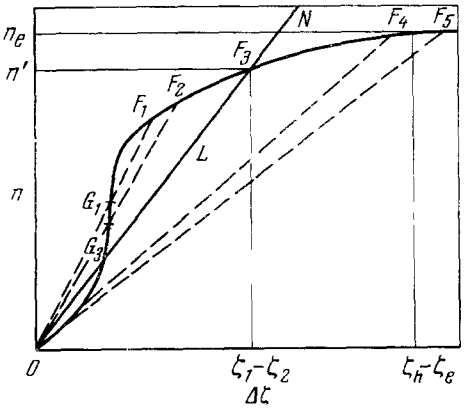

Рис. 26. Графическое решение уравнения (8,8) по теории Шимицу [91].

равную площади, образуемой указанными прямыми с осью ординат. Для случая $\Delta\zeta = \zeta_1 - \zeta_2$ эта площадь равна $OF_3n'O$. Если изменение кинетической энергии будет меньше, чем вклад, создаваемый обменной энергией $E_{обм}$ (площадь $OG_3F_1F_2F_3n'O$ меньше площади $OF_3n'O$), то общая энергия будет отрицательна и система будет находиться в ферромагнитном состоянии. Если изменение $E_к$ точно соответствует изменению $E_{обм}$, то указанные две площади будут равны друг другу и состояние системы может быть охарактеризовано как критическое. Для парамагнитного состояния общая энергия должна быть положительна, а следовательно, $E_к$ будет больше $E_{обм}$. Зависимость E от M для всех указанных выше случаев приведена на рис. 27. Анализ изменения коэффициентов молекулярного поля α показал, что критерий ферромагнетизма Стонера $\alpha > \alpha_s$ выполняется и здесь (кривые *5* и *6* рис. 27). Однако могут быть случаи (кривая *4* рис. 27), когда ферромагнитное состояние возможно даже при $\alpha < \alpha_s$ и критерий ферромагнетизма определяется как $\alpha_к < \alpha < \alpha_s$, а для парамагнетизма как $\alpha < \alpha_к$ (здесь $\alpha_к$ — коэффициент молекулярного поля для критического случая).

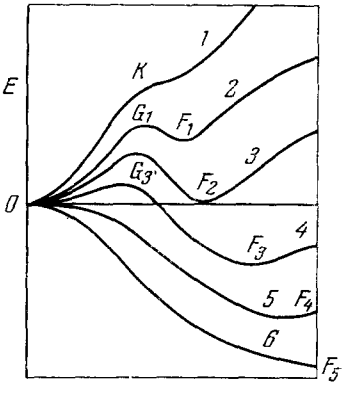

Рис. 27. Зависимость энергии от намагниченности M.

Кривые *1* и *2* — парамагнитное состояние, *5* и *6* — ферромагнитное состояние с обычным фазовым переходом II рода в точке Кюри, *3* — критическое состояние, *4* — переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние — магнитный фазовый переход I рода.

Из рис. 27 видно, что зависимости E от M, соответствующие ферромагнитному состоянию, могут иметь различный характер (кривая *4*, с одной стороны, и кривые *5* и *6*, с другой). Этот факт имеет существенное значение, поскольку он свидетельствует о том, что характер магнитных фазовых переходов для этих случаев будет различен. Можно полагать

Таблица III

Вещества, в которых обнаружены магнитные фазовые переходы I рода

Вещество	Кристаллическая структура	Магнитный переход	Температура магнитного перехода, °К	Литература
MnAs	Гексагональная (типа NiAs) орторомбическая 313—400° К	Ф → П	313 400	98, 99, 16, 17, 19, 20, 21, 26, 15, 96
$KMnF_3$	Моноклинная	АФ → П	88,3	100, 101
Cr_3As_2	Тетрагональная	Ф → П	213	102
$TiCl_3$	Ромбоэдрическая	АФ → П	210	103
$MnBr_2$	Гексагональная слоистая	АФ → П	2,16	104, 105
NiO	$T < T_N$, ромбоэдрическая $T > T_N$, кубическая	АФ → П	647 523	106, 107
MnO	$T < T_N$, ромбоэдрическая $T > T_N$, кубическая	АФ → П	122 115,9	106
UO_2	Кубическая г.ц.	АФ → П	30,8	83, 84
Eu	» о.ц.	АФ → П	90	85, 86
Cr	» о.ц.	АФ → П	311,5	77
$Mn_{2-x}Cr_xSb$ $(0,025 < x < 0,20)$	Тетрагональная	АФ → Ф	$T_s(x) = 200-350$	43, 41, 42, 40, 50, 52, 46, 51
$Mn_{2-x}Cr_xSb$	»	АФ → С	$T_s(x) = 4,2-150$	46, 45, 42
$(0,025 < x < 0,035)$	»	С → Ф	$T_s(x) = 50-150$	44
Mn_3Ge_2		АФ → Ф Ф → П	148 283	92, 93, 94, 63, 95
MnP	Ромбоэдрическая	АФ → Ф	50	108
FeRh	Кубическая (типа CsCl)	АФ → Ф	350	53–55, 57, 58, 56, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66
Mn_3GaC	Кубическая (тип перовскит)	АФ → Ф	150	67, 68, 69
α-Fe_2O_3	Ромбоэдрическая	АФ → Ф	250	97, 109
$CrS_{1,17}$	Гексагональная (типа NiAs)	АФ → Ф	158	110, 111, 63, 112, 113
$MnSn_2$	Тетрагональная	АФ → Ф	73	114
$Mn_{0,9}Li_{0,1}Se$	Кубическая (типа NaCl)	АФ → Ф	71	115, 116

Продолжение табл. III

Вещество	Кристаллическая структура	Магнитный переход	Температура магнитного перехода, °К	Литература
Dy	Гексагональная	Ф → С	85	117, 118 (см. обзор по редкоземельным ферро- и антиферромагнетикам [79, 119])
Mn_3Pt	»	АФ → АФ	383	119
V_2O_3	»	АФ → П	161	120, 121
Ti_2O_3	»	АФ → П	473	122
NiS	»	АФ → П	263	124

В том случае, когда приводятся два значения температуры перехода, одна из них (верхняя) — соответствует магнитным измерениям, а другая (нижняя) — определена с помощью тепловых измерений.

Условные обозначения: Ф — ферромагнетизм или ферримагнетизм, АФ — антиферромагнетизм, П — парамагнетизм, С — спиральная магнитная структура, СФ — слабый ферромагнетизм типа Дзялошинского — Мории.

что магнитное превращение для случая, когда зависимость $E(M)$ определяется кривой *4* (рис. 27), будет фазовым переходом I рода, а для случая кривой *5* или *6* — обычным фазовым переходом II рода типа точки Кюри. В работе [91] подробно обсуждаются условия возникновения магнитных фазовых переходов I рода в рамках модели коллективированных электронов. При этом отмечается, что для полосы с произвольным законом дисперсии могут реализоваться такие условия (в зависимости от положения уровня Ферми), когда ферромагнитное состояние будет иметь две температурные границы, т. е. при низких и высоких температурах система парамагнитна, а в некотором среднем интервале температур возникает ферромагнетизм. При этом существенно, что как возникновение, так и исчезновение ферромагнетизма, происходящее на границах этого температурного интервала, является фазовым переходом I рода. В качестве возможного примера таких переходов указываются магнитные превращения в Mn_3Ge_2, обнаруженные Факидовым, Гражданкиной и Новогрудским [92] и исследованные в работах [93–95]. Общая качественная проверка теории производится Шимицу путем анализа экспериментальных данных, полученных для MnAs. Наблюдаемое на опыте сильное уменьшение температуры магнитного превращения MnAs при увеличении давления объясняется на основании изложенной выше модели следующим образом. С ростом давления увеличивается степень перекрытия волновых функций «магнитных» электронов и кривая зависимости плотности состояний от энергии становится более пологой. Этот эффект приводит к увеличению кинетической энергии электронов и тем самым ослабляет критерий ферромагнетизма. В связи с этим уменьшение температуры магнитного перехода с ростом давления может происходить и в том случае, когда обменная энергия и коэффициент молекулярного поля не меняются с ростом давления.

Системы, в которых обнаружены магнитные фазовые переходы I рода, приведены в табл. III.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенного выше обзора можно сделать вывод о том, что возникновение магнитных фазовых переходов I рода возможно в самых разнообразных магнитных системах и физические причины, лежащие в основе этого явления, различны. Чаще всего магнитные переходы I рода наблюдаются в веществах, в которых эффекты смещения температур магнитных превращений с ростом давления достаточно велики. В связи с этим главное внимание в обзоре было уделено рассмотрению обменно-стрикционного механизма магнитных превращений, в основу которого положено *предположение о сильной зависимости обменных взаимодействий от межатомных расстояний*. Этот механизм использовался в теории Бина и Родбелла, а также в теории Киттеля для количественной трактовки магнитных превращений двух различных классов: переходов типа порядок — беспорядок, связанных с разрушением спинового упорядочения, и переходов порядок — порядок, обусловленных инверсией обменного взаимодействия. Соответствие экспериментальных результатов основным выводам указанных теорий свидетельствует о реализации этого механизма в целом ряде магнитных систем, отличающихся друг от друга кристаллическими и магнитными структурами, характером обменных взаимодействий и т. д. Принципиальное значение для проверки исходных положений рассмотренных теорий имеют экспериментальные исследования упругих свойств и эффектов смещения температур магнитных переходов с ростом давления. Большое значение также, особенно для переходов порядок — порядок, наряду с нейтронографическими исследованиями имеют измерения магнитных свойств в сильных магнитных полях. Эти исследования дают важную информацию о величинах внутренних эффективных полей, обусловленных магнитными и обменными взаимодействиями. Изучение характера сил, вызывающих магнитное упорядочение, позволяет понять причины, приводящие к изменению этого порядка, и определить истинную природу магнитного превращения.

Модели магнитных переходов [70–78, 90, 91], не связанные с обменно-стрикционным механизмом, представляют несомненный интерес, и в ряде случаев рассмотренные в этих моделях факторы, по-видимому, оказывают определенное влияние на характер магнитных превращений. Так, например, установленное на опыте влияние магнитной кристаллографической анизотропии на температуру магнитных переходов в MnAs [96] и в сплавах $Mn_{2-x}Cr_xSb$ [44], в известной мере служат доказательством справедливости идей Иосиды и Мивы [70]. Поскольку в настоящее время далеко не полностью известно строение электронного энергетического спектра переходных металлов, их сплавов и соединений, не представляется возможным сделать конкретные выводы о влиянии этого фактора на характер магнитных превращений. Однако теории Дзялошинского [71], Шимицу [90, 91] и Блюма [73] являются достаточно убедительными примерами, показывающими, какое большое значение для магнитных переходов имеют топология ферми-поверхности, плотность состояний и расщепление энергетических уровней в кристаллических и магнитных полях. В связи с этим можно полагать, что в веществах с малой объемной зависимостью интегралов обмена, магнитные переходы в значительной мере определяются указанными характеристиками. Таким образом, непременным условием дальнейшего развития наших представлений о природе магнитных превращений являются комплексные и целенаправленные исследования физических свойств различных систем со спиновым упорядочением.

Институт физики металлов
АН СССР, Свердловск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. Kittel, Phys. Rev. **120**, 335 (1960).
2. C. P. Bean, D. S. Rodbell, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
3. Ising, Zs. Phys. **31**, 253 (1925).
4. К. П. Белов, Магнитные превращения, М., Физматгиз, 1959.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Статистическая физика, М., Гостехиздат, 1940.
6. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, сер. физ. **11**, 485 (1947).
7. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ **17**, 833 (1947).
8. В. К. Семенченко, ЖФХ **25**, 121 (1951); Избранные главы теоретической физ., М., «Просвещение», 1966.
9. L. Tiza, Phase Transformations in Solids, N.Y., 1951.
10. В. Л. Гинзбург, ФТТ **11**, 2031 (1960).
11. O. K. Rice, J. Chem. Phys. **22**, 1535 (1954).
12. D. S. Rodbell, C. P. Bean, J. Appl. Phys. Suppl. **33**, 1037 (1962).
13. R. A. Farrell, P. H. E. Meijer, Physica **31**, 725 (1965).
14. S. K. Banerjee, Phys. Lett. **12**, 17 (1964).
15. R. W. De Blois, D. S. Rodbell, Phys. Rev. **130**, 1347 (1963).
16. C. Guillaud, J. de phys. **12**, 223 (1951).
17. A. Serres, J. phys. et radium. **5**, 146 (1947).
18. R. O. Kornelsen, Canad. J. Phys. **39**, 1728 (1961).
19. A. J. P. Meyer, P. Taglang, Compt. Rend. **246**, 1820 (1958).
20. G. E. Bacon, R. Street, Nature **175**, 518 (1955).
21. Н. П. Гражданкина, А. М. Бурханов, ЖЭТФ **50**, 1519 (1966).
22. J. Zacharias, Phys. Rev. **44**, 116 (1933).
23. B. T. M. Willis, H. P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. **B67**, 290 (1954).
24. D. S. Rodbell, Proc. Inter. Conf. of Very High Pressure Res., Lake George, N.Y., 1960.
25. T. Kamigaichi, K. Masumoto, T. Hihara, J. Sci. Hiroshima Univ. **A2**, 29, 53 (1965).
26. Н. П. Гражданкина, Ю. С. Берсенев, ЖЭТФ **51**, 1052 (1966).
27. D. S. Rodbell (частное сообщение).
28. R. W. De Blois, D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. **34**, 1101 (1963).
29. A. J. P. Meyer, P. Taglang, J. phys. et radium **14**, 82 (1953).
30. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ **33**, 1524 (1957).
31. Н. П. Гражданкина, Д. И. Гурфель, ЖЭТФ **35**, 907 (1958).
32. Н. П. Гражданкина, Ю. С. Берсенев, ЖЭТФ (1968).
33. Н. П. Гражданкина, Л. Г. Гайдуков, К. П. Родионов, ЖЭТФ **40**, 434 (1961).
34. Н. П. Гражданкина, Изв. АН СССР, сер. физ. **30**, 990 (1966).
35. J. S. Smart, Phys. Rev. **90**, 55 (1953).
36. L. Neel, Compt. Rend. **242**, 1824 (1956).
37. G. W. Pratt, Phys. Rev. **108**, 1233 (1957).
38. S. H. Liu, D. Behrendt, S. Legyoldt, Phys. Rev. **116**, 1464 (1959).
39. H. S. Jarrett, Phys. Rev. **A134**, 942 (1964).
40. W. A. Doerner, R. B. Flippen, Phys. Rev. **137**, A927 (1965).
41. W. H. Cloud, H. S. Jarrett, Phys. Rev. **120**, 1969 (1960).
42. A. E. Austin, E. Adelson, W. H. Cloud, Phys. Rev. **131**, 1511 (1963).
43. T. J. Swoboda, W. H. Cloud, T. A. Bither, M. S. Sadler, H. S. Jarrett, Phys. Rev. Lett. **4**, 509 (1960).
44. F. J. Darnell, W. H. Cloud, H. S. Jarrett, Phys. Rev. **130**, 647 (1963).
45. P. E. Bierstedt, F. J. Darnell, W. H. Cloud, R. B. Flippen, H. S. Jarret, Phys. Rev. Lett. **8**, 15 (1962).
46. P. E. Bierstedt, Phys. Rev. **132**, 669 (1963).
47. H. S. Jarrett, P. E. Bierstedt, F. J. Darnell, M. Sparks, J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 87 (1961).
48. H. S. Jarrett, W. H. Cloud, F. J. Darnell, P. E. Bierstedt, T. A. Bither, P. H. Walter, T. J. Swoboda, J. Phys. Soc. Japan **17**, B1 (1962); Proc. Inter. Conf. of Magnetism and Crystallography, 1961.
49. W. H. Cloud, T. A. Bither, T. J. Swoboda, J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 55 (1961).
50. R. B. Flippen, F. J. Darnell, J. Appl. Phys. **34**, 1094 (1963).
51. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ **47**, 2027 (1964).
52. R. B. Flippen, J. Appl. Phys. **34**, 2026 (1963).
53. M. Fallot, Compt. Rend. **205**, 558 (1937).
54. M. Fallot, Ann. de Phys. **10**, 231 (1938).
55. M. Fallot, R. Hocart, Rev. Sci. **8**, 498 (1938).
56. F. de Bergevin, L. Muldawer, Compt. Rend. **252**, 1347 (1962).

57. F. Bertaut, F. de Bergevin, G. Roult, Compt. Rend. **256**, 1698 (1963).
58. F. Bertaut, A. Delapalm, F. Forrat, G. Roult, F. de Bergevin, R. Pauthenet, J. Appl. Phys. Suppl. **33**, 1123 (1962).
59. G. Shirane, C. Cheen, P. Flinn, J. Appl. Phys. **34**, 1044 (1963).
60. L. Muldawer, F. de Bergevin, J. Chem. Phys. **35**, 1904 (1961).
61. E. M. Hofer, P. Cucka, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 1552 (1966).
62. J. S. Kouvel, J. Appl. Phys. **37**, 625 (1966).
63. R. B. Flippen, F. J. Darnell, J. Appl. Phys. **34**, 1094 (1963).
64. D. Bloch, Ann. de Phys. **1**, 93 (1966).
65. Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ФТТ **9**, 139 (1967).
66. А. И. Захаров, А. М. Кадомцева, Р. З. Левитин, Е. Г. Понятовский, ЖЭТФ **46**, 2001 (1964).
67. J. P. Bouchaud, R. Fruchart, Compt. Rend. **261**, 458 (1965).
68. J. P. Bouchaud, R. Fruchart, R. Pauthenet, M. Guillot, H. Bartholin, F. Chaisse, J. Appl. Phys. **37**, 971 (1966).
69. M. Guillot, R. Pauthenet, Compt. Rend. **263**, B-527 (1966).
70. K. Yosida, H. Miwa, J. Appl. Phys. **32**, 85 (1961).
71. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **47**, 336 (1964).
72. Б. В. Карпенко, А. А. Бердышев, ФТТ **5**, 3397 (1963).
73. M. Blum, Phys. Rev. **141**, 517 (1966).
74. Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, ФТТ **9**, 3070 (1967).
75. R. Mitsudo, K. Motizuki, T. Nagamiya, J. Phys. Soc. Japan **20**, 710 (1965).
76. D. Penn, M. Cohen, Phys. Rev. **155**, 468 (1967).
77. A. Arrott, S. A. Werner, H. Kendrick, Phys. Rev. Lett. **14**, 1022 (1965).
78. D. S. Rodbell, I. S. Jacobs, J. Owen, E. A. Harris, Phys. Rev. Lett. **11**, 10 (1963).
79. К. П. Белов, М. А. Белянчикова, Р. З. Левитин, С. А. Никитин, Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, М., «Наука», 1965.
80. P. W. Anderson, Solid State Phys. **14**, 99 (1966).
81. E. A. Harris, J. Owen, Phys. Rev. Lett. **11**, 9 (1963).
82. Nai Li Huang, R. Orbach, Phys. Rev. Lett. **12**, 275 (1964).
83. B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox, C. E. Olsen, Phys. Rev. **140**, A1448 (1965).
84. O. G. Brand, C. T. Walker, Phys. Rev. Lett. **18**, 11 (1967).
85. А. М. Бурханов, Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, ФТТ **9**, 748 (1967).
86. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ **52**, 397 (1967).
87. Я. И. Френкель, Zs. Phys. **49**, 31 (1928).
88. J. Friedel, G. Leman, S. Olszewski, J. Appl. Phys. **32**, 325 (1961).
89. E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. **A154**, 656 (1936); Proc. Roy. Soc. **A165**, 372 (1938).
90. M. Shimizu, Proc. Phys. Soc. **84**, 397 (1964).
91. M. Shimizu, Proc. Phys. Soc. **86**, 147 (1965).
92. И. Г. Факидов, Н. П. Гражданкина, В. Н. Новогрудский, Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, 1509 (1956).
93. С. Д. Марголин, И. Г. Факидов, ФММ **7**, 157 (1957).
94. R. Fontaine, R. Pauthenet, Compt. Rend. **254**, 650 (1962).
95. Э. А. Завадский, И. Г. Факидов, ЖЭТФ **51**, 1317 (1966).
96. R. W. De Blois, D. S. Rodbell, J. Appl. Phys. **44**, 1101 (1961).
97. Р. А. Восканян, Р. З. Левитин, В. А. Шуров, ЖЭТФ **53**, 459 (1967).
98. F. Heusler, Z. angew. Chem. **1**, 260 (1904).
99. L. F. Bates, Phil. Mag. **8**, 714 (1929).
100. A. J. Heeger, O. Becman, A. M. Portis, Phys. Rev. **123**, 1652 (1961).
101. A. Okazaki, Y. Suemune, J. Phys. Soc. Japan **16**, 671 (1961).
102. M. Yuzuri, J. Phys. Soc. Japan. **15**, 2007 (1960).
103. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1901 (1960).
104. F. O. Wollan, W. C. Kochler, M. K. Wilkinson, Phys. Rev. **110**, 638 (1958).
105. W. C. Kochler, J. Phys. et radium **20**, 180 (1959).
106. P. L. Richards, J. Appl. Phys. **34**, 1237 (1963).
107. M. Trombe, J. de phys. **12**, 170 (1951).
108. E. E. Huber, D. H. Ridglay, J. Appl. Phys. **34**, 1099 (1963).
109. T. Kaneko, S. Abe, J. Phys. Soc. Japan **21**, 451 (1966).
110. H. Haraldsen, A. Neuber, Zs. anorg. allg. Chem. **234**, 337 (1937).
111. Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 1116 (1957).

112. K. Dwicht, R. W. Germann, N. Menyuk, A. Wold, J. Appl. Phys. Suppl. **33**, 1341 (1962).
113. T. Kamigaichi, T. Okamoto, N. Iwata, E. Tatsumoto, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2730 (1966).
114. J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, Phys. Rev. **123**, 124 (1961).
115. S. J. Pikart, R. Nathans, G. Shirane, Phys. Rev. **121**, 707 (1961).
116. R. R. Heikes, T. R. Cuire, J. Happel, Phys. Rev. **121**, 703 (1961).
117. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding, Phys. Rev. **109**, 1544 (1959).
118. M. K. Wilkinson, W. C. Kochler, E. O. Wollan, J. Cable, J. Appl. Phys. **32**, 485 (1961).
119. E. Kren, G. Kadar, L. Pal, J. Solyon, P. Szabo, Phys. Rev. Lett. **20**, 331 (1966).
120. T. Shinjo, K. Kosuge, S. Kachi, H. Takaki, M. Shiga, Y. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan **21**, 193 (1966).
121. M. Foex, M. P. Lebeau, Compt. Rend. **223**, 1126 (1946).
122. M. Foex, J. Loriers, Compt. Rend. **226**, 901 (1948).
123. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **32**, 1545 (1957).
124. J. T. Sparks, T. Komoto, J. Appl. Phys. **34**, 1191 (1963), Intern Congress on Magnetism, USA, Boston (1967).
125. J. B. Goodenough, J. A. Kafalas, Phys. Rev. **157**, 389 (1967).