

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ферримагнетики со "слабой" магнитной подрешеткой

К.П. Белов

Проанализированы и обобщены результаты измерений аномалий в температурном ходе спонтанной намагниченности (кривых типа N , M и P по Неелю) в различных ферримагнетиках. На основе представления о "слабой" магнитной подрешетке дано объяснение возникновению этих аномалий, а также проявлению "низкотемпературной точки" T_B и парапроцесса антиферромагнитного типа в данных магнетиках. Последний приводит к аномалиям знаков магнитокалорического эффекта, магнитострикции парапроцесса и "первой" компоненты изотропного магнитосопротивления. Выдвинуто предположение о том, что в магнетите (Fe_3O_4) роль "слабой" подрешетки выполняет спин-упорядоченная подсистема перескоковых электронов ("магнитоэлектронная" подрешетка), а возникающая в ней точка T_B есть не что иное, как точка низкотемпературного превращения T_t (100–120 К).

PACS numbers: 63.90.+t, 75.25.+z, 75.40.-s, 75.50.Gg

Содержание

1. Введение (669).
2. "Слабая" подрешетка в ферримагнетиках с точкой магнитной компенсации (670).
3. Низкотемпературный парапроцесс и "низкотемпературная" точка T_B "слабой" подрешетки (672).
4. "Слабая" подрешетка в ферримагнетиках с аномальным температурным ходом спонтанной намагниченности (кривые типа M и P по Неелю) (676).
5. "Слабая" подрешетка в магнетите. К проблеме низкотемпературного превращения ($T_t = 100\text{--}120$ К) (679).
6. Заключение (680).

Список литературы (681).

1. Введение

Начало теоретическому исследованию ферримагнетиков на примере ферритов-шпинелей положил Неель в своей основополагающей статье 1948 г. [1]. В этой же статье им был введен термин "ферримагнетизм" для веществ, обладающих нескомпенсированным антиферромагнетизмом.

Ферримагнетики составляют большую группу магнетиков, многие из которых имеют технические применения. К ним помимо ферритов-шпинелей принадлежат ферриты-гранаты, гексаферриты, соединения редкоземельных элементов с железом и некоторые другие.

Одним из главных выводов теории Нееля является то, что по характеру температурной зависимости спонтан-

ной намагниченности $I_s(T)$ ферримагнетики можно разделить на две группы.

В первой из них ферримагнетики имеют зависимости $I_s(T)$ такие же, как и обычные ферромагнетики (кривые $I_s(T)$ типа Q по Неелю), т.е. носящие "вейсовский" характер.

Ко второй группе относятся ферримагнетики, имеющие аномальные зависимости $I_s(T)$, а именно, обладающие точкой магнитной компенсации Θ_c (кривая типа N), а также те, у которых в области низких температур при росте T вместо уменьшения I_s наблюдается аномальное возрастание (кривые типа M и P).

В работах автора [2, 3], относящихся к началу шестидесятых годов, на основе анализа температурной зависимости спонтанной намагниченности феррита-граната гадолиния ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) было выдвинуто предположение о том, что за появление в этом феррите точки Θ_c ответственна "слабоупорядоченная" гадолиниевая подрешетка (т.е. находящаяся в слабом обменном поле), которая позднее [4] стала именоваться "слабой". Как показали дальнейшие исследования, эта подрешетка позволяет объяснить не только образование точки Θ_c , но также появление в $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ так называемой "низкотемпературной" точки T_B ¹ и низкотемпературного парапроцесса ферро- и антиферромагнитного типа и сопутствующих ему эффектов.

В настоящей работе, носящей обзорный и обобщающий характер, ставится задача распространить представление о "слабой" подрешетке на другие ферримагнетики, обладающие аномальными зависимостями $I_s(T)$ (кривыми типа N , M , P по Неелю), с целью объяснения возникающих в них магнитных, магнитострикционных, тепловых, электрических и других аномалий.

К.П. Белов. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119899 Москва, Воробьевы горы, Россия
Тел. (095) 939-30-39, 939-20-03

Статья поступила 30 октября 1995 г.

¹ В ранних публикациях автора эта точка была обозначена как T_n с индексом "н" (низкая). В данной работе обозначение T_n заменено на T_B .

2. "Слабая" подрешетка в ферритмагнетиках с точкой магнитной компенсации

В таблице 1 приведены известные к настоящему времени ферритмагнетики, имеющие точки Θ_c . К ним принадлежат ферриты-гранаты тяжелых редкоземельных металлов, некоторые интерметаллиды, редкоземельный металл-железо (кобальт), разбавленные катионами Li, Cr, V, Al ферриты-шпинели и интерметаллид Mn_5Ge_2 .

Таблица 1. Ферритмагнетики, имеющие точку магнитной компенсации Θ_c и "низкотемпературную" точку T_B

Ферритмагнетик	Θ_c , К	Литература	T_B , К	Литература	T_C , К*
$Gd_3Fe_5O_{12}$	295	[5]	70–100	[5–7]	556
$Tb_3Fe_5O_{12}$	250	[5]	58	[7]	553
$Dy_3Fe_5O_{12}$	220	[5]	42	[7]	552
$Ho_3Fe_5O_{12}$	130	[5]	32	[7]	548
$Er_3Fe_5O_{12}$	85	[5]	20	[7]	547
$GdFe_3$	615	[8]	—	—	725
$TbFe_3$	595	[8]	—	—	655
$DyFe_3$	545	[8]	—	—	605
$HoFe_3$	395	[8]	170	[9]	570
$ErFe_3$	250	[8]	—	—	555
$HoFe_2$	240	[8]	—	—	594
$ErFe_2$	210	[10]	—	—	576
$DyCo_{5,2}$	140	[11, 12]	—	—	~1000
$TbCo_{5,1}$	130	[11]	—	—	~1000
$(Gd_{15}Co_{85})_{0,86}Mo_{0,14}$	220	[13]	—	—	400
$Li_{0,5}Fe_{0,9}Cr_{1,6}O_4$	283	[14]	—	—	440
$Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$	320	[15]	102	[15]	500
$NiFe_{1,33}V_{0,67}O_4$	300	[16]	—	—	670
$NiFe_{1,1}Cr_{0,9}O_4$	395	[16]	—	—	600
Mn_5Ge_2	400	[18]	113	[17]	670

* Для большинства веществ, представленных в таблице, значения температур определены методом Белова–Горяги–Аррота, который дает более точные значения точки Кюри T_C , чем способ проведения касательных к наиболее крутой части кривой $I_s(T)$.

Из общих соображений ясно, что для возникновения аномальной кривой температурной зависимости спонтанной намагниченности $I_s(T)$ и, в частности, с точкой Θ_c необходимо, чтобы кривые $I_s(T)$ подрешеток ферритмагнетика существенно отличались друг от друга.

В работах [2, 3] были проанализированы путем сопоставления кривые $I_s(T)$ феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$, имеющего точку Θ_c , и феррита $Y_3Fe_5O_{12}$, обладающего "вейсовской" кривой $I_s(T)$. Поскольку катион Y^{3+} является немагнитным, можно положить, что кривая $I_s(T)$ феррита $Y_3Fe_5O_{12}$ есть температурная зависимость спонтанной намагниченности "объединенной" ad -подрешетки феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$. Такая "замена" ad -подрешеток обосновывается тем, что оба эти феррита имеют практически одинаковые температуры Кюри (для $Gd_3Fe_5O_{12}$ $T_C = 556$ К, для $Y_3Fe_5O_{12}$ $T_C = 551$ К) и, следовательно, они имеют одинаковые обменные параметры междоузельных обменных ad -взаимодействий. Кроме того, кристаллографические исследования показали, что геометрическое расположение катионов Fe^{3+} в редкоземельных ферритах-гранатах почти такое же, как у феррита $Y_3Fe_5O_{12}$.

Наша задача будет состоять в том, чтобы по экспериментальным кривым $I_s(T)$, полученным для ферритов $Gd_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_5O_{12}$, найти температурную зависимость I_s для гадолиниевой подрешетки (c -подрешетки).

Это можно сделать, принимая во внимание следующее. Между c - и ad -подрешетками имеет место отрицательное обменное взаимодействие, и, следовательно, между соответствующими намагниченностями существует соотношение

$$I_{s,c} - I_{s,ad} = I_s^{\text{result}}$$

Подставляя в это соотношение вместо $I_{s,ad}$ значение I_s для $Y_3Fe_5O_{12}$ и вместо I_s^{result} значение I_s для экспериментальной кривой $Gd_3Fe_5O_{12}$, для гадолиниевой подрешетки находим

$$I_{s,Gd} = I_{s,Y_3Fe_5O_{12}} + I_{s,Gd_3Fe_5O_{12}}$$

На рисунке 1 кривые 1 и 2 представляют экспериментальные температурные зависимости удельной спонтанной намагниченности ферритов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Gd_3Fe_5O_{12}$. (Так как при переходе через Θ_c намагниченность σ_s феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$ меняет знак, то соответствующие значения σ_s отложены в отрицательном квадранте.) Для получения кривой $\sigma_s^{\text{Gd}}(T)$ гадолиниевой подрешетки необходимо на рис. 1 ординаты кривой 1 сложить с ординатами кривой 2. В результате такого графического сложения получим штриховую кривую 3, которая и представляет собой зависимость $\sigma_s^{\text{Gd}}(T)$. Видно, что спонтанная намагниченность гадолиниевой подрешетки, начиная с самых низких температур, имеет экспоненциально убывающий температурный ход. Эта зависимость резко отличается от той, которую имеет ad -подрешетка ("сильная" подрешетка). Она больше напоминает ту, которая свойственна обычным парамагнетикам (подчиняющимся закону Кюри–Вейса), но тем не менее отличается от последней (об этом см. ниже).

Из рисунка 1 следует, что точка Θ_c возникает при температуре, соответствующей пересечению кривых 1 и 3, т.е. для возникновения Θ_c необходимо, чтобы в ферритмагнетике одна из подрешеток была "слабой", при этом с намагниченностью при низкой температуре большей, чем намагниченность "сильной" подрешетки.

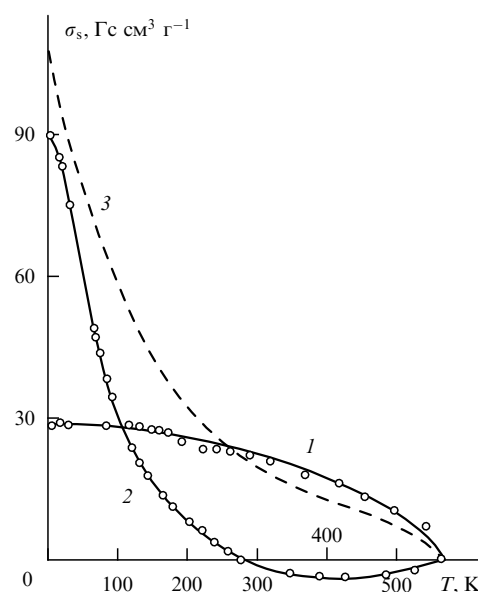


Рис. 1. Кривые температурной зависимости удельной спонтанной намагниченности: 1 — феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$, 2 — $Gd_3Fe_5O_{12}$, 3 — "слабой" подрешетки (гадолиниевой).

Очевидно, аналогичным способом может быть выделена "слабая" подрешетка в интерметаллидах HoFe_3 , ErFe_2 и др., а именно, путем графического сложения экспериментальных кривых $I_s(T)$ (или $\sigma_s(T)$) для этих веществ и соответствующих кривых для YFe_3 и YFe_2 .

Сложнее обстоит дело для "разбавленных" ферритов-шпинелей (см. табл. 1), так как для них указанную процедуру графического сложения подрешеточных кривых $I_s(T)$ осуществить нельзя. Дело в том, что в ферритах-шпинелях катионы Fe^{3+} могут входить в обе B - и A -подрешетки и поэтому в большинстве случаев нельзя в "чистом" виде выделить железную ("сильную") подрешетку, как это имело место в случае $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Однако косвенные свидетельства о существовании "слабой" подрешетки в данных ферритах можно получить из вида кривых температурной зависимости намагниченности при температурах ниже Θ_c . На рисунке 2 представлена кривая намагниченности $\sigma(T)$, снятая в магнитном поле насыщения H_s для феррита-шпинели $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$ [16], обладающего точкой Θ_c . Видно, что в области температур $T < \Theta_c$ кривая $\sigma(T)$ имеет "быстро спадающий" ход, близкий к тому, который наблюдается в $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в соответствующей области температур.

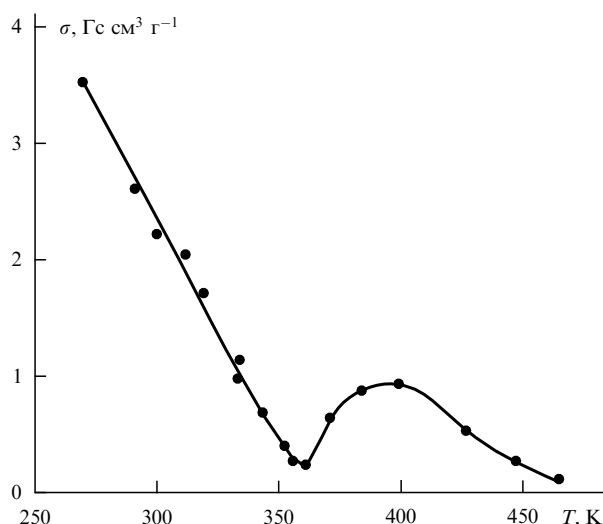
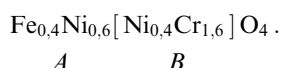


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности σ (при насыщении намагничивания) феррита-шпинели $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$.

В разбавленных ферритах-шпинелях "слабой" подрешеткой, как правило, является октаэдрическая подрешетка (B -подрешетка), а "сильной" — тетраэдрическая (A -подрешетка). Согласно [19] катионное распределение, например феррита $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$, обладающего точкой Θ_c , следующее:



Учитывая электронные конфигурации катионов, входящих в B - и A -позиции этого феррита, $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$, $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ и $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$, можно оценить намагниченности подрешеток (катион Fe^{3+} не имеет орбитального момента, а у катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} последний заморожен кристаллическим полем). Спинный магнитный момент при нулевой температуре для B -подрешетки равен $5,6\mu_B$, а для A -

подрешетки — $3,2\mu_B$. В то же время обменное взаимодействие в B -подрешетке катионов Ni^{2+} и Cr^{3+} гораздо меньше, чем катионов Fe^{3+} и Ni^{2+} в подрешетке A (большое обменное взаимодействие всегда связано с присутствием большого числа катионов Fe^{3+}). Таким образом, мы имеем здесь ситуацию, похожую на ту, которая существует в $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, и, следовательно, за счет присутствия в указанном феррите-шпинели "слабой" B -подрешетки возникает точка Θ_c .

В работах [1, 20] для объяснения возникновения в ферритах-шпинелях точки Θ_c делается предположение о том, что обе подрешетки феррита имеют кривые $I_s(T)$, близкие по виду к "вейсовским" (т.е. обе подрешетки "сильные"). Однако в этом случае, как показывает описанная выше процедура сложения кривых $I_s(T)$, точка Θ_c должна располагаться вблизи точки Кюри T_c , и с помощью этого предположения невозможно объяснить возникновение точек Θ_c в редкоземельных ферритах-гранатах, в которых последние располагаются на большом удалении от T_c . Кроме того, с помощью данного предположения невозможно объяснить существование сильного низкотемпературного парапроцесса (см. об этом далее), который характерен для ферриманетиков с точкой Θ_c .

В чем причина существования "слабой" магнитной подрешетки в рассматриваемых ферриманетиках? Для ответа на этот вопрос необходимо проанализировать обменные взаимодействия в данных магнетиках. Эта задача была решена на примере феррита-граната гадолиния как стехиометрического, так и замещенного немагнитными катионами. Величины междоузельных и внутримолекулярных обменных взаимодействий для этих последних определены различными методами, однако наиболее часто для этих целей применялся метод молекулярного поля.

В таблице 2 приведены значения обменных интегралов для ферритов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, определенные [21–23] методом молекулярного поля.

Таблица 2. Значения интегралов обменного взаимодействия J_{ad} , J_{dd} и J_{aa} (в кельвинах) для ферритов-гранатов $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Феррит	J_{ad}	J_{dd}	J_{aa}	Литература
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	–35,8	–15,0	–8,2	[21]
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	–34,8	–14,8	–8,3	[22]
	–36,3	–14,8	–8,8	[23]

Из таблицы видно, что значения J_{ad} , J_{dd} и J_{aa} в этих ферритах существенно не различаются, что подтверждает сказанное выше относительно этих взаимодействий.

В таблице 3 приведены значения интегралов J_{cc} , J_{dc} и J_{ac} для $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, найденные методом молекулярного поля, а также другими методами.

Из этой таблицы следует, что величины J_{cc} и J_{ac} крайне малы и, очевидно, их роль в магнитном упорядо-

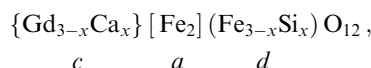
Таблица 3. Значения интегралов обменного взаимодействия J_{dc} , J_{ac} и J_{cc} (в кельвинах) для $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученные различными методами

Метод	J_{dc}	J_{ac}	J_{cc}	Литература
Метод молекулярного поля	–3,7	–0,44	0	[23]
Метод молекулярного поля	–4,8	–0,32	–0,22	[24]
Метод ЯМР	–4,1	0	–0,043	[25]
По эффекту Мёссбауэра	—	—	–0,13	[26]

чении катионов Gd^{3+} в c -подрешетке пренебрежимо мала.

Другая ситуация имеет место для взаимодействия d - и c -подрешеток. Хотя величина J_{dc} также мала по сравнению с J_{ad} (это взаимодействие создает в $Gd_3Fe_5O_{12}$ точку Кюри $T_C = 556$ К, см. табл. 1), тем не менее величина J_{dc} составляет приблизительно 12 % от J_{ad} . В работе [27] при использовании метода молекулярного поля вычислено эффективное обменное поле H_{ex} , создаваемое подрешетками железа (очевидно, в основном катионами Fe^{3+} d -подрешетки); оно составляет $\sim 3 \times 10^5$ Э. Эта величина близка к той, которая была определена из измерений магнитокалорического эффекта [28] в $Gd_3Fe_5O_{12}$ ($H_{ex} = 2,58 \times 10^5$ Э). Поскольку H_{ex} на порядок меньше поля H_{ex} , создаваемого J_{ad} -взаимодействиями ($H_{ex} \sim 10^6$ Э), это оправдывает введение термина "слабая" для Gd -подрешетки.

Для лучшего понимания проблемы, связанной со "слабой" подрешеткой, обратимся к результатам исследования замещенной системы немагнитными катионами феррита-граната гадолиния. В работе [21] были изучены магнитные свойства системы



где $x = 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2$. Поскольку a -подрешетка слабо взаимодействует с c -подрешеткой, основное внимание было обращено на изучение влияния d -подрешетки на величину H_{ex} . Для вычисления H_{ex} была использована формула для намагниченности c -подрешетки, вытекающая из теории молекулярного поля [27]:

$$I_c = I_{0c} B_s \frac{\mu_B \cdot 2SH_{ex}}{kT},$$

где I_c — намагниченность c -подрешетки, которая создается обменным полем d -подрешетки, B_s — функция Бриллюэна, S — спин катиона Gd^{3+} .

На рисунке 3 представлены зависимости $H_{ex}(T)$, вычисленные с помощью этой формулы [21] для различных составов замещенных ферритов-гранатов гадолиния. Видно, что величина H_{ex} довольно сильно уменьшается с увеличением концентрации немагнитных катионов, что, очевидно, связано с обрывом обменных связей $Gd^{3+}-Fe^{3+}$. Слабая зависимость H_{ex} от температуры связана с тем, что I_s подрешетки d имеет "вейсовский" характер (вдали от T_C).

С помощью указанной формулы были также найдены температурные зависимости спонтанной намагниченности $M_{s,c}$ (рис. 4) "слабой" подрешетки (c -подрешетки).

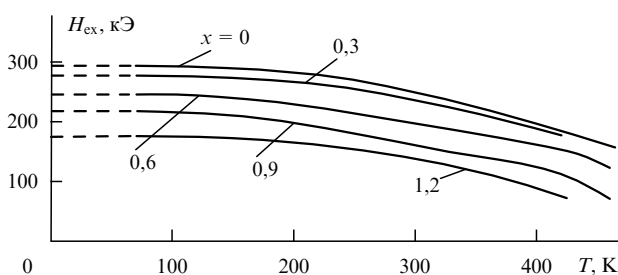


Рис. 3. Температурные зависимости H_{ex} для системы ферритов-гранатов $Cd_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Si_xO_{12}$.

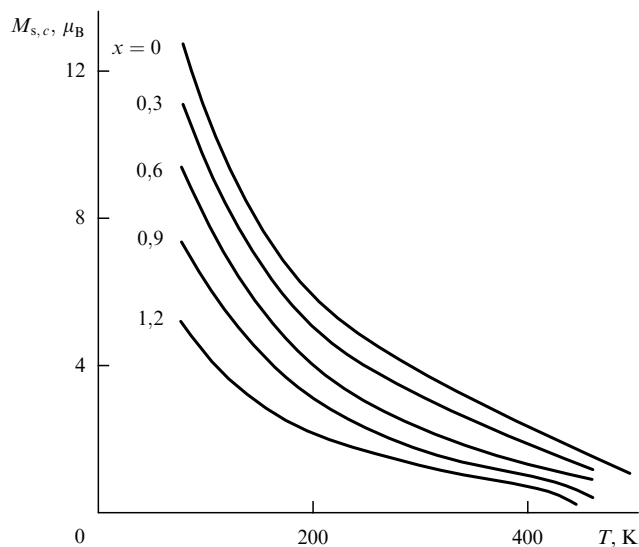


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности гадолиниевой подрешетки (по оси ординат отложены магнитные моменты $M_{s,c}$ в μ_B на формульную единицу феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$).

Видно, что по мере увеличения x крутизна экспоненциально спадающей кривой $M_{s,c}(T)$ уменьшается; это означает, что "слабая" c -подрешетка постепенно "переходит" в парамагнитное состояние вследствие уменьшения H_{ex} . Таким образом, парамагнитная подрешетка отличается от "слабой" подрешетки тем, что на катионы последней действует значительное по величине поле H_{ex} , т.е. она обладает как бы "обменно-усиленным" парамагнетизмом.

3. Низкотемпературный парапроцесс и "низкотемпературная" точка T_B "слабой" подрешетки

Парапроцесс отличается от парамагнитного намагничивания тем, что благодаря наличию в веществе сильной обменной корреляции спинов наложение внешнего магнитного поля H вызывает больший прирост намагниченности, чем в парамагнетиках. В обычных ферромагнетиках при низких температурах парапроцесс выражен слабо, так как мало число дезориентированных тепловым движением спинов и очень сильно в области точки Кюри, где число дезориентированных тепловым движением спинов велико. В этой области прирост намагниченности вследствие парапроцесса велик еще потому, что под влиянием поля H могут ориентироваться не отдельные спины, а группы спинов, "скоррелированные" обменным взаимодействием. Из сказанного следует, что парапроцесс можно определить как "обменно-усиленный" парамагнетизм.

В ферромагнетиках, обладающих "вейсовскими" температурными зависимостями $I_s(T)$ (кривые типа Q по Неелю), парапроцесс протекает так же, как в обычных ферромагнетиках при условии, что в них отсутствует неколлинеарная магнитная структура, возникновение которой обусловлено конкуренцией подрешеточных обменных взаимодействий. При наличии таковой в ферромагнетике возникает сильный парапроцесс вследствие "разрушения" полем H этой структуры. Однако в ферромагнетиках, обладающих "слабой" подрешеткой,

нет условий для возникновения магнитной неколлинеарной структуры, так как нет конкурирующих подрешеточных обменных взаимодействий. В них существует "одностороннее" действие поля H_{ex} "сильной" подрешетки на магнитные катионы "слабой" подрешетки.

Подчеркнем, что в самом начале исследования низкотемпературного парапроцесса в "слабой" подрешетке феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$ был обнаружен [6] максимум восприимчивости парапроцесса χ_p при $T_B \sim 100$ К. В работах [2, 3, 27] возникновение максимума на кривой $\chi_p(T)$ было объяснено тем, что при указанной температуре T_B вследствие влияния теплового движения происходит частичное, но резкое изменение магнитного порядка в "слабой" подрешетке, и в этих работах T_B была названа "низкотемпературной" точкой "слабой" подрешетки. Указанное изменение магнитного порядка в этой подрешетке вызывает слабый излом кривой $I_s(T)$ феррита-граната в области T_B .

Как было упомянуто выше, обменный интеграл J_{cd} приблизительно на 12 % меньше J_{ad} , и, следовательно, для феррита $Gd_3Fe_5O_{12}$, который имеет точку Кюри $T_C = 556$ К, величина T_B должна быть приблизительно равна 67 К. В экспериментах [6] эта величина получилась несколько завышенной. В дальнейшем [7] на основе измерений магнитострикции парапроцесса $\partial\lambda_p/\partial H$ и восприимчивости парапроцесса χ_p для $Gd_3Fe_5O_{12}$ была получена величина $T_B = 70$ К, согласующаяся с вышеуказанной оценкой. В работе [7] были также измерены величины T_B для других ферритов-гранатов тяжелых редкоземельных металлов (см. табл. 1). На рисунке 5 в качестве примера приведены кривые температурных зависимостей $\partial\lambda_p/\partial H$ и χ_p для феррита $Ho_3Fe_5O_{12}$; для этого феррита авторы [7] получили оценку $T_B = 32$ К.

Проблема возникновения в "слабой" подрешетке ферритов-гранатов редкоземельных металлов точек T_B была рассмотрена теоретически с использованием метода молекулярного поля [27]. Расчеты проводились в пренебрежении обменным интегралом J_{cc} , а также обратным действием редкоземельных катионов на d -подрешетку, т.е. предполагалось, что как бы существует только одностороннее действие катионов Fe^{3+} на R^{3+} . Отсюда вытекает, что обменная энергия, а следовательно, и магнитострикция парапроцесса в рассматриваемом случае пропорциональны первой степени намагниченности.

Полученная в [7] кривая $\lambda_p(\sigma)$ (σ — удельная намагниченность) подтверждает сказанное (рис. 6). Укажем, что в работе [30] для $Gd_3Fe_5O_{12}$ была обнаружена также линейная зависимость магнитокалорического эффекта от σ . Таким образом, в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой "четность" указанных эффектов нарушается.

В работе [27] для T_B была получена формула

$$T_B \propto \frac{\mu_B g_S S H_{ex}}{k},$$

где S — значение спина редкоземельного катиона. Так как величины H_{ex} у всех редкоземельных ферритов-гранатов приблизительно равны (ad -подрешетки одинаковые), то величина T_B определяется лишь спином редкоземельного катиона. На рисунке 7 приведена зависимость величины T_B от S , рассчитанная по приведенной выше формуле (с некоторой численной константой) и

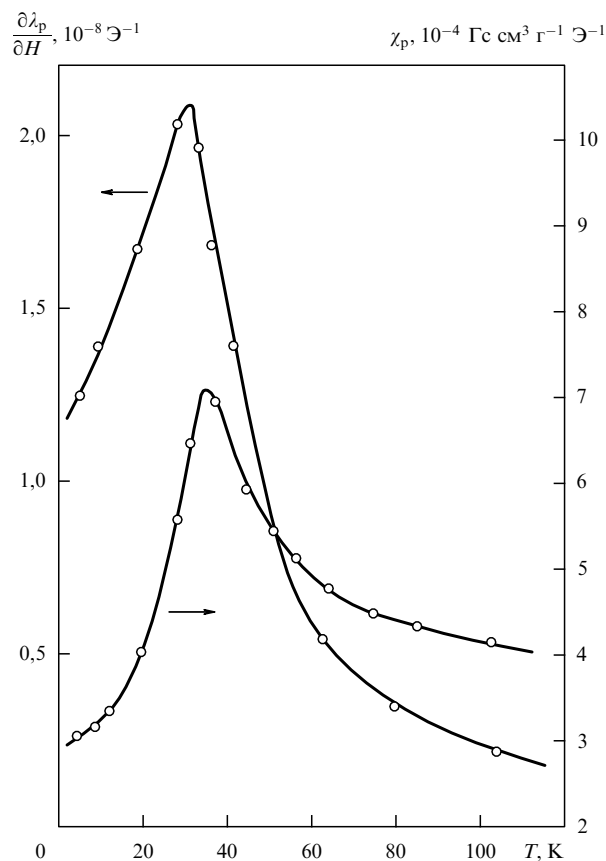


Рис. 5. Температурные зависимости восприимчивости и магнитострикции парапроцесса для $Ho_3Fe_5O_{12}$ при $H = 23$ кЭ.

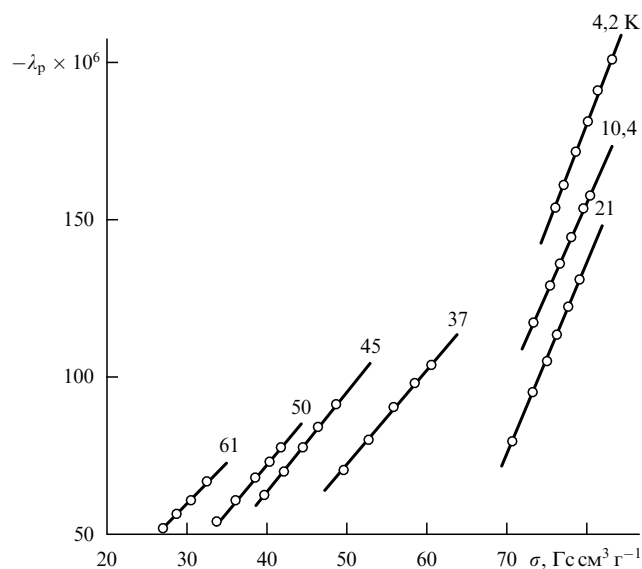


Рис. 6. Зависимости магнитострикции парапроцесса λ_p от намагниченности для $Ho_3Fe_5O_{12}$.

определенная экспериментально [7] по положению максимумов $\partial\lambda_p/\partial H$ и χ_p . Видно, что теоретически вычисленные значения согласуются с измеренными.

В работе [16] низкотемпературная точка T_B была обнаружена в феррите $Li_{0.5}Fe_{1.25}Cr_{1.25}O_4$, обладающем точкой Θ_c . На рисунке 8 видно, что $T_B \sim 102$ К.

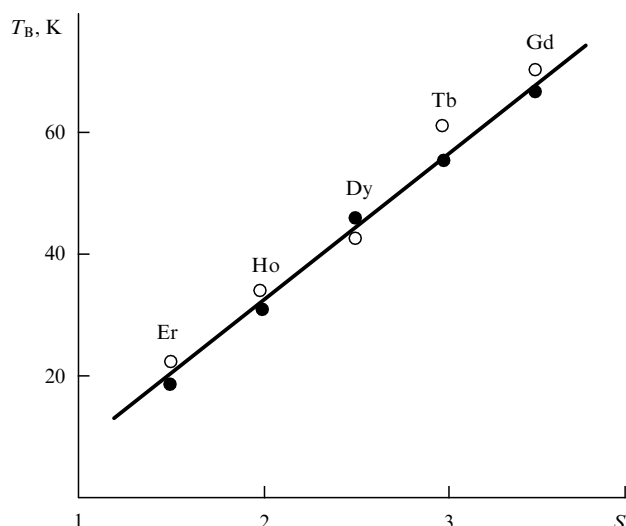


Рис. 7. Зависимость T_B ферритов-гранатов от величины спина редкоземельного иона: $\circ$ — теория, $\bullet$ — эксперимент.

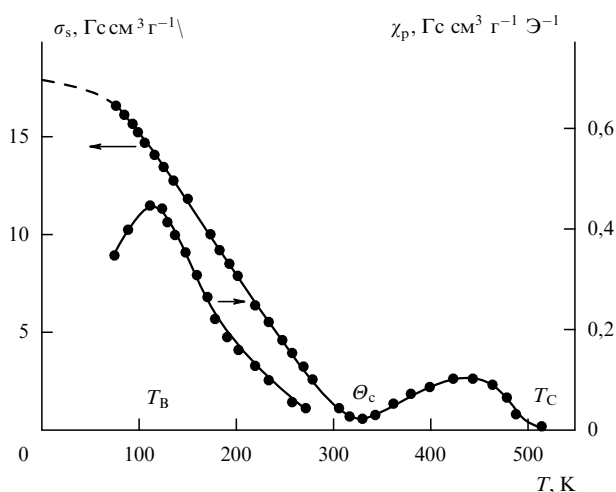


Рис. 8. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса для феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$ в области точки T_B .

В экспериментах [9] установлено, что в интерметаллиде HoFe_3 низкотемпературный максимум восприимчивости парапроцесса возникает при более высокой температуре ($T_B \sim 170$ К, см. рис. 9), чем в редкоземельных ферритах-гранатах и упомянутом феррите-шпинели. Это связано с тем, что в интерметаллидах редкоземельный металл-железо обменное взаимодействие $R\text{--Fe}$ имеет большую величину, чем в ферритах-гранатах и ферритах-шпинелях, и обменное поле, создаваемое подрешеткой железа, "индуцирует" более высокую точку T_B .

Существование точки T_B в слабой подрешетке в ферримагнетиках было предсказано в 1961 г. [2, 3] автором настоящей работы и в дальнейшем обнаружено в ряде ферримагнетиков (см. табл. 1). Отсутствие данных по T_B для большинства интерметаллидов РЗ-железо (кобальт) и замещенных ферритов, очевидно, следует объяснить тем, что не было проведено соответствующих измерений.

В работах [2, 3] были высказаны соображения о том, что T_B нельзя отождествлять с обычной точкой Кюри T_C . Возникновение T_B не обусловлено "внутренним" обменным взаимодействием в "слабой" подрешетке (в случае

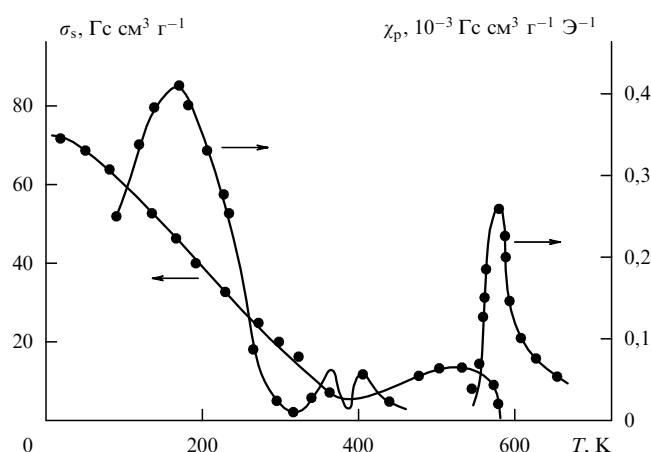


Рис. 9. Температурные зависимости σ_s и χ_p для интерметаллида HoFe_3 в областях точек T_B и T_C .

ферритов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ — обменным интегралом J_{ce}), а определяется междоузельным обменным взаимодействием (обменным взаимодействием J_{dc}). Переход в точке T_B как бы "наведен" обменным полем H_{ex} соседней "сильной" подрешетки.

Различие между T_B и T_C состоит в том, что при переходе в точке T_B спонтанная намагниченность I_s в "слабой" подрешетке не исчезает, как это происходит в T_C , а остается конечной, испытывая только резкое изменение. Особенность явлений, происходящих в области T_B , как мы видели выше, состоит в том, что, например, магнитострикция парапроцесса $\partial\lambda_p/\partial H$ и магнитокалорический эффект ΔT линейно зависят от I_s , тогда как в области T_C они пропорциональны I_s^2 . В дальнейших исследованиях предстоит выяснить, является ли магнитный фазовый переход в T_B переходом второго рода и какова роль флуктуаций магнитного порядка (т.е. критического состояния) при переходе в точке T_B . Данная проблема обсуждается в недавно вышедшей монографии [29] (в ней T_B называется "низкотемпературной" точкой Белова).

Поскольку при $T > T_B$ сохраняется значительная часть магнитного порядка в "слабой" подрешетке, это означает, что низкотемпературный парапроцесс должен проявляться и при температурах $T > T_B$, в том числе и в области Θ_c . Этот парапроцесс является основным "виновником" различных аномальных эффектов, проявляющихся в области точки магнитной компенсации.

В области Θ_c возникает изменение знака магнитокалорического эффекта (ΔT -эффекта). На рисунке 10 представлены результаты измерений [30, 31] ΔT -эффекта для системы замещенных ферритов-гранатов гадолиния $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Видно, что при $T = \Theta_c$ знак ΔT изменяется. При температуре $T < \Theta_c$, где направления намагниченности $\mathbf{I}$ гадолиниевой подрешетки и внешнего поля $\mathbf{H}$ совпадают, происходит парапроцесс обычного ферромагнитного типа, что приводит к уменьшению магнитной части энтропии (при приложении поля H магнитный порядок возрастает), что в свою очередь вызывает нормальный (положительный) знак ΔT -эффекта. В области $T > \Theta_c$ направления намагниченности $\mathbf{I}$ гадолиниевой подрешетки и поля $\mathbf{H}$ противоположны, и здесь происходит парапроцесс антиферромагнитного типа (поле $\mathbf{H}$ "поворачивает" $\mathbf{I}_{Gd}$ на 180°), что вызывает возрастание магнитной части энтропии и, следовательно,

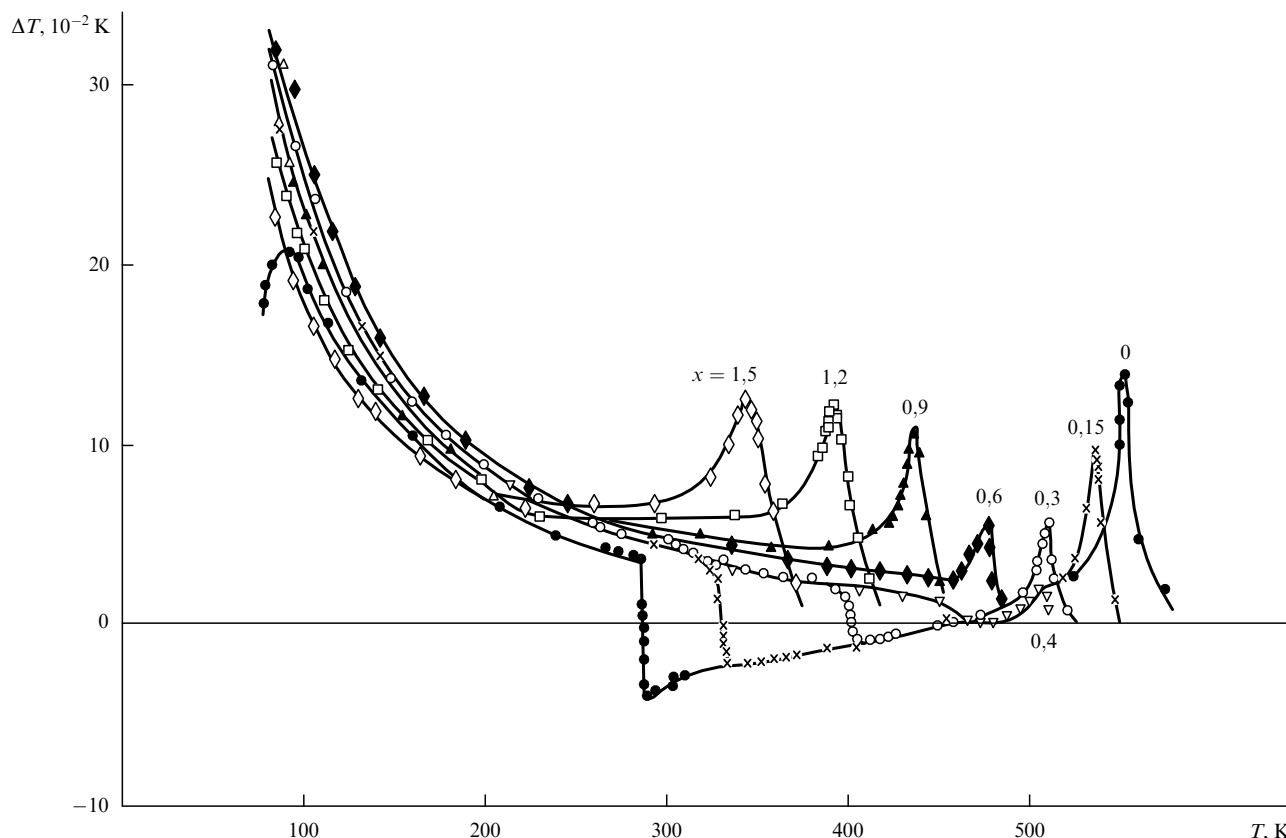


Рис. 10. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта для замещенных ферритов-гранатов $Gd_3Ca_xFe_{5-x}O_{12}$ ($x = 0-1,5$) в поле $H = 16$ кЭ.

отрицательный знак ΔT -эффекта, т.е. при переходе Θ_c знак ΔT -эффекта изменяется на обратный. Такие же изменения знака ΔT -эффекта при переходе Θ_c наблюдались в интерметаллидах $ErFe_2$ и $HoFe_3$ [32].

В работах [33–35] было изучено поведение изотропного магнитосопротивления (т.е. вызванного парапроцессом) в области Θ_c в феррите-хромите лития. На рисунке 11 приведены температурные зависимости продольного эффекта $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ (точно такие же кривые получены и для $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$), снятые при температурах в области Θ_c . Видно, что при переходе Θ_c знак $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ изменяется с отрицательного на положительный. Это связано с тем, что в области $T > \Theta_c$ в "слабой" подрешетке происходит парапроцесс антиферромагнитного типа [36]. При парапроцессе ферромагнитного типа рассеяние носителей тока на магнитном порядке уменьшается (возникает отрицательное значение $\Delta\rho/\rho$), тогда как при парапроцессе антиферромагнитного типа рассеяние носителей тока возрастает (положительный знак величины $\Delta\rho/\rho$).

В [37] наблюдалось изменение знака магнитострикции парапроцесса $\partial\lambda_p/\partial H$ в точке Θ_c феррита-граната диспрозия $Dy_3Fe_5O_{12}$.

Как в области $T < \Theta_c$, так и при $T > \Theta_c$ за парапроцесс и сопутствующие ему описанные выше явления ответственна "слабая" подрешетка. "Сильная" подрешетка в этих явлениях играет пассивную роль.

Изменение знака изотропного магнитосопротивления наблюдалось в металлическом ферримagnetике Mn_5Ge_2 при переходе $\Theta_c \sim 400$ К [39, 40]. Этот факт был интерпретирован с помощью феноменологической теории [41], согласно которой гальваномагнитные свойства

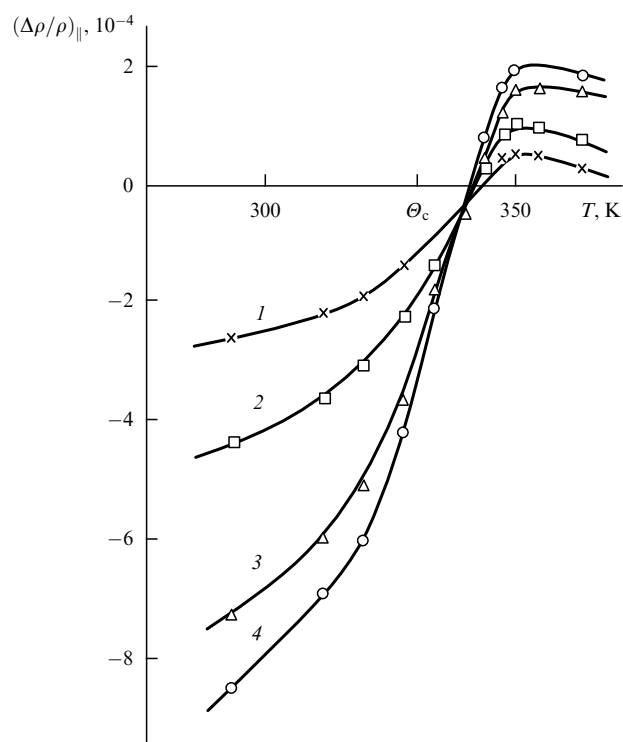


Рис. 11. Изотропное магнитосопротивление феррита $Li_2O(Fe_2O_3)_{2,5}(Cr_2O_3)_{2,5}$ в области точки Θ_c при $H = 2,26$ кЭ (1); 4,5 (2); 9,03 (3); 11,07 (4).

в ферри- и антиферромагнетиках определяются двумя векторами: вектором ферромагнетизма $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ (где $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ — намагниченности подрешеток) и вектором антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$. Таким образом, в этих веществах возникают два гальваномагнитных эффекта с противоположными знаками: один из них соответствует вектору $\mathbf{M}$, а другой — $\mathbf{L}$. В точке Θ_c вектор $\mathbf{M}$ исчезает, но остается вектор $\mathbf{L}$; соответствующий ему гальваномагнитный эффект и был наблюден в работах [39, 40] (при переходе Θ_c магнитосопротивления и ЭДС Холла изменяли знак).

Трактовка изменения знака магнитосопротивления и других эффектов с позиций существования парапроцесса антиферромагнитного типа была дана в 1961 г. [2, 3], а описанная феноменологическая трактовка — в 1962 г., т.е. практически в одно и то же время. Однако, с нашей точки зрения, первая из них является более физически понятной.

Ряд теоретических и экспериментальных работ [42–44] был посвящен детальному исследованию индуцированной внешним полем $\mathbf{H}$ в области точки Θ_c неколлинеарной магнитной структуры. Эта структура возникает из-за того, что, с одной стороны, есть отрицательное обменное взаимодействие между подрешетками (в случае $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ — подрешетки c и da), стремящееся повернуть их моменты антипараллельно, а с другой стороны, существует взаимодействие подрешеток с полем $\mathbf{H}$, ориентирующим их моменты параллельно полю (а следовательно, параллельно друг другу). Интерес к данному вопросу вызван тем, что на примере этого явления можно выяснить свойства нового класса магнитных фазовых переходов — магнитоориентационных. Результаты исследований по данной проблеме подробно освещены в монографии [43], и нет необходимости их здесь излагать. Однако мы хотим указать на "активную" роль "слабой" подрешетки в образовании индуцированной магнитной структуры, а именно, при приложении поля $\mathbf{H}$ в ней возрастает магнитный момент (вследствие парапроцесса), и при $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{cr}$ он начинает конкурировать (при наличии отрицательных подрешеточных обменных взаимодействий) с магнитным моментом "сильной" подрешетки (в случае ферритов-гранатов ad -подрешетки); магнитный момент последней в процессе образования неколлинеарной структуры практически остается неизменным, т.е. играет пассивную роль.

Интенсивный низкотемпературный парапроцесс и сопутствующие ему эффекты наблюдались и при температурах отличных от Θ_c (как ниже, так и выше Θ_c). В [38] показано, что в ферритах-гранатах Gd, Tb, Dy и Ho в интервале температур 280–100 К помимо анизотропной магнитострикции возникает большая изотропная магнитострикция $\partial\lambda_p/\partial H$ за счет парапроцесса в "слабой" подрешетке. В работах [30, 31] при температуре $T < \Theta_c$ измерены большие ΔT -эффекты в $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и в замещенных ферритах-гранатах $\text{Gd}_3\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ при $0 \leq x \leq 1,5$ (см. рис. 10).

4. "Слабая" подрешетка в ферримagnetиках с аномальным температурным ходом спонтанной намагниченности (кривые типа M и P по Неелю)

Из теории Нееля [1] следует, что должны существовать ферримagnetики, в которых спонтанная намагничен-

ность при понижении температуры (и при ее приближении к нулю) не увеличивается, как в ферромагнетиках, а уменьшается (кривые типа M и P по Неелю). Согласно [2, 3] наилучшие условия для возникновения подобных зависимостей, как и в случае ферримagnetиков с точкой магнитной компенсации, имеются в ферримagnetиках, обладающих "слабой" подрешеткой.

На рисунке 12а схематически показана зависимость $I_s(T)$ "слабой" подрешетки одного из рассматриваемых ферримagnetиков; она имеет экспоненциально спадающий температурный ход (кривая 2), при этом намагниченность данной подрешетки при всех температурах меньше по величине "сильной" подрешетки (кривая 1). Кривая 3 представляет экспериментально наблюдаемый температурный ход I_s (кривая M по Неелю). (В частном случае, когда намагниченности "слабой" и "сильной" подрешеток при 0 К по величине равны друг другу, возникает кривая L по Неелю.)

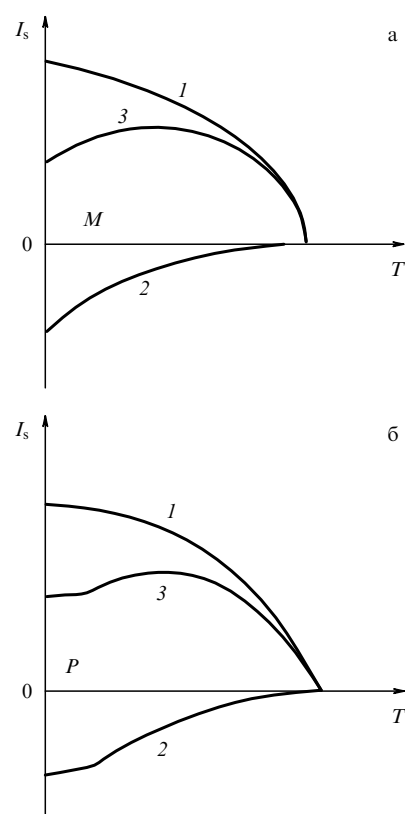


Рис. 12. Зависимости $I_s(T)$ типов кривых M и P по Неелю.

Зависимости $I_s(T)$ типа M были наблюдаемы в интерметаллидах РЗ–кобальт и РЗ–железо. На рисунке 13 приведены взятые из [45] температурные зависимости магнитных моментов M_s на формульную единицу соединений R_2Co_{17} (в магнетонах Бора). Видно, что, если в соединениях с легкими редкоземельными металлами зависимости $M_s(T)$ имеют ферромагнитный "вейсовский" вид, то в интерметаллидах с тяжелыми редкоземельными металлами они типа кривой M .

На рисунке 14 приведены зависимости относительной намагниченности $M_s(T)/M_s(0)$ (где $M_s(0)$ — спонтанная намагниченность при 0 К) для редкоземельных подрешеток интерметаллидов R_2Co_{17} (R — тяжелый редкозе-

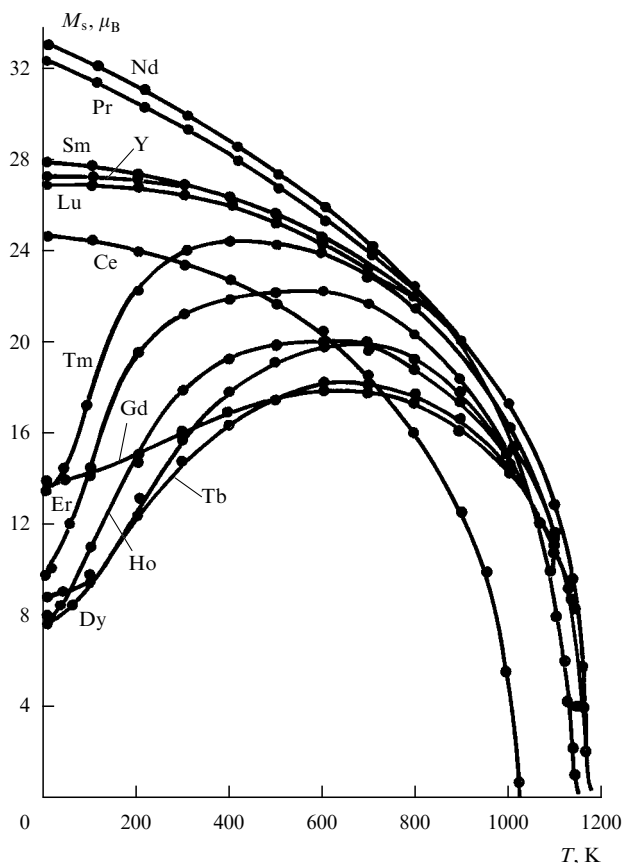


Рис. 13. Зависимости магнитных моментов M_s , приходящихся на формульную единицу, (в μ_B) для интерметаллидов R_2Co_{17} .

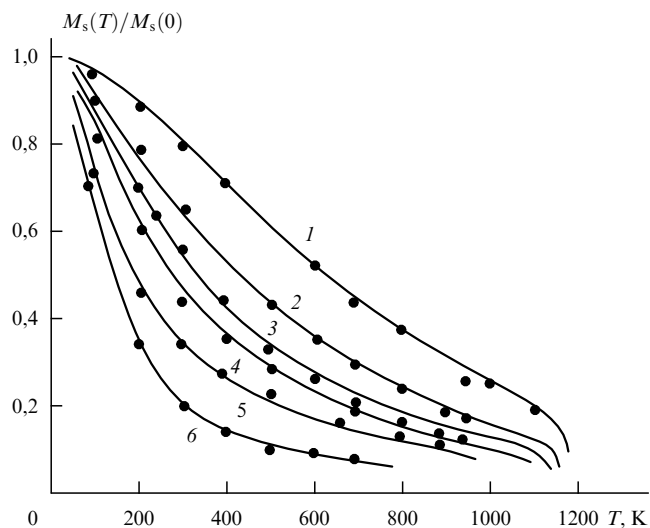


Рис. 14. Зависимость относительной намагниченности $M_s(T)/M_s(0)$ редкоземельной подрешетки соединений R_2Co_{17} : 1 — R = Gd, 2 — Tb, 3 — Dy, 4 — Ho, 5 — Er, 6 — Tm.

мельный металл) из работы [45]. Видно, что эти зависимости, как и в случае $Gd_3Fe_5O_{12}$, носят экспоненциально спадающий характер, т.е. редкоземельные подрешетки являются "слабыми". В работе [45] установлено, что в случае интерметаллида с Gd зависимость $M_s(T)/M_s(0)$ описывается простой функцией Бриллюэна, тогда как в интерметаллидах с Tb, Dy и др. для описания указанной

зависимости необходимо использовать соотношения из теории анизотропного молекулярного поля [46], так как в данных соединениях энергия обменного взаимодействия и энергия магнитокристаллической анизотропии сравнимы по величине (см. также [11]). Однако, как видно из рис. 14, при этом подрешетки Tb и Dy, тем не менее, остаются "слабыми".

Зависимости $I_s(T)$, подобные кривой типа M по Неелю, были получены и в ферритах-гранатах тяжелых редкоземельных металлов. Они возникают в образцах феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$, в которых часть немагнитных катионов Y^{3+} замещалась катионами Tb^{3+} [47]. На рисунке 15 приведены температурные зависимости удельной спонтанной намагниченности для системы $Y_{3-x}Tb_xFe_5O_{12}$. В образцах с $x = 0,1$ и $0,3$ возникают зависимости $\sigma_s(T)$ типа кривой M . При больших значениях x образуются, как видно на рис. 15, зависимости типа кривой N . Кривые типа M обнаружены и в Li-Al-ферритах со структурой шпинели [48] (рис. 16).

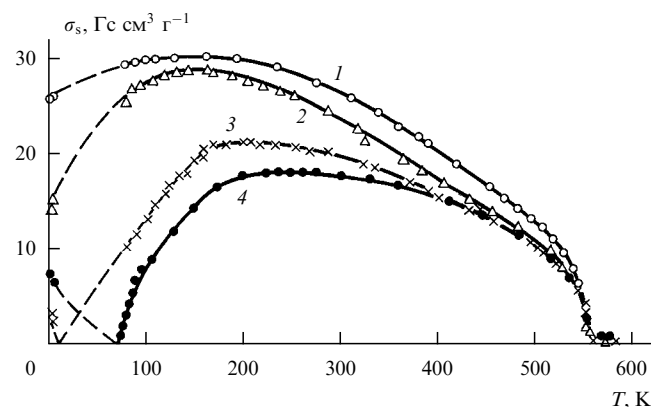


Рис. 15. Зависимости $\sigma_s(T)$ для системы ферритов-гранатов $Y_{3-x}Tb_xFe_5O_{12}$: 1 — $x = 0,1$; 2 — $0,3$; 3 — $0,8$; 4 — 1 .

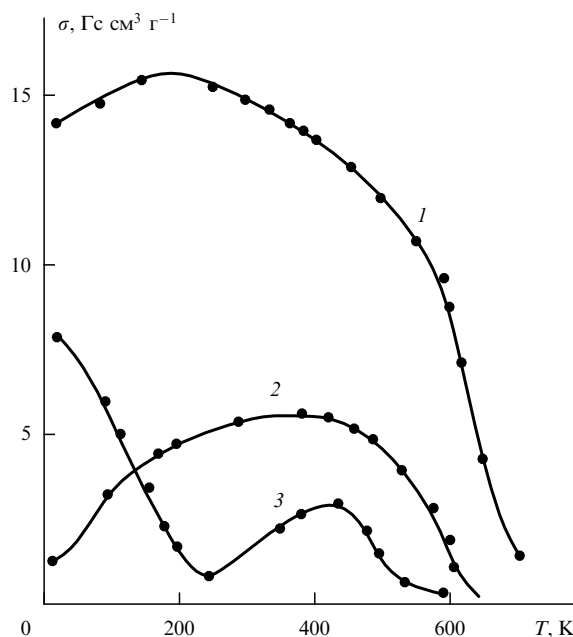


Рис. 16. Температурные зависимости намагниченности: 1 — $\sigma_s(T)$ феррита $Li_{0.5}Fe_{1.9}Al_{0.6}O_4$, 2 — $\sigma(T)$ в поле 10,6 кЭ феррита $Li_{0.5}Fe_{1.7}Al_{0.8}O_4$; 3 — $\sigma(T)$ в поле 10,6 кЭ феррита $Li_{0.5}Fe_{1.5}AlO_4$.

В ферримагнетиках, однако, могут быть зависимости $I_s(T)$ несколько отличные по виду от кривых типа M , а именно, P -типа по Неелю (рис. 126). Такая зависимость проявляется в том случае, если "слабая" подрешетка вблизи нулевой температуры "хорошо" упорядочивается, т.е. на кривой 2 (рис. 126) имеется почти "горизонтальный" участок. Тогда "вычитание" этой кривой из кривой 1 дает кривую типа P . Такие зависимости $I_s(T)$ возникают в тех ферримагнетиках, в которых существует более сильное действие на "слабую" подрешетку обменного поля со стороны "сильной" подрешетки. Подобные зависимости, действительно, наблюдаются на опыте. На рисунке 17 приведена полученная в [49] зависимость $\sigma_s(T)$ для интерметаллида $\text{Tm}_6\text{Fe}_{23}$. Видно, что на кривой $\sigma_s(T)$ вблизи 0 К имеется почти горизонтальный участок.

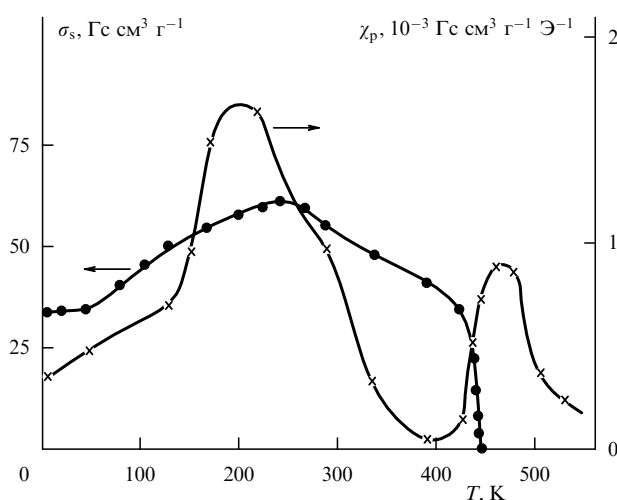


Рис. 17. Температурные зависимости удельной спонтанной намагниченности σ_s и восприимчивости парапроцесса χ_p для соединения $\text{Tm}_6\text{Fe}_{23}$.

Очевидно, как и в ферримагнетиках с точкой магнитной компенсации, в ферримагнетиках, обладающих кривыми типа M и P , благодаря присутствию в них "слабой" подрешетки должны возникать низкотемпературные точки T_B и низкотемпературный парапроцесс, причем антиферромагнитного типа. Последний связан с тем, что в рассматриваемых ферромагнетиках при приложении поля H вдоль этого поля ориентируется вектор I_s "сильной" подрешетки, а следовательно, вектор I_s "слабой" подрешетки будет ориентирован противоположно H .

На рисунке 17, где кроме σ_s также представлены результаты измерений восприимчивости парапроцесса χ_p для соединения $\text{Tm}_6\text{Fe}_{23}$ [49], видно, что в области температур ~ 200 К существует максимум χ_p , гораздо больший по величине, чем в точке Кюри. Авторы работы [49] объясняют появление обнаруженного максимума χ_p возникновением точки T_B в данном ферримагнетике.

Существование парапроцесса антиферромагнитного типа в ферримагнетиках, обладающих зависимостью $I_s(T)$ типа кривой M по Неелю подтверждается тем, что согласно измерениям [50, 51] магнитокалорический эффект имеет аномальный (отрицательный) знак. Об этом свидетельствует и то, что в Li-Ti -феррите-шпи-

нели, обладающем зависимостью $I_s(T)$ типа кривой M , $\partial\lambda_p/\partial H$, т.е. магнитострикция парапроцесса имеет аномальный (отрицательный) знак [53], тогда как в других ферритах, в которых имеет место парапроцесс ферромагнитного типа, $\partial\lambda_p/\partial H > 0$.

На рисунке 18 представлены результаты измерения удельной спонтанной намагниченности и изотропного магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ (т.е. сопутствующего парапроцессу) для феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$ [52]. Этот феррит имеет кривую $\sigma_s(T)$ типа кривой M . Видно, что кроме максимума изотропного магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ в T_C имеется больший по величине максимум $\Delta\rho/\rho$ при температуре ~ 480 К. Этой же температуре соответствует излом кривой $\ln R(1/T)$ на вставке рис. 18. Излом в точке T_C не был обнаружен из-за его малости. В работе [52] сделана попытка объяснить максимум $\Delta\rho/\rho$ при 480 К влиянием парапроцесса, возникающего в результате разрушения полем H неколлинеарной магнитной структуры. Однако нет никаких оснований предполагать, что таковая существует в данном феррите, поскольку в рассматриваемом феррите зависимость $\sigma_s(T)$ типа кривой M , правомернее приписать появление максимума $\Delta\rho/\rho$ точке T_B . Но в этом случае максимум изотропного магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ должен быть положительного знака, соответствующего парапроцессу антиферромагнитного типа. Однако данное противоречие разрешается следующим образом.

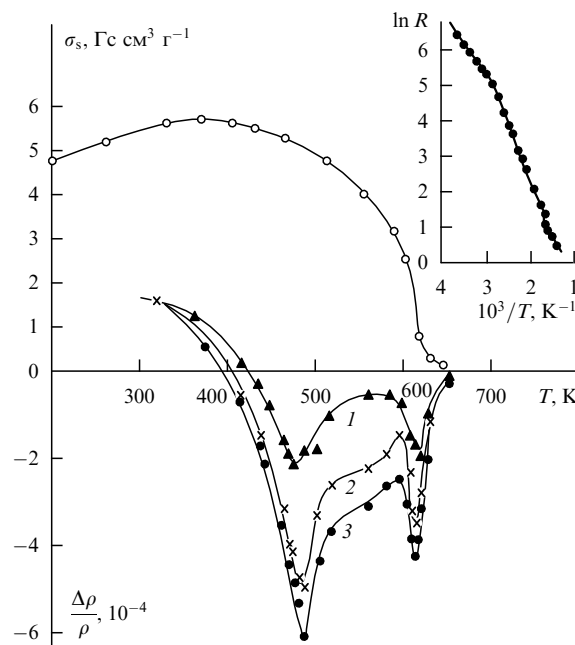


Рис. 18. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s и изотропного магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ при $H = 6620$ Э (1); 1650 (2); 1230 (3). На вставке температурная зависимость электропроводности $\ln R(1/T)$ для феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.7}\text{Al}_{0.8}\text{O}_4$.

В работе [53] автора было показано, что в ферритах, в которых электропроводность осуществляется за счет перескокового механизма, имеются две компоненты изотропного магнитосопротивления. Первая из них обусловлена рассеянием перескоковых электронов на меняющемся магнитном порядке, вызываемом приложением поля H (т.е. обусловленным парапроцессом). Эта

компонента может быть отрицательной и положительной соответственно парапроцессу ферро- и антиферромагнитного типа. Вторая компонента обусловлена механизмом делокализации перескоковых электронов при приложении поля H . Эта компонента изотропного магнитосопротивления имеет всегда отрицательный знак и, как установлено в работе [53], обычно значительно больше по величине, чем первая компонента.

Очевидно, что аналогичная ситуация имеет место и в данном феррите; возникающий в точке T_V максимум положительного изотропного магнитосопротивления полностью перекрывается большой по величине второй компонентой отрицательного изотропного магнитосопротивления. Однако соотношение величин первой и второй компонент изотропного магнитосопротивления при удалении от T_V нарушается (в пользу первой компоненты). На рисунке 18 это видно в интервале температур 300–400 К. Здесь проявляется первая компонента изотропного магнитосопротивления положительного знака, соответствующая антиферромагнитному парапроцессу.

Таким образом, низкотемпературная точка T_V свойственна не только ферримагнетикам, обладающим точками магнитной компенсации (см. табл. 1), но также ферримагнетикам с аномальными температурными зависимостями спонтанной намагниченности (кривыми типа M и P).

5. "Слабая" подрешетка в магнетите. К проблеме низкотемпературного превращения ($T_t = 100$ –120 К)

Магнетит (Fe_3O_4) — ферримагнетик, принадлежащий к семейству ферритов-шпинелей, изучается более 100 лет. Особенно много работ посвящено исследованию в нем так называемого низкотемпературного превращения при $T_t = 100$ –120 К. Согласно гипотезе Вервея [54] данное превращение носит структурный характер и обусловлено упорядочением разновалентных катионов железа (Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрах решетки шпинели) при участии перескоков электронов между этими катионами. Поэтому этот фазовый переход в литературе иногда называют структурно-электронным, и во многих работах температура T_t именуется как точка Вервея T_V . В качестве экспериментального доказательства того, что при T_V происходят резкие изменения в катионной подсистеме магнетита, приводятся такие опытные факты, как изменения электропроводности, оптического поглощения (вследствие изменения концентрации и подвижности перескоковых электронов), небольшие изменения симметрии и параметров кристаллической решетки и др.

В ряде экспериментальных работ, однако, установлено, что в области перехода $T_t = 100$ –120 К возникают изменения намагниченности насыщения [55], спонтанной намагниченности [56], появляются максимум восприимчивости парапроцесса [56] и сопутствующие ему максимумы магнитокалорического эффекта [58, 59] и изотропного магнитосопротивления [57] (аномальных знаков). В T_t также изменяется магнитная анизотропия [60] и другие эффекты, свойственные магнитоупорядоченным веществам. Отсюда следует, что низкотемпературное превращение в магнетите является не структурным (или структурно-электронным), а скорее "особым" магнитным переходом. Таким образом, в литературе в настоящее

время существуют две точки зрения на природу низкотемпературного превращения в магнетите.

Ниже мы несколько подробнее коснемся второй точки зрения на природу превращения T_t . В работе [61] автора было выдвинуто предположение о том, что превращение в T_t является "магнитно-электронным" переходом.

Сущность этого предположения состоит в том, что спиновые магнитные моменты перескоковых электронов (концентрация которых в магнетите очень велика) в области температур ниже T_t под влиянием отрицательного обменного поля, создаваемого катионами железа "объединенной" подрешетки BA (отрицательного sd -обмена) упорядочиваются и создают в магнетите третью подрешетку — "магнитно-электронную". Так как магнитный момент этой подрешетки направлен антипараллельно моменту "объединенной" подрешетки, то это приводит к некоторому (небольшому) снижению спонтанной намагниченности магнетита в области $T < T_t$. Однако при $T = T_t$ под влиянием теплового движения намагниченность электронной подрешетки разрушается (частично, так как в области $T > T_t$ продолжает действовать указанное выше отрицательное обменное поле), что приводит к наблюдаемому на опыте небольшому возрастанию I_s магнетита [55, 56]. Модель "магнитно-электронной" подрешетки позволяет объяснить и другие эффекты, проявляющиеся в области T_t : например, аномалии знаков магнитокалорического эффекта и первой компоненты изотропного магнитосопротивления, возникающие за счет парапроцесса антиферромагнитного типа. Заметим, что в модели структурно-электронного превращения Вервея эти явления не находят объяснения.

Модель "магнитно-электронной" подрешетки для интерпретации магнитных эффектов, изложенная в [61], подтверждается опытным материалом и является действенной. Однако исходя из результатов, полученных в разделе 4, можно внести в эту модель некоторое уточнение с точки зрения представления о "слабой" подрешетке. Роль таковой в магнетите как раз играет "магнитно-электронная" подрешетка. Найденная в работе [56] температурная зависимость удельной спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ (рис. 19) по своему виду напоминает кривую P (с некоторым отклонением ниже T_t , которое требует проверки).

Из сказанного выше можно сделать вывод о том, что температура T_t магнетита есть не что иное, как "низко-

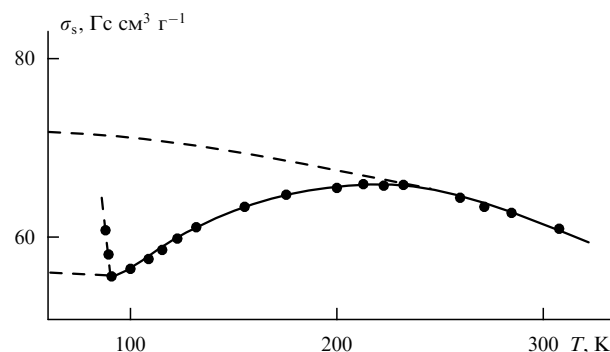


Рис. 19. Температурная зависимость удельной спонтанной намагниченности σ_s магнетита в области низкотемпературного превращения T_t .

температурная" точка T_B "магнито-электронной" подрешетки. В ней при приложении поля H возникают парапроцесс антиферромагнитного типа и сопутствующие ему аномальные знаки магнитокалорического эффекта и первой компоненты изотропного магнитосопротивления, наблюдаемые на опыте для магнетита в области T_i . Отметим, что, поскольку переход в T_B представляет собой как бы "заторможенный" переход магнитный порядок–беспорядок (из-за непрерывного действия в "слабой" подрешетке поля H_{ex} , создаваемого "сильной" подрешеткой), очевидно, низкотемпературное превращение магнетита должно носить "размытый" характер на некотором интервале температур, что и наблюдается на опыте.

На рисунке 20 схематически показана (в приблизительном масштабе) температурная область, в которой проявляется действие "слабой" ("магнито-электронной") подрешетки; видно, что она очень мала. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению магнетита, до сих пор в литературе отсутствуют надежные данные по температурному ходу I_s в этой области, а они крайне необходимы для более убедительного подтверждения выдвинутого автором предположения о магнитной природе превращения в T_i .

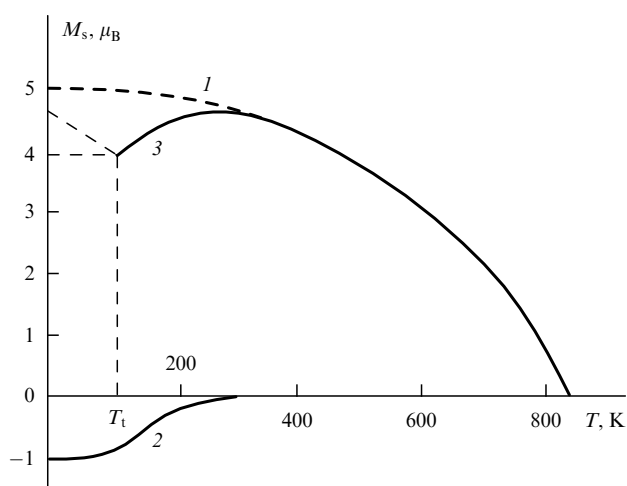


Рис. 20. Схематическая зависимость $I_s(T)$ магнетита в области низких температур (в приблизительном масштабе): 1 — при $T > T_i$, 2 — для "магнито-электронной" подрешетки, 3 — при $T < T_i$.

Укажем также, что, поскольку "магнито-электронная" подрешетка является "слабой" (магнитное упорядочение перескоковых электронов в ней создается не очень сильным отрицательным sd -обменом) и вследствие того, что эти электроны обладают большей подвижностью, чем катионы железа, эта подрешетка обладает малой стабильностью. В ней возможны перемещения перескоковых электронов (электронная диффузия), которые должны приводить к релаксационным явлениям магнитных и немагнитных свойств магнетита, особенно интенсивным в области T_i , что и наблюдается на опыте.

В заключение этого раздела отметим, что важным аргументом в пользу гипотезы Вервея являлись измерения сверхтонких полей на ядрах катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} магнетита с помощью мёссбауэровской спектроскопии [62–64] и ЯМР [65, 66]. При температурах $T > T_i$ для катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , находящихся в октаэдрах, было

найдено одно и то же значение H_{SF} (отличное от H_{SF} для катионов Fe^{3+} , находящихся в тетраэдрах). Это означает, что катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} по своим электронным структурам в области $T > T_i$ неразличимы. Такая ситуация может возникнуть в случае, если между ними существуют интенсивные перескоки электронов. При температурах $T < T_i$ в мёссбауэровских и ЯМР-спектрах для катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах появляются две группы резонансных линий, т.е. для них существуют два разных значения H_{SF} , соответствующие катионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это истолковывается в том смысле, что по теории Вервея при температурах $T < T_i$ перескоки электронов прекращаются, так как последние локализуются на катионах вследствие возникновения состояния катионного упорядочения.

Однако результаты описанных измерений сверхтонких полей можно использовать для подтверждения модели "магнито-электронной" подрешетки магнетита, а именно, в температурной области $T < T_i$, где отрицательное обменное поле H_{ex} катионов железа создает магнитный порядок перескоковых электронов и одновременно локализует их на этих катионах и поэтому наблюдаются разные значения H_{SF} на катионах Fe^{2+} и Fe^{3+} .

При $T > T_i$, когда магнитный порядок частично разрушен, перескоковые электроны делокализуются и начинают интенсивно мигрировать между Fe^{2+} и Fe^{3+} , создавая усредненное поле H_{SF} (на опыте наблюдается одно значение H_{SF}).

6. Заключение

Проанализированы и обобщены результаты измерений температурной зависимости спонтанной намагниченности I_s ферримангнетиков, имеющих точку магнитной компенсации (кривые типа N по Неелю) и аномальные температурные зависимости этой намагниченности в области низких температур (кривые типа M и P).

1. Показано, что представление о существовании "слабой" подрешетки в данных ферримангнетиках, введенное в [2, 3], позволяет объяснить возникновение не только аномальных зависимостей $I_s(T)$ (кривых типа N , M и P), но также существование в них интенсивного низкотемпературного парапроцесса ферро- и антиферромагнитного типа. Последний проявляется в ферримангнетиках, обладающих зависимостями $I_s(T)$ типа M и P , а также в ферримангнетиках с зависимостями $I_s(T)$ типа N в небольшом температурном интервале в области точки магнитной компенсации. Парапроцесс антиферромагнитного типа позволяет объяснить возникновение в рассматриваемых ферримангнетиках аномалий знаков магнитокалорического эффекта, магнитострикции парапроцесса и изотропного магнитосопротивления.

2. Поскольку эффективное обменное поле, действующее на "слабую" подрешетку со стороны "сильной" подрешетки (подрешетки Fe и Co) невелико, в "слабой" подрешетке рассматриваемых ферромагнетиков под влиянием теплового движения происходит частичное, но резкое магнитное разупорядочение — возникает так называемая "низкотемпературная точка" T_B . Существование точки T_B в ферримангнетиках, обладающих точкой магнитной компенсации, было предсказано в 1961 г. [2, 3] и экспериментально обнаружено в ферритах-гранатах тяжелых редкоземельных металлов, некоторых редкозе-

мельных интерметаллидах и др. (см. табл. 1). Позднее точки T_B были обнаружены и в ферримагнетиках, обладающих зависимостями $I_s(T)$ типа M и P . Точка T_B "слабой" подрешетки не является аналогом точки Кюри T_C ; магнитный фазовый переход магнитный порядок–беспорядок в ней имеет свои специфические особенности.

3. Внесено уточнение в модель "магнито-электронной" подрешетки [55], предложенной автором для интерпретации аномальных явлений в магнетите (Fe_3O_4), проявляющихся в области низкотемпературного превращения $T_t = 100\text{--}120$ К. Показано, что данная подрешетка обладает свойствами "слабой" магнитной подрешетки ферримагнетика с зависимостью $I_s(T)$ типа P по Неелю. Благодаря этому в магнетите возникают низкотемпературный парапроцесс антиферромагнитного типа и сопутствующие ему магнитокалорический эффект и первая компонента изотропного магнитосопротивления аномальных знаков, а возникающая в магнетите "низкотемпературная" точка T_B есть не что иное, как температура низкотемпературного превращения T_t .

Таким образом, представление о "магнито-электронной" подрешетке как "слабой" подрешетке вносит ясность в понимание природы превращения при T_t после восьмидесятилетнего периода его исследования.

Список литературы

1. Neel L *Ann. de Phys.* **3** 137 (1948); перевод в сб. *Антиферромагнетизм* (под ред. С В Вонсовского) (М.: Мир, 1956)
2. Белов К П *ЖЭТФ* **41** 692 (1961)
3. Белов К П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (11) 1320 (1961)
4. Белов К П *Ферриты в сильных магнитных полях* (М.: Наука, 1972)
5. Pauthenet R *Ann. de Phys.* **29** 253 (1958)
6. Педько А В *ЖЭТФ* **41** 700 (1961)
7. Белов К П, Соколов В И *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (6) 1073 (1966)
8. Buschow K *Phys. Stat. Sol.* **7** 199 (1971)
9. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **64** 2154 (1973)
10. Белов К П и др. *ФММ* **34** 470 (1972)
11. Ермоленко А С и др. *ЖЭТФ* **69** 1743 (1975)
12. Березин А Г, Левитин Р З, Попов Ю Ф *ЖЭТФ* **79** 268 (1980)
13. Hasegawa R et al. *Aip. Conf. Proc.* **24** 110 (1975)
14. Gorter E W, Schulkes J A *Phys. Rev.* **90** 487 (1953)
15. Горяга А Н, Линь Чжан-та *ЖЭТФ* **41** 696 (1961)
16. Белов К П, Горяга А Н, Гридасова Т Я *ФТТ* **14** 1428 (1972)
17. Новогрудский В Н, Факидов И Г *ЖЭТФ* **59** 1983 (1970)
18. Yasukochi K, Kanematsu K, Ohoyama T *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** 932 (1960)
19. Mc Guire T R, Greenwald S W *Sol. St. Phys. Electr. Telecom.* **58** 515 (1970)
20. Николаев В И, Попов Ф И, Черепанов В М *ЖЭТФ* **58** 515 (1970)
21. Белов К П, Шляхина Л П, в сб. *Физика и химия ферритов* (М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973) с. 116
22. Pauthenet R *J. Ann. Phys.* **3** 424 (1958)
23. Aleonard R *Phys. Chem. Solids* **15** 167 (1960)
24. Anderson P W *Sol. St. Phys.* **14** 99 (1966)
25. Meyers S M et al. *Phys. Rev.* **170** 533 (1968)
26. Atzmony U, Muallem A, Ofer S *Phys. Rev.* **136** 1237B (1964)
27. Belov K P, Nikitin S A *Phys. Stat. Sol.* **12** 453 (1965)
28. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **61** 1101 (1971)
29. Камилов И К, Алиев Х К *Статические и критические явления в магнитоупорядоченных кристаллах* (Махачкала: Изд-во Дагест. филиала РАН, 1993)
30. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **9** 671 (1969)
31. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **62** 2183 (1972)
32. Андреев А С и др. *УФН* **158** 553 (1989)
33. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **38** 1908 (1960)
34. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **40** 752 (1961)
35. Белов К П и др. *ФТТ* **11** 191 (1969)
36. Белов К П *Вестн. Моск. универ. Сер. физ. и астр.* **34** 6 (1993)
37. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **10** 13 (1969)
38. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **59** 1985 (1970)
39. Новогрудский В Н, Факидов И Г *ЖЭТФ* **47** 40 (1964)
40. Власов К Б и др., в кн. *Динамические и кинетические свойства магнетиков* (М.: Наука, 1986) с. 37
41. Туров Е А, Шавров В Г *ЖЭТФ* **43** 2273 (1962)
42. Clark A E, Callen E J. *Appl. Phys.* **39** 5972 (1968)
43. Белов К П, Звездин А К, Кадомцева А М, Левитин Р З *Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках* (М.: Наука, 1979)
44. Звездин А К, Матвеев В М *ЖЭТФ* **62** 260 (1972)
45. Кудреватых Н В Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (Екатеринбург: УрГУ, 1994)
46. Дружинин В В, Запаский С П, Повышев В М *ФТТ* **19** 159 (1977)
47. Белов К П, Малевская Л А *Изв. АН СССР. Сер. физ.* (11) 1371 (1961)
48. Горяга А Н, Гридасова Т Я, в сб. *Ферримагнетизм* (М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975) с. 124
49. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **16** 448 (1972)
50. Белов К П, Горяга А Н, Кокорев А И *ФТТ* **28** 1588 (1986)
51. Белов К П и др. *ФТТ* **16** 295 (1974)
52. Белов К П, Горяга А Н, Гридасова Т Я *ФТТ* **12** 277 (1970)
53. Белов К П *УФН* **164** 603 (1994)
54. Verwey E J W *Nature (London)* **144** 327 (1939)
55. Weiss P, Forrer R *Ann. de Phys.* **12** 279 (1929)
56. Скипетрова Л А Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, 1978)
57. Halileev P A *Sov. Phys.* **7** 108 (1935)
58. Красовский В П, Факидов И Г *ЖЭТФ* **39** 235 (1960)
59. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **36** 118 (1982)
60. Abe K, Miyamoto Y, Shikazumi S *J. Phys. Soc. Jpn.* **41** 1894 (1976)
61. Белов К П *УФН* **163** (5) 53 (1993)
62. Bauminger R et al. *Phys. Rev.* **122** 1447 (1961)
63. Ito A, Ono K, Ishikawa Y *J. Phys. Soc. Jpn.* **18** 1465 (1963)
64. Romanov V P, Checherskii V D, Eremenko V V *Phys. Stat. Sol.* **31** K153 (1969)
65. Ковтун Н М, Соловьев Е Е, Шемяков А А *ФТТ* **14** 2799 (1972)
66. Ковтун Н М, Шемяков А А *ФТТ* **15** 1625 (1973)

Ferrimagnets with a weak magnetic sublattice

K.P. Belov

M.V. Lomonosov Moscow State University, Physics Department
Vorob'evy gory, 119899 Moscow, Russia
Tel. (7-095) 939-30 39, 939-20 03

Measurements of the anomalous temperature behaviour of the spontaneous magnetisation of various ferrimagnets (N -, M -, and P -type Néel curves) are analysed and summarised. The concept of the weak magnetic sublattice is applied to explain the anomalies as well as the low-temperature point T_B and the antiferromagnetic-type paraprocess. The paraprocess phenomenon causes sign anomalies in the magnetocaloric effect, magnetostriction, and the first component of the isotropic magnetoresistance. It is suggested that in magnetite (Fe_3O_4) the role of the weak sublattice is played by the spin-ordered subsystem of hopping electrons ('magneto-electron' sublattice), and the point T_B is nothing else but the low-temperature transformation point T_t (100–120 K).

PACS numbers: 63.90.+t, 75.25.+z, 75.40.-s, 75.50.Gg

Bibliography — 66 references

Received 30 October 1995