

К. П. БЕЛОВ

МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1959

АННОТАЦИЯ

В книге подробно разбираются физические явления в ферромагнетиках, антиферромагнетиках и ферримагнетиках в области температуры магнитного превращения — точки Кюри.

Рассматриваются данные измерений истинного намагничивания (парапроцесса), влияния упругих напряжений и структурных факторов на самопроизвольную намагниченность и точку Кюри, магнитная анизотропия, резонансное поглощение, магнитострикционные, гальваномагнитные и другие явления. Для интерпретации экспериментальных данных используется термодинамическая теория магнитных превращений, разработанная советскими авторами, а также модельные представления.

Книга предназначена для научных работников, инженеров и аспирантов, работающих в области исследования магнитных явлений и магнитных материалов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| Предисловие | 6 |
| Глава I. Термодинамическая теория магнитного превращения | 11 |
| § 1. Фазовые переходы 2-го рода | 11 |
| § 2. Термодинамика ферромагнитного превращения | 16 |
| § 3. Роль флуктуаций дальнего магнитного порядка | 21 |
| Глава II. Явления в окрестности точки Кюри и модельные теории ферромагнетизма | 26 |
| § 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в окрестности точки Кюри | 26 |
| § 2. Кривая истинной намагниченности (парапроцесса) в окрестности точки Кюри | 30 |
| § 3. Парамагнетизм ферромагнетиков выше точки Кюри | 31 |
| § 4. О температурной зависимости постоянной молекулярного поля | 33 |
| § 5. Учет ближнего магнитного порядка | 36 |
| § 6. Учет $s-d$ -обменного взаимодействия | 40 |
| § 7. О температурной зависимости самопроизвольной намагниченности в сплавах | 43 |
| Глава III. Исследование явлений в ферромагнетиках в окрестности точки Кюри | 45 |
| § 1. Термодинамическое описание истинного намагничивания (парапроцесса) | 45 |
| § 2. Восприимчивость парапроцесса в окрестности точки Кюри | 52 |
| § 3. Зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры | 57 |
| § 4. Определение температуры Кюри | 60 |
| § 5. Влияние структурных изменений в сплавах на зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры в окрестности точки Кюри | 65 |
| § 6. «Скачок» теплоемкости в точке Кюри | 78 |
| § 7. Влияние аллотропических превращений на зависимость намагниченности от температуры | 80 |
| § 8. О причинах образования «хвостов» самопроизвольной намагниченности | 86 |

| | | |
|-------|---|-----|
| § 9. | Влияние упругих напряжений на намагниченность в области парапроцесса | 91 |
| § 10. | Магнитострикция | 101 |
| § 11. | Определение самопроизвольной деформации решетки при ферромагнитном превращении | 104 |
| § 12. | Смещение точки Кюри под влиянием упругих напряжений | 111 |
| § 13. | Магнетотепловые и гальваномагнитные явления | 115 |
| § 14. | Роль кристаллографической магнитной анизотропии и доменной структуры в окрестности точки Кюри | 118 |
| § 15. | Релаксационные явления в ферромагнетиках в окрестности точки Кюри | 121 |
| § 16. | Температурная зависимость ферромагнитного резонанса | 123 |
| § 17. | Ферромагнетики в области выше точки Кюри | 126 |

Глава IV. Антиферромагнитное превращение 139

| | | |
|------|--|-----|
| § 1. | К термодинамической теории антиферромагнитного превращения | 140 |
| § 2. | Модельные теории антиферромагнетизма | 142 |
| § 3. | Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетиков | 145 |
| § 4. | «Немагнитные» явления в окрестности точки антиферромагнитного превращения | 148 |
| § 5. | Резонансное поглощение | 154 |
| § 6. | Нейтроннографические исследования | 157 |
| § 7. | К термодинамической теории упругих и объемных аномалий в антиферромагнетиках | 160 |
| § 8. | О слабом «ферромагнетизме» некоторых антиферромагнетиков | 165 |

Глава V. Магнитные превращения в ферримагнетиках 169

| | | |
|-------|---|-----|
| § 1. | К теории температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов | 170 |
| § 2. | Исследование намагничивания ферритов в окрестности точки Кюри | 177 |
| § 3. | Изучение температурной зависимости намагничивания ферритов, обладающих точкой компенсации | 184 |
| § 4. | Ферриты-гранаты | 193 |
| § 5. | Изучение магнитных превращений в пирротине | 200 |
| § 6. | Роль магнитной анизотропии в ферритах в окрестности точки Кюри | 207 |
| § 7. | Температурная зависимость ферромагнитного резонанса в ферритах | 209 |
| § 8. | «Немагнитные» свойства ферримагнетиков в окрестности точки Кюри | 213 |
| § 9. | Низкотемпературные превращения в магнетите и других ферритах | 220 |
| § 10. | Ферриты в области выше точки Кюри | 225 |

| | |
|--|-----|
| Глава VI. Вопросы методики исследования магнитных и «немагнитных» явлений в окрестности точки Кюри | 230 |
| § 1. Методы измерения намагниченности | 230 |
| § 2. Тепловое расширение и магнитострикция | 234 |
| § 3. Модули упругости и коэффициент внутреннего трения | 238 |
| § 4. Гальваномагнитные явления | 242 |
| § 5. Резонансное поглощение | 243 |
| Дополнения при корректуре | 246 |
| Литература | 252 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с быстрым развитием электротехники, радиотехники, автоматики и техники счетно-решающих устройств важное значение приобретают всесторонние исследования магнитных явлений и магнитных материалов. За последние годы физика магнетизма обогатилась сведениями о новых явлениях, таких, как антиферромагнетизм, некомпенсированный антиферромагнетизм (ферримангнетизм), ферромагнитный резонанс и др. Изучение этих явлений представляет большой научный и практический интерес. Наряду с этим следует отметить, что некоторые весьма существенные проблемы, связанные с «давно открытыми» явлениями, несмотря на их важность, до сих пор остаются малоисследованными. К ним, прежде всего, относится вопрос о поведении магнитных тел в области магнитного фазового превращения.

Исследование характера магнитного превращения имеет большое значение для физики ферромагнитных явлений, а также для понимания природы антиферромагнетизма и ферримангнетизма. Детальное изучение явлений в окрестности температуры магнитного превращения способствует выявлению условий, при которых происходит возникновение или исчезновение ферромагнитного и антиферромагнитного состояний вещества, и тем самым дает возможность глубже понять природу самопроизвольной намагниченности, этой характерной для данного состояния вещества величины.

Изучение явлений в окрестности магнитных превращений имеет значение также и с точки зрения термодинамики, поскольку ферромагнитные и антиферромагнитные превращения являются конкретными примерами фазовых переходов 2-го рода. Все это вызывает неизменный интерес к исследованию магнитных превращений. До сих пор, однако, опубликовано сравнительно немного систематических работ по изучению магнитных превращений.

Первые обстоятельные исследования магнитных свойств железа в области ферромагнитного превращения провел в 1895 г. П. Кюри [1]. Он установил существование для железа критической температуры, выше которой исчезают ферромагнитные свойства; впоследствии эту температуру стали называть температурой или точкой Кюри¹⁾.

Обширные исследования намагничивания и тепловых эффектов в никеле в области температуры Кюри принадлежат Вейссу и его сотрудникам [3]. Вейсс разработал методы определения температурной зависимости самопроизвольной намагниченности. Знание температурной зависимости самопроизвольной намагниченности необходимо для уяснения характера магнитного превращения в изучаемом веществе.

Большое внимание изучению ферромагнитного превращения в свое время уделили немецкие физики и, особенно, В. Герлах. В своем известном обзоре «Проблема температуры Кюри» [4] он систематизировал и обобщил описанный в литературе до 1938 г. экспериментальный материал по исследованию магнитных и различных «немагнитных» явлений в области точки Кюри. Значительные заслуги в исследовании явлений в области ферромагнитного превращения принадлежат также Рожанскому [5], Поттеру [6], Саксмиту [7] и др. Однако многие важные вопросы, связанные с поведением тел в этой области, до сих пор остаются невыясненными или спорными. К числу последних относятся, например, вопрос об истинном температурном ходе самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри, причины «размытости» магнитного превращения в сплавах, ферритах и антиферромагнетиках, вопрос о существовании «остатков» самопроизвольной намагниченности выше температуры Кюри, характере температурной зависимости упругих, электрических, тепловых и других свойств вблизи точки Кюри. Остается неясным даже вопрос, что принимать за температуру Кюри и как ее определять. Все это объясняется тем, что изучение природы магнитного превращения наталкивается на значительные трудности экспериментального характера. Методы определения самопроизвольной намагниченности вблизи температуры Кюри очень сложны. Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что

¹⁾ Сведения о том, что железо при сильном нагреве теряет ферромагнитные свойства, были известны с очень давних времен [2],

до сих пор в литературе имеются очень скудные сведения о температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнетиков вблизи температуры Кюри, особенно для сплавов и ферритов.

Теория магнитного превращения также мало разработана. В литературе, особенно зарубежной, для теоретической трактовки явлений вблизи температуры Кюри обычно привлекается модель молекулярного поля Вейсса — Гейзенберга. Однако использование этой модели, позволившей понять сущность ферромагнетизма, антиферромагнетизма и нескомпенсированного антиферромагнетизма, для описания явлений в области точки Кюри дает сугубо качественные и ориентировочные результаты; даже для такого «простого» ферромагнетика, каким является никель, не удается «втиснуть» экспериментальные результаты в теорию Вейсса — Гейзенберга. Для того чтобы как-то «примирить» эту теорию с опытом, пришлось учитывать температурную зависимость постоянной молекулярного поля, а также объемную зависимость этого фактора [8]. Это носит искусственный характер и не имеет под собой реального физического фундамента, ибо постоянная молекулярного поля является коэффициентом весьма грубой, приближенной теории, и, следовательно, теория Вейсса — Гейзенберга неприменима для количественного описания явлений в области температуры Кюри. С другой стороны, различные варианты уточнения теории Вейсса — Гейзенберга, основанные на статистических, квазиклассических представлениях (учет ближнего порядка), также не дали существенных результатов в этом направлении. Они позволили объяснить лишь с качественной стороны некоторые детали ферромагнитного превращения.

До сих пор не было сделано попытки построить строгую микроскопическую (квантовую) теорию магнитных явлений вблизи температуры Кюри, так как последовательное квантовомеханическое рассмотрение этой проблемы представляет собой исключительно сложную задачу. Поскольку создание строгой микроскопической теории ферромагнитного превращения в настоящее время наталкивается на большие трудности, первоочередной задачей является термодинамическое рассмотрение проблемы. В работах Ландау [9], Вонсовского [10], Гинзбурга [11], Семенченко [12] указывалось на целесообразность такого рассмотрения. В этих работах

дается ряд соотношений термодинамического характера для описания магнитных явлений вблизи точки Кюри, что можно считать большим успехом в теории магнитных превращений. В дальнейшем эта теория была распространена автором [20] для описания явлений, связанных с воздействием упругих напряжений на магнитные превращения (магнитоупругие явления, магнитострикция и др.).

В настоящей книге приводятся результаты исследований различных явлений в окрестности точки Кюри, полученные автором с сотрудниками, а также данные, имеющиеся в литературе. При этом в отличие от других монографий и обзоров, в которых для интерпретации явлений в области магнитных превращений используется модель Вейсса — Гейзенберга [3, 4, 5, 7, 8, 14, 15), здесь применяется термодинамический метод, разработанный в упомянутых работах [9, 10, 11, 20], а также новые модельные представления ($s-d$ -обменная модель Вонсовского). Применение этих методов вызвано стремлением дать более строгое и всеобъемлющее объяснение явлениям в области магнитного превращения в различных материалах. Хотя термодинамическая теория рассматривает идеализированный случай — точечное магнитное превращение, тем не менее применение ее к реальным ферро- и ферри-магнетикам (в том числе к сплавам и ферритам) оказывается весьма плодотворным. Подход к исследованиям магнитных превращений с точки зрения термодинамики позволил проанализировать температурную зависимость самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри в реальных материалах, зависимость различных магнитных и «немагнитных» явлений в окрестности этой точки от магнитного поля, упругих напряжений и температуры. Многие из найденных закономерностей ранее оставались невыявленными. К их числу относится, например, влияние упругих напряжений на самопроизвольную намагниченность и магнитострикцию, сопутствующую парапроцессу, и др. Термодинамический метод рассмотрения экспериментальных данных позволил уточнить также смысл понятия температуры Кюри. Преимуществом термодинамического метода является и то, что он в отличие от модельных теорий позволяет проанализировать опытный материал для любых ферро- и ферримангнетиков.

Этот новый подход к изучению проблемы магнитного превращения, конечно, не может дать полного описания всех

деталей в поведении ферро- и ферримагнетиков и антиферромагнетиков в окрестности точки Кюри, но применение его позволяет выявить наиболее существенные и главные черты. Таким образом, термодинамический метод рассмотрения явлений в области точки Кюри представляет собой очень важный этап в решении проблемы магнитных превращений и может послужить базой для создания в дальнейшем более совершенной теории магнитного превращения.

В первой главе настоящей книги кратко излагаются основные положения термодинамической теории магнитного превращения. Во второй главе приводится краткая сводка результатов, которые дают различные модельные теории для истолкования явлений в окрестности точки Кюри. В третьей, основной главе книги анализируется экспериментальный материал (полученный большей частью автором с сотрудниками) по изучению различных магнитных и «немагнитных» явлений в ферромагнетиках. В четвертой главе рассматриваются явления вблизи точки антиферромагнитного превращения; эта глава почти целиком составлена по опубликованным материалам. В пятой главе анализируются магнитные и «немагнитные» явления в окрестности точки Кюри ферримагнетиков. Здесь, так же как и в третьей главе, значительная часть описываемого экспериментального материала принадлежит автору и его сотрудникам. В заключительной, шестой, главе освещаются некоторые вопросы методики опытного изучения магнитных и «немагнитных» явлений в окрестности точки Кюри.

Автор выражает глубокую признательность члену-корреспонденту АН СССР С. В. Вонсовскому, К. Б. Власову и А. А. Гусеву за ценные замечания по рукописи книги.

ГЛАВА I

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МАГНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

§ 1. Фазовые переходы 2-го рода

В настоящее время общепринято рассматривать превращения ферромагнетизм — парамагнетизм и антиферромагнетизм — парамагнетизм как фазовые переходы 2-го рода. Понятие о фазовых переходах 2-го рода впервые ввел Эренфест [16]. Согласно Эренфесту, это такие превращения, в точках перехода которых равны не только термодинамические потенциалы фаз (что является необходимым условием для любых фазовых переходов), но и их первые производные; однако вторые производные в точке перехода не равны и испытывают скачки.

В более общей аналитической форме фазовые переходы 2-го рода можно характеризовать следующими условиями.

1. Термодинамический потенциал Φ и его первые производные по температуре T и обобщенной силе X_i (давление, напряженность магнитного поля и др.)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial X_i}$$

в точке перехода непрерывны.

2. Вторые производные

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_i^2}, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T, \partial X_i}$$

имеют разрыв в точке перехода.

Рассмотрим подробнее смысл этих условий. Как известно,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S \quad \text{и} \quad \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} = x_i, \quad (1)$$

где S — энтропия и x_i — обобщенная координата (объем, самопроизвольная намагниченность, электрическая поляризация и др.). Таким образом, первое условие означает, что в точке перехода энтропия и обобщенная координата не испытывают разрыва, т. е. нет скачков энтропии и обобщенной координаты, и, следовательно

$$\Delta S = 0, \quad \Delta x_i = 0. \quad (2)$$

Это в свою очередь означает, что

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q &= T \Delta S = 0, \\ \Delta v &= 0, \\ \Delta \sigma_s &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

т. е. нет скрытой теплоты перехода ΔQ , скачка теплового расширения Δv , самопроизвольной намагниченности $\Delta \sigma_s$ и др.

Из второго условия следует, что в точке перехода имеет место разрыв производных S и x_i :

$$\Delta \frac{\partial S}{\partial T} \neq 0, \quad \Delta \frac{\partial x_i}{\partial X_i} \neq 0, \quad \Delta \frac{\partial x_i}{\partial T} \neq 0, \quad (4)$$

т. е. хотя в точке перехода 2-го рода объем, энтропия и другие характеристики непрерывны, производные их $\left(\frac{\partial v}{\partial T}, \frac{\partial v}{\partial P}, \frac{\partial S}{\partial T} \text{ и др.}\right)$ должны испытывать разрыв.

Таким образом, при переходах 2-го рода отсутствуют скачкообразные изменения Q , v и др., как это имеет место при переходах 1-го рода. Объясняется это тем, что в точке перехода 2-го рода фазы неразличимы, и лишь при удалении от нее свойства фаз и их зависимость от температуры становятся разными; это приводит к тому, что физические характеристики вещества, определяемые как производные энтропии и объема по температуре и давлению (например, теплоемкость, коэффициенты расширения и сжимаемости), стремятся при приближении к точке перехода с разных сторон к различным пределам, т. е. испытывают скачки.

Итак, в теории Эренфеста были установлены формальные признаки переходов 2-го рода. Более глубокая теория фазовых переходов 2-го рода была впоследствии разработана Ландау и Лифшицем [9], которые впервые вскрыли физический смысл этих переходов.

Как известно, всякий фазовый переход 1-го рода характеризуется следующими признаками. В некотором весьма узком интервале температур происходит перестройка кристаллической решетки вещества (меняются межатомные расстояния и углы между плоскостями решетки). В результате такой перестройки симметрия тела изменяется скачком. Одновременно происходит и изменение состояния кристалла; меняется внутренняя энергия и другие термодинамические величины, что приводит к скачкообразному изменению объема и к выделению скрытой теплоты превращения.

Однако возможны и переходы другого типа, при которых хотя изменение симметрии тела и происходит скачком, но состояние тела изменяется постепенно. Это означает, что межатомные расстояния и углы между плоскостями в точке перехода практически остаются неизменными. Поскольку состояние тела в точке такого фазового перехода остается почти неизменным, последний не сопровождается выделением или поглощением скрытой теплоты, хотя производные $\frac{\partial S}{\partial T}$,

$\frac{\partial v}{\partial T}$ и другие испытывают скачки (аномальная температурная зависимость S и v вблизи точки перехода). Такие переходы Ландау назвал фазовыми переходами 2-го рода.

Для характеристики состояния вещества при фазовом переходе 2-го рода Ландау вводит, кроме обычных параметров (например, P , T , N и др.), дополнительный параметр η , который называется параметром упорядочения. Таким образом, по Ландау, термодинамический потенциал системы вблизи фазового перехода 2-го рода может быть представлен в функции не только обычных термодинамических переменных, но и параметра упорядочения η . При помощи параметра η учитываются количественно те изменения потенциала Φ вблизи точки фазового перехода 2-го рода, которые связаны с появлением в системе (в результате фазовых переходов 2-го рода) упорядоченного расположения атомов разных сортов в сплаве, самопроизвольной намагниченности, электрической поляризации и т. д.

Параметр η изменяется от $\eta = 0$ (абсолютный беспорядок) до $\eta = 1$ (абсолютный порядок). При охлаждении вещества ниже некоторой температуры $T = \theta$ возникает переход вещества из неупорядоченного состояния в частично упорядо-

ченное. При дальнейшем понижении температуры в конце концов возникает полное упорядочение. На рис. 1 показан схематически температурный ход параметра упорядочения. Если при фазовом переходе 1-го рода параметр η с ростом температуры изменяется скачком (рис. 1, а), то при переходе 2-го рода он изменяется плавно (рис. 1, б).

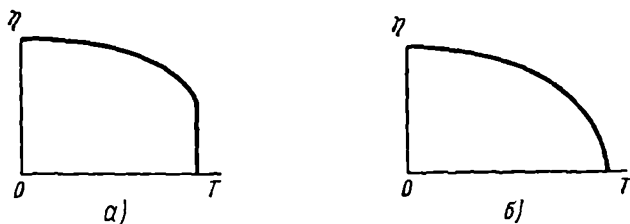


Рис. 1. Зависимость параметра упорядочения от температуры.

а — переход 1-го рода; б — переход 2-го рода.

Следует заметить, что переменная η в известном смысле неравноправна с переменными T и P . В то время как T и P могут быть заданы произвольно, значения η должны быть определены из условия минимума Φ при заданных P и T .

Вблизи точки перехода 2-го рода, где η принимает малые значения, функция Φ , согласно [9], может быть разложена в ряд по четным степеням η :

$$\Phi(T, P, \eta) = \Phi_0 + a\eta^2 + b\eta^4 + \dots, \quad (5)$$

где коэффициенты a и b являются функциями давления P и температуры T .

Равновесным является состояние, при котором $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$. Дифференцируя (5) по параметру η , приравнявая нулю и пренебрегая членами, содержащими η в степени, выше четвертой, находим два решения:

$$\eta = 0; \quad \eta = \sqrt{-\frac{a}{2b}}. \quad (6)$$

Первое решение $\eta = 0$ соответствует устойчивому состоянию выше точки перехода, а второе ($\eta = \sqrt{-\frac{a}{2b}}$) —

ниже точки перехода. Так как значение $\eta = 0$ соответствует неупорядоченному состоянию, а $\eta = 1$ — упорядоченному, то для согласия с опытом необходимо постулировать, что каждому заданному значению P соответствует некоторая температура $T = \theta$ (точка Кюри), при которой $a(T, P) = 0$ [9, 10].

Термодинамический анализ коэффициентов a и b дает следующие их значения:

$$\begin{aligned} T < \theta, & \quad T = \theta, & \quad T > \theta, \\ a < 0, & \quad a = 0, & \quad a > 0, \\ b > 0, & \quad b > 0, & \quad b > 0. \end{aligned}$$

Метод разложения термодинамической функции вблизи точки фазового перехода 2-го рода в ряд по степеням параметра упорядочения η оказался весьма плодотворным. Он позволил дать термодинамическое описание разнообразным явлениям, например атомному упорядочению в сплавах [9], поведению ферромагнетиков [10, 11, 20] и сегнетоэлектриков [17, 18] вблизи точки Кюри и др.

Следует отметить, что в настоящее время нет ясности в вопросе о сходимости разложения функции Φ , ибо до сих пор не изучены полностью свойства термодинамического потенциала непосредственно вблизи точки фазового перехода 2-го рода ([9], [19]).

Основным предположением в теории Ландау является то, что вблизи точки фазового перехода 2-го рода, где η принимает сколь угодно малые значения, функция $\Phi(P, T, \eta)$ может быть разложена в ряд по η . Однако, как отмечает Ландау, возможность такого разложения не очевидна. Дело в том, что точка фазового перехода 2-го рода является особой точкой на кривой термодинамического потенциала, поэтому такое разложение не может быть произведено вплоть до членов произвольного порядка, а коэффициенты разложения могут иметь особенности как функции P и T . В связи с этим представляет интерес рассмотрение конкретных фазовых переходов 2-го рода, в частности, ферромагнитных и антиферромагнитных переходов. Справедливость разложения (5) в данном случае может быть проверена экспериментально.

§ 2. Термодинамика ферромагнитного превращения

Вонсовский [10] и Гинзбург [11] применили теорию фазовых переходов 2-го рода, предложенную Ландау, для описания явлений вблизи точки Кюри в ферромагнетиках.

Ферромагнетик рассматривается как однодоменный, т. е. разбиение его на домены не учитывается. В качестве параметра упорядочения (η) выбирается величина $J = \frac{\sigma_s}{\sigma_0}$, где σ_s — удельная самопроизвольная намагниченность (на 1 г вещества) при данной температуре, а σ_0 — удельная намагниченность при 0°К. Величина J есть относительная намагниченность или степень дальнего магнитного порядка. С повышением температуры магнитное состояние ферромагнетика меняется постепенно; его параметр упорядочения, или, что то же, самопроизвольная намагниченность, непрерывно уменьшается. Непосредственно в самой точке Кюри J обращается в нуль. Это, однако, не вызывает разрыва первой производной термодинамического потенциала (энтропии, самопроизвольной намагниченности и др.), но вторые производные при этом должны изменяться скачком (например, теплоемкость и температурный коэффициент самопроизвольной намагниченности).

Вблизи самой температуры Кюри величина J мала, поэтому функцию Φ можно разложить в ряд по степеням J :

$$\Phi = \Phi_0 + aJ^2 + bJ^4 + \dots \quad (7)$$

(члены с нечетными степенями J не учитываются, так как разложение скалярной функции (Φ) по степеням векторной величины (J) может содержать лишь члены четных степеней). Вблизи θ коэффициент $a(P, T)$ мал по величине, поэтому, разлагая его по степеням разности $T - \theta$, можно написать:

$$a = a'_\theta(T - \theta) + \dots$$

Подставляя это выражение в (7), получаем:

$$\Phi = \Phi_0 + a'_\theta(T - \theta)J^2 + bJ^4 + \dots \quad (8)$$

Ниже точки Кюри равновесное значение J находим из условия $\frac{\partial \Phi}{\partial J} = 0$ (членами, содержащими J в степени выше че-

твердой пренебрегаем):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial J} = 2a'_\theta(T - \theta)J + 4bJ^3 = 0,$$

откуда имеем для температурного хода самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри

$$J^2 = \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2 = \frac{a'_\theta}{2b}(\theta - T). \quad (9)$$

Эта формула, полученная впервые Вонсовским [10], совпадает с аналогичной формулой, вытекающей из модели Вейсса — Гейзенберга [5, 8, 13]. Однако в отличие от последней формула (9) получена из самых общих термодинамических соображений.

Далее, используя термодинамический метод, можно найти изменение теплоемкости при переходе через температуру Кюри. Энтропия ферромагнетика равна

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} - a'_\theta J^2,$$

где $\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} = S_0 = S_{T > \theta}$ — энтропия в неупорядоченном состоянии (при $T > \theta$ $J = 0$). Дифференцируя по T выражение для S и умножая полученный результат на T , получаем:

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} = C_0 - a'_\theta T \frac{\partial J^2}{\partial T}, \quad (10)$$

где C_p — теплоемкость при данном давлении P , C_0 — теплоемкость при $T > \theta$.

Дифференцируя уравнение (9) по T , будем иметь:

$$\frac{\partial J^2}{\partial T} = -\frac{a'_\theta}{2b}.$$

Подставляя это выражение в (10) при $T = \theta$, получаем:

$$C_p = \theta \frac{(a'_\theta)^2}{2b} + C_0. \quad (11)$$

При $T > \theta$, где ферромагнитная часть теплоемкости $\theta \frac{(a'_\theta)^2}{2b}$ отсутствует, имеем $C_p = C_0$.

Таким образом, при переходе через точку Кюри изменение или скачок теплоемкости равен

$$\Delta C_p = \theta \frac{(a'_0)^2}{2b}. \quad (12)$$

Величины a'_0 , b и θ могут быть найдены из кривых намагниченности вблизи точки Кюри и, следовательно, скачок теплоемкости может быть подсчитан по магнитным характеристикам (см. гл. III).

Комбинируя предыдущие соотношения, можно также написать:

$$S = S_{T > \theta} + \frac{\Delta C_p}{\theta} (\theta - T). \quad (13)$$

При $T = \theta$ $S = S_{T > \theta}$, т. е. при переходе через температуру Кюри действительно не возникает скачка энтропии и скрытая теплота не выделяется ($T \Delta S = \Delta Q = 0$) в противоположность переходам 1-го рода.

Таким образом, термодинамический анализ ферромагнитного превращения подтверждает, что ферромагнитное превращение следует рассматривать как переход 2-го рода.

Гинзбург [11] учел в выражении термодинамического потенциала энергию магнитного поля JH :

$$\Phi = \Phi_0 + aJ^2 + bJ^4 - JH. \quad (14)$$

Из условия равновесного значения $\frac{\partial \Phi}{\partial J} = 0$ получаем уравнение для описания истинного намагничивания (парапроцесса) ферромагнетиков ¹⁾ вблизи точки Кюри

$$\alpha\sigma + \beta\sigma^3 = H. \quad (15)$$

В этом уравнении σ — удельная намагниченность, измеряемая на опыте и равная $\sigma_s + \sigma_i$, где σ_i — удельная истинная намагниченность, вызванная наложением поля H ; α и β — термодинамические коэффициенты, зависящие от P и T . Величины их выражаются через уже введенные коэффициенты a и b следующим образом:

$$\alpha = \frac{2a}{\sigma_0}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{4b}{\sigma_0^3}. \quad (17)$$

¹⁾ При наложении магнитного поля изменяется лишь величина магнитного момента домена.

Значения α и β находятся опытным путем из кривых намагниченности, снимаемых вблизи точки Кюри (см. гл. III).

Заметим, что при наложении магнитного поля вследствие возникновения парапроцесса параметр упорядочения $\eta = J$ не обращается в нуль в окрестности точки Кюри. Это же вытекает из уравнения (15). Даже в самой точке Кюри, где самопроизвольная намагниченность σ_s обращается в нуль, в ферромагнетике сохраняется намагниченность σ_i (истинная намагниченность). Вонсовский [10] показал, что на плоскости (H, T) точки Кюри не образуют линии, так как в присутствии поля вообще исчезает точка фазового перехода, и понятие точки Кюри теряет смысл. Поэтому на плоскости (H, T) точка Кюри является изолированной, лежащей на оси T ($H=0$).

Описанный выше метод разложения термодинамического потенциала в ряд может быть применен для описания магнитных превращений в антиферромагнетиках, а также в некомпенсированных антиферромагнетиках (ферримангнетиках).

Для антиферромагнетиков вблизи точки перехода термодинамический потенциал Φ можно разложить в ряд по параметрам, характеризующим магнитные моменты магнитных подрешеток. При приближении к точке Кюри эти параметры, как и в случае ферромагнетиков, стремятся всегда к нулю по закону $\sim \sqrt{\theta - T}$. В случае ферримангнетиков разложение Φ в ряд необходимо вести по разности намагниченностей подрешеток. При этом соотношения, получаемые для описания явлений в области точки Кюри ферримангнетика, не отличаются от приведенных выше соотношений для обычных ферромагнетиков.

Параметр $\eta = J$ представляет собой, как указывалось, так называемый дальний магнитный порядок. Физический смысл этого понятия заключается в следующем. При низких температурах, когда ферромагнетик (или ферримангнетик) находится почти полностью в упорядоченном состоянии, разрушение упорядоченного расположения спинов при возрастании температуры происходит очень медленно (см. рис 1, б). Однако по мере дальнейшего возрастания температуры и уменьшения η облегчается разрушение упорядоченного состояния, ибо чем больше в ферромагнетике участков с $\eta \neq 1$, тем меньше требуется энергии для дальнейшего нарушения упорядочения. Таким образом, возникает лавино-

образное нарастание неупорядоченного состояния, которое при определенной температуре (точке Кюри) приводит к полному исчезновению упорядочения. Лавинообразное уменьшение упорядоченного расположения спинов объясняется тем, что это порядок характеризует связь очень большого числа спинов. По Самойловичу [21], здесь действует своеобразный механизм «эстафетной» передачи.

Рассмотрим какой-нибудь один спин, находящийся в определенном месте решетки ферромагнетика. Этот спин непосредственно влияет только на своих соседей. Но эти последние передают его влияние уже на более удаленные спины. Таким образом устанавливается известная корреляция удаленных друг от друга спинов, хотя последние непосредственно друг с другом не взаимодействуют.

При повышении температуры тепловое движение заставляет некоторые спины устанавливаться антипараллельно, но эстафетные связи еще существуют и магнитный дальний порядок сохраняется. По мере повышения температуры все более увеличивается число антипараллельных спинов и все слабее становится корреляция в расположении удаленных спинов. Наконец, наступает такой момент, когда все «эстафетные» связи выходят из строя и дальний магнитный порядок исчезает. Температура, при которой это происходит, и есть точка Кюри.

Если бы существовал только дальний порядок, то наблюдалось бы резкое изменение температурного хода теплоемкости (рис. 2). Опыт, однако, показывает, что аномалия теплоемкости не исчезает сразу после точки Кюри.

после резкого спадания теплоемкости имеет место асимптотическое приближение к нормальному значению (пунктирная кривая на рис. 2).

Аналогичные аномалии имеют и другие «немагнитные» свойства ферромагнетиков (например, коэффициент теплового расширения, температурный коэффициент электрического сопротивления и др.). Постепенное исчезновение аномалий

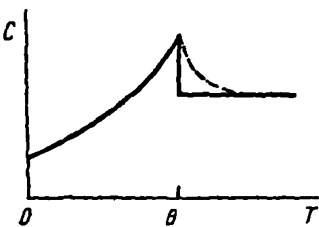


Рис. 2. Схематическое изображение температурной зависимости теплоемкости ферромагнетика вблизи точки Кюри.

«немагнитных» свойств объясняется тем, что хотя выше точки Кюри дальнего порядка не существует, однако упорядоченное расположение спинов в небольших объемах, охватывающих сравнительно небольшое число спинов, еще сохраняется (ближний порядок или флуктуации дальнего магнитного порядка)¹⁾.

§ 3. Роль флуктуаций дальнего магнитного порядка

Необходимость учета статистических флуктуаций при изучении фазовых переходов 2-го рода неоднократно подчеркивалась в литературе [12, 22, 23, 24]. Вонсовский [10], основываясь на работе Ландау [22], впервые рассмотрел этот вопрос для ферромагнитного превращения. Величина флуктуации дальнего магнитного порядка может быть вычислена при помощи общих методов. Согласно статистической физике вероятность флуктуации величины J (при постоянных P и T) пропорциональна $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$, где v — объем флуктуации, а $\Delta\Phi$ — приращение термодинамического потенциала, вызванное флуктуацией ΔJ . Непосредственно вблизи самой точки Кюри флуктуация дальнего магнитного порядка достигает максимальной величины, что вытекает из общих положений статистической физики.

Так как выше точки Кюри $J=0$, то степень магнитного порядка изменяется от значения, равного J , до нуля, т. е. величина ΔJ равна самой величине J :

$$\Delta J = J.$$

Пренебрегая в уравнении (8) членом bJ^4 , получаем:

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = a'_\theta (T - \theta) J^2 = a'_\theta (T - \theta) (\Delta J)^2.$$

Вероятность такой флуктуации равна

$$W(\Delta J) = A e^{-\frac{a'_\theta (T - \theta) (\Delta J)^2 v}{kT}},$$

¹⁾ В III гл. будет показано, что в реальных ферромагнетиках аномалии «немагнитных» свойств выше точки Кюри могут быть обусловлены также структурными неоднородностями.

где A определяется из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\Delta J) d(\Delta J) = 1.$$

После несложных вычислений получаем:

$$A = \sqrt{\frac{a'_0(T-\theta)}{\pi kT}}.$$

Для среднего значения квадрата флуктуации дальнего магнитного порядка (или относительной намагниченности) в области точки Кюри находим:

$$\overline{(\Delta J)^2} = A \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta J)^2 e^{-\frac{a'_0(T-\theta)(\Delta J)^2 v}{kT}} d(\Delta J) = \frac{kT}{2a'_0(T-\theta)v}, \quad (18)$$

Таким образом, при приближении к температуре Кюри величина $\overline{(\Delta J)^2} \rightarrow \infty$, т. е. должна сильно возрастать.

Найдя флуктуацию дальнего магнитного порядка, можно определить флуктуации других термодинамических величин. Для теплоемкости, например, получаем:

$$\overline{\Delta C_p} = \frac{k\theta}{2v} \frac{T}{(T-\theta)^2}.$$

Приведенные выше вычисления относятся к флуктуациям в каждой небольшой области тела, где имеет место самопроизвольное образование упорядоченных групп магнитных спинов под действием тепловых флуктуаций. Эти флуктуации неоднородны, они являются функцией точки, находящейся внутри объема тела, поэтому надо учитывать зависимость Φ не только от самой величины J , но, вообще говоря, и от градиента ∇J .

Считая ∇J малой величиной, можно Φ разложить по четным степеням J и ∇J :

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = a'_0(T-\theta)J^2 + bJ^4 + c(\nabla J)^2 + \dots$$

Если учесть член $c(\nabla J)^2$, то при $T = \theta$ флуктуации станут конечными, ибо в знаменателе наряду с членом $(T-\theta)^2$ появится слагаемое, не зависящее от разности температур; это и обуславливает конечность значения ΔC_p .

Флуктуационные «зародыши» упорядоченной фазы появляются не только при $T = \theta$, но и выше точки Кюри;

при приближении к θ со стороны высоких температур они становятся все более значительными. Возможно, что эти «зародыши» являются очень неустойчивыми. В одном месте тела они возникают, в другом в этот момент исчезают и т. д. Так как флуктуация магнитного момента ферромагнетика в целом должна складываться из флуктуаций моментов в отдельных частях объема тела, то, по-видимому, этот момент близок к нулю.

Учет флуктуаций дальнего порядка существен для описания различных «немагнитных» явлений в области ферромагнитного превращения.

Если кривая зависимости энергии ферромагнетика от температуры $E(T)$ без учета флуктуаций имеет при $T = \theta$ резкий излом, а при $T > \theta$ не изменяется с температурой, то при наличии флуктуаций дальнего порядка энергия зависит от температуры очень плавно. Это приводит в свою очередь к сглаживанию кривой теплоемкости $C_p(T)$ (рис. 2), электропроводности $\rho(T)$ и других «немагнитных» свойств. Влияние флуктуаций на опыте заметить трудно, так как «размытие» кривых $C_p(T)$, $\rho(T)$ в области $T = \theta$ в большей степени определяется неоднородностями структуры материала (см. гл. III).

Общее качественное описание хода ферромагнитного превращения, по Вонсовскому, состоит в следующем. В области очень высоких температур $T \gg \theta$ тепловое движение столь интенсивно, что оно разрушает всякую упорядоченную ориентацию магнитных спинов, даже в очень малых объемах тела. При не очень высоких температурах ($T > \theta$) по мере приближения к точке Кюри со стороны высоких температур обменные силы начинают играть важную роль и становятся достаточными для установления порядка на близких расстояниях; появляются «рои» параллельных спинов, которые, в сущности, представляют собой локальные флуктуации магнитного порядка. Однако в среднем по всему ферромагнетiku число «роев» правой и левой ориентаций одинаково, поэтому и образец в целом еще не обладает самопроизвольной намагниченностью в обычном смысле этого слова. Ориентация локальной намагниченности этих «роев» сильно зависит от теплового движения, поэтому для их параллельной ориентации требуются гораздо большие поля, чем для намагничивания ферромагнетика при $T < \theta$,

При приближении к $T = \theta$ обменная энергия становится сравнимой с тепловой энергией; в этом случае обменное взаимодействие может установить не только упорядоченное расположение спинов на близких расстояниях, но и вызвать корреляцию между «роями», т. е. здесь возникают области самопроизвольной намагниченности, магнитные моменты которых уже в сравнительно слабом поле способны ориентироваться вдоль поля.

Благодаря интенсивному развитию флуктуаций вблизи точек фазовых переходов 2-го рода существует некоторое время релаксации, необходимое для установления состояния термодинамического равновесия в системе магнитных спинов. Величина времени релаксации характеризует скорость восстановления нарушенного термодинамического равновесия (скорость «рассасывания» флуктуаций). Этот вопрос теоретически рассмотрели Ландау и Халатников [25]. Согласно их теории время релаксации должно возрастать по мере приближения системы к точке фазового перехода 2-го рода (применительно к магнитному превращению вопрос о времени релаксации рассматривается в гл. III).

В заключение отметим, что в литературе имеются попытки трактовать «размытость» превращения вблизи температуры Кюри с несколько иной точки зрения. Семенченко [12] устанавливает тождественность между фазовыми переходами 2-го рода и критическими явлениями. Он считает, что вблизи температуры ферромагнитного превращения вследствие развития флуктуаций (так как термодинамические потенциалы обеих фаз близки по величине) происходит расслоение однородной фазы на большое количество «групп» спинов, образующих магнитную дисперсную систему. По мере удаления от точки Кюри вверх или вниз дисперсность убывает, и система становится однородной. Наличие этой дисперсности в области точки Кюри и обуславливает «размытость» максимума на температурной кривой теплоемкости. Точка зрения Семенченко по существу совпадает с теоретическими положениями Вонсовского, ибо у Семенченко в неявной форме используется понятие о флуктуации дальнего магнитного порядка. Аналогичным образом дело обстоит в работах, в которых вводятся в рассмотрение гетерофазные флуктуации [23].

Из работ по термодинамическому истолкованию магнитного превращения можно сделать вывод, что наиболее пред-

почтительной является трактовка, разработанная Вонсовским и Гинзбургом на основе теории фазовых переходов 2-го рода Ландау. Ее преимуществом является то, что она оперирует параметром упорядочения; введение последнего позволяет количественно описать поведение ферромагнетиков и ферри-магнетиков в области точки Кюри. Формальная термодинамическая теория магнитного превращения может быть уточнена введением в рассмотрение флуктуаций дальнего порядка. Это позволяет объяснить с качественной стороны своеобразие характера протекания явлений в области температуры Кюри и тем самым уточнить выводы, вытекающие из формальной термодинамической теории. Следует отметить, что выводы и соотношения термодинамической теории магнитного превращения до сих пор не были подвергнуты систематической и всесторонней проверке на опытном материале.

ГЛАВА II

ЯВЛЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ И МОДЕЛЬНЫЕ ТЕОРИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Модель Вейсса и ее квантовомеханическое обоснование, данное Френкелем [26] и Гейзенбергом [27], сыграли выдающуюся роль в развитии учения о природе ферромагнетизма. Эта модель, которую в дальнейшем стали называть моделью Вейсса—Гейзенберга, была положена в основу учения о самопроизвольной намагниченности вещества. Она помогла понять в общих чертах природу ферромагнетизма и объяснить качественно многие ферромагнитные явления, а в некоторых случаях позволила дать достаточно удовлетворительное и количественное описание их, например, температурного хода самопроизвольной намагниченности железа и никеля в области температур, не слишком близких к 0°K и температуре Кюри.

Не останавливаясь на самой теории Вейсса—Гейзенберга, которая подробно излагается во многих монографиях и учебных руководствах, мы в настоящей главе рассмотрим вопрос о том, что дает модель Вейсса—Гейзенберга для описания магнитных явлений в окрестности точки Кюри. Иными словами, нас здесь будет интересовать вопрос о том, как экспериментальные данные, относящиеся к области ферромагнитного превращения, укладываются в уравнение магнитного состояния, вытекающее из модели Вейсса—Гейзенберга.

§ 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в окрестности точки Кюри

Как первоначальная теория Вейсса, так и теория Гейзенберга приводят, в сущности, к аналогичному уравнению магнитного состояния, которое мы будем записывать в сле-

дующем виде:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = L_j(a). \quad (19)$$

Здесь $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ — отношение удельных намагниченностей, взятых соответственно при произвольной температуре и абсолютном нуле, L_j — обобщенная функция Ланжевена, j — квантовое число, определяющее ориентацию магнитного момента атома μ , а величина a равна

$$a = \frac{\sigma \mu N \rho + \mu H}{kT}, \quad (20)$$

где N — постоянная молекулярного поля (пропорциональная обменному интегралу), ρ — плотность и k — постоянная

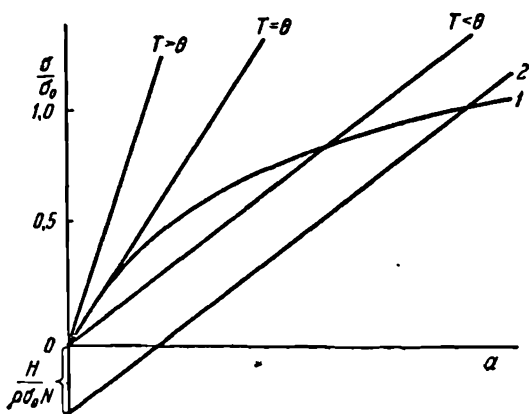


Рис. 3. Зависимость намагниченности от параметра a .

1 — график уравнения (19); 2 — график уравнения (21).

Больцмана. Для дальнейшего уравнение (20) удобнее представить в виде

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{kT}{\sigma_0 \mu N \rho} a - \frac{H}{\sigma_0 N \rho}. \quad (21)$$

Из уравнений (19) и (21), прежде всего, вытекает наличие резкой температурной границы между ферромагнетизмом и парамагнетизмом. В самом деле, из рис. 3, где представлены графики уравнений (19) и (21), следует, что

пересечение прямой 2 и кривой 1 соответствует наличию в веществе самопроизвольной намагниченности; если самопроизвольная намагниченность отсутствует, то прямая 2 и кривая 1 не пересекаются и тело находится в парамагнитном состоянии. Из рис. 3 также видно, что касательная к кривой 1 в точке $a=0$ (т. е. при $H=0$) определяет границу, по одну сторону которой имеет место ферромагнетизм (ниже касательной), а по другую — парамагнетизм. Температура, при которой прямая 2 становится касательной к кривой 1, согласно Вейссу, и есть температура (или точка) Кюри θ .

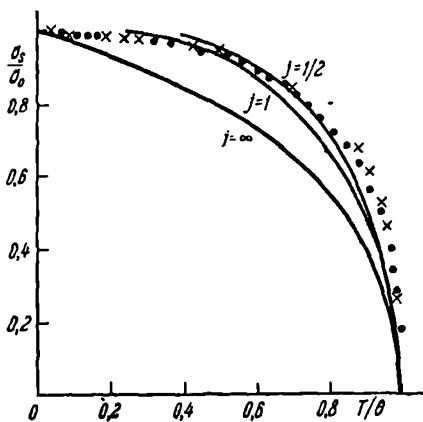


Рис. 4. Зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры для Ni и Fe.

Сплошные линии — теоретически кривые;
 ● — экспериментальные точки для Ni;
 × — для Fe.

где σ_s — самопроизвольная намагниченность (при $H=0$). Используя (22), получаем:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = L_j \left(\frac{1}{L'_j(0)} \frac{\theta}{T} \frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right). \quad (24)$$

Рассмотрим, как уравнение (24) описывает опытные данные при температурах, не слишком близких к точке Кюри. На рис. 4 приведены три теоретические кривые $L_{1/2}$, L_1 и L_∞ , которые соответствуют значениям: $j=1/2$ (магнитные мо-

Количественно значение θ получаем из условия равенства углового коэффициента касательной к кривой $L_j(a)$ в точке, где $a=0$, угловому коэффициенту прямой 2, т. е.

$$L'_j(0) = \frac{k\theta}{\mu N \rho \sigma_0},$$

откуда следует

$$\theta = \frac{\mu N \rho \sigma_0 L'_j(0)}{k}. \quad (22)$$

Рассмотрим теперь, что дает уравнение (19) для описания температурной зависимости самопроизвольной намагниченности. Из (19) и (20) при $H=0$ имеем:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = L_j \left(\frac{\mu N \rho \sigma_s}{kT} \right), \quad (23)$$

менты могут иметь две возможные ориентации: параллельные или антипараллельные), $j=1$ (магнитные моменты спарены) и $j=\infty$ (магнитные моменты могут иметь любые возможные ориентации). Последний случай соответствует теории Вейсса в первоначальном ее варианте. На этом же рисунке даны опытные результаты для Ni и Fe. Как видно из рисунка, в интервале значений $\frac{T}{\theta} = 0,5 - 0,8$ опытные данные достаточно хорошо описываются уравнением

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = L_{1/2} \left(\frac{\sigma_s/\sigma_0 \theta/T}{L'_{1/2}(0)} \right). \quad (25)$$

При более низких температурах опытные данные для Ni и Fe лучше удовлетворяют уравнению

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = L_1 \left(\frac{\sigma_s/\sigma_0 \theta/T}{L'_1(0)} \right). \quad (26)$$

В интервале температур $T/\theta=0,8-1$ имеются резкие отклонения опытных данных как от кривой $L_{1/2}$, так и от кривой L_1 .

Вопрос о температурном ходе самопроизвольной намагниченности непосредственно вблизи температуры Кюри с точки зрения теории Вейсса подробно рассмотрен Рожанским [5]. В области $T \rightarrow \theta$ величина σ_s/σ_0 очень мала. Разлагая (24) по степеням σ_s/σ_0 , имеем:

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = \frac{\sigma_s}{\sigma_0} \left(\frac{T}{\theta} \right) - \frac{3}{10} \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right)^3 \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 \frac{(j+1)^2 + j^2}{(j+1)^2} + \dots \quad (27)$$

Отсюда получаем:

$$\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right)^2 = \left(1 - \frac{T}{\theta} \right) \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \frac{10}{3} \frac{(j+1)^2}{j^2 + (j+1)^2}.$$

На рис. 5. дана теоретическая зависимость $(\sigma_s/\sigma_0)^2$ от T/θ для двух крайних случаев: $j=1/2$ и $j=\infty$; там же нанесены результаты измерений Поттера для Ni и Fe. Видно, что опытные данные сильно расходятся с теорией.

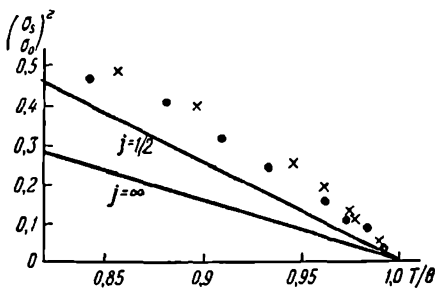


Рис. 5. Температурный ход самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри по данным измерений Поттера.

Сплошные линии — теоретические кривые
 ϕ — экспериментальные точки для Ni;
 x — для Fe.

§ 2. Кривая истинной намагниченности (парапроцесса) в окрестности точки Кюри

Разлагая функцию (19) в ряд по степеням малого параметра a , можно получить уравнение кривой истинной намагниченности (парапроцесса) непосредственно вблизи точки Кюри [14, 28]. Мы здесь рассмотрим это разложение для двух предельных случаев: $j = 1/2$ и $j = \infty$. Для этих случаев уравнение (19) можно записать в следующей форме:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \operatorname{th} a \quad \left(j = \frac{1}{2}\right), \quad (28)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a}\right) \quad (j = \infty). \quad (29)$$

Ограничиваясь вторыми членами ряда, имеем:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = a - \frac{a^3}{3} \quad \left(j = \frac{1}{2}\right),$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} \quad (j = \infty).$$

Принимая во внимание соотношения (20) и (22), а также учитывая, что $L'_{1/2}(0) = 1$ и $L'_{\infty}(0) = 1/3$ (см. [8]), получаем:

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

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{kT} + \frac{\sigma}{\sigma_0} \frac{\theta}{T} \frac{1}{\mu} - \frac{1}{45} \left(\frac{\mu H}{kT} + 3 \frac{\sigma}{\sigma_0} \frac{\theta}{T} \right)^3 \quad (j = \infty).$$

В непосредственной близости к точке Кюри ($T = \theta$) имеем следующие уравнения для кривых истинного намагничивания:

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt[3]{\frac{\mu}{3k\theta}} H^{1/2} \quad \left(j = \frac{1}{2}\right), \quad (30)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt[3]{\frac{45}{31} \frac{\mu}{k\theta}} H^{1/2} \quad (j = \infty). \quad (31)$$

На рис. 6 сплошными линиями даны теоретические прямые, точками — результаты измерений для никеля. Видно, что формулы (30) и (31) качественно удовлетворительно описывают результаты измерений; однако количественного совпадения нет. При расчетах теоретических кривых по формулам (30)

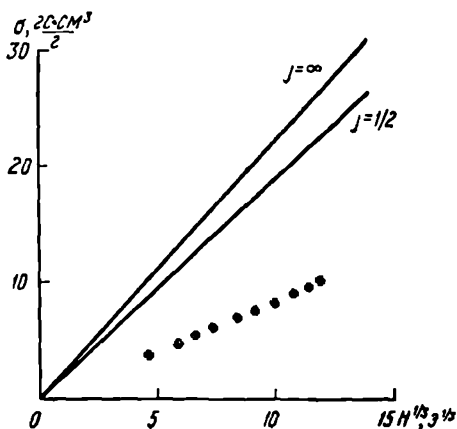


Рис. 6. Зависимость удельной намагниченности σ от $H^{1/2}$ в точке Кюри для никеля.

Сплошные линии — теоретические кривые; ● — экспериментальные точки.

и (31) мы полагали, что μ равно одному магнетону Бора (в соответствии с теорией Гейзенберга). Если же в формулы подставить среднее значение μ для Ni, равное $0,6 \mu_B$, то расхождение опытных данных с теоретическими не устраняется.

§ 3. Парамагнетизм ферромагнетиков выше точки Кюри

Теория Вейсса — Гейзенберга также используется для описания намагничивания выше точки Кюри, где ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние. В этом случае, так же как и в предыдущем, разлагают в ряд функции (28)

и (29) по степеням a . Ограничиваясь первыми членами разложения, можно написать:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = a \quad \left(j = \frac{1}{2}\right),$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{a}{3} \quad (j = \infty).$$

Подставляя (20), имеем:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\mu H}{kT} + \frac{N\rho\sigma\mu}{kT} \quad \left(j = \frac{1}{2}\right),$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{3} \frac{\mu H}{kT} + \frac{1}{3} \frac{N\rho\sigma\mu}{kT} \quad (j = \infty).$$

Дифференцируя по H , получаем удельную восприимчивость:

$$\chi = \frac{\frac{\sigma_0\mu}{kT}}{1 - \frac{\sigma_0 N\rho\mu}{kT}} \quad \left(j = \frac{1}{2}\right), \quad (32)$$

$$\chi = \frac{\frac{1}{3} \frac{\sigma_0\mu}{kT}}{1 - \frac{1}{3} \frac{\sigma_0 N\rho\mu}{kT}} \quad (j = \infty). \quad (33)$$

Далее, принимая во внимание соотношение (22), а также и равенства: $L'_{1/2}(0) = 1$ и $L'_{\infty}(0) = 1/3$, получаем из двух последних формул (независимо от значений j) соотношение

$$\frac{1}{\chi} = \frac{N\rho}{\theta} (T - \theta). \quad (34)$$

Отсюда следует, что выше точки Кюри величина, обратная удельной восприимчивости, должна быть линейной функцией T , что находится в качественном согласии с опытом. Однако опыт указывает (измерения Вейсса и Форрера, Поттера, Саксмита), что в непосредственной близости к точке Кюри, при приближении к ней со стороны высоких температур, не существует линейной зависимости $1/\chi$ от T . Из рис. 7 видно, что кривая как для никеля (рис. 7, а), так и для железа (рис. 7, б) вблизи точки Кюри имеет сильный изгиб, т. е. здесь нет даже качественного согласия между

теорией и опытными результатами. Только при достаточном удалении от точки Кюри в сторону высоких температур наступает такое соответствие.

Для описания явлений в области выше температуры Кюри используется так называемая парамагнитная точка Кюри — θ_p , которая вводится путем экстраполяции линейного участка кривой $1/\chi(T)$ до пересечения с осью температур (см.

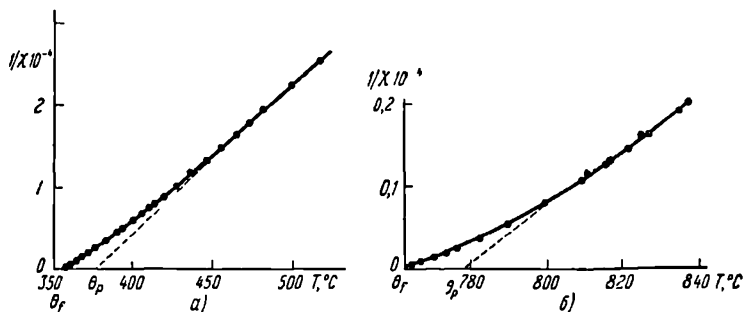


Рис. 7. Зависимость обратной величины восприимчивости от температуры в области выше точки Кюри.

a — для Ni; b — для Fe.

пунктирную линию на рис. 7). Парамагнитная точка Кюри θ_p лежит выше ферромагнитной θ_F . Существование парамагнитной точки Кюри не вытекает из модели Вейсса — Гейзенберга; введение ее является чисто искусственным приемом, примененным для упрощения описания температурного хода восприимчивости в непосредственной близости к ферромагнитной точке Кюри, который бессильна описать теория Вейсса — Гейзенберга. Заметим, что в области температур выше точки Кюри, где качественно выполняется зависимость (34), имеется количественное расхождение данных опыта с теорией.

§ 4. О температурной зависимости постоянной молекулярного поля

Поттер [6], Корнетский [29], Герлах [4] и др., добиваясь лучшего согласия уравнения (19) с опытом в области температуры Кюри, ввели в рассмотрение температурную зависимость постоянной молекулярного поля N . По Поттеру,

в никеле при переходе через температуру Кюри постоянная молекулярного поля возрастает почти в три раза. Изменение N с температурой физически может быть интерпретировано только как зависимость энергии обменного взаимодействия от межатомных расстояний, изменение которых обусловлено тепловым расширением ферромагнетика. Однако согласно расчетам [29] влияние теплового расширения в никеле при переходе через температуру Кюри должно приводить к весьма небольшим изменениям N . Тем не менее в более поздних работах [30, 31, 32] при обсуждении особенностей температурной зависимости ферромагнитных явлений также рассматривается температурная зависимость постоянной молекулярного поля.

Вонсовский [13] указал на неправильность и метафизичность такого рассмотрения. Понятие молекулярного поля в теории Вейсса не имеет реального физического смысла. В последовательных и точных квантовых расчетах, как указывает Вонсовский, это понятие, возможно, не вошло бы в теорию. Изучение температурной зависимости N является в методическом отношении несостоятельным, так как N представляет собой коэффициент, входящий в неточные, а в области точки Кюри просто неверные теории. Рассмотрение такой зависимости может привести к сомнительным и необоснованным выводам. Не имеет смысла также рассмотрение зависимости постоянной N от объема или межатомного расстояния. Последняя зависимость обычно вводится при обсуждении опытных данных по магнитострикции парапроцесса [8], по влиянию давления на точку Кюри (см. подробнее в гл. III) и др. По тем же причинам не имеет большого смысла рассматривать температурную зависимость обменного интеграла A в теории Гейзенберга, так как эта теория очень приближенная, хотя обменные силы сами по себе имеют реальный физический смысл, ибо они обуславливают существование ферромагнетизма.

В связи с рассматриваемым вопросом необходимо также указать на необоснованность заключений о поведении магнитного момента атома ферромагнетика при переходе через точку Кюри [4]. Эти заключения делают на основании следующих рассуждений. Из формулы (34) следует, что

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}.$$

где $C = \frac{\theta}{N\rho}$ — постоянная Вейсса для области температур $T \gg \theta$. Принимая во внимание соотношение (22), можно написать:

$$C = \frac{\theta}{N} = \frac{\mu\sigma_0 L'_j(0)\rho}{k}.$$

Подставляя значения (см. [8])

$$L'_j(0) = \frac{j+1}{3j}, \quad \mu = 2j\mu_B, \quad \frac{\mu_B}{k} = \frac{1}{14900},$$

получаем для значения C , отнесенного к 1 г вещества,

$$C = \sigma_0 \frac{2}{3} \frac{j+1}{14900}. \quad (35)$$

В табл. 1 даны значения C , вычисленные по формуле (35), и экспериментальные значения, полученные Саксмитом и Пирсом [33].

Таблица 1
Значения коэффициента C в никеле и железе

| Ферромагнетик | σ_0 | j | C | |
|---------------|------------|-------|-------------|-------------------|
| | | | вычисленное | экспериментальное |
| Ni | 57,6 | $1/2$ | 0,00387 | 0,00548 |
| | | 1 | 0,00516 | |
| Fe | 222 | $3/2$ | 0,00647 | 0,0227 |
| | | $1/2$ | 0,0149 | |
| | | 1 | 0,0199 | |
| | | $3/2$ | 0,0249 | |

Видно, что в никеле в парамагнитной области опыт лучше всего удовлетворяет теории в том случае, если спины спарены ($j=1$), в то время как в ферромагнитной области лучшее согласие с теорией получается тогда, когда спины изолированы (ибо здесь $j=1/2$). Для железа, как следует из табл. 1, значения C лучше совпадают с опытом при $j=3/2$.

Для железа теория дает загадочное отклонение от значений квантовых чисел и, следовательно, значений магнитных моментов элементарных магнетиков.

Таким образом, теория Вейсса в парамагнитной области приводит к неправдоподобным значениям магнитных моментов атомов (элементарных «магнетиков» в ферромагнетиках).

Происходит ли изменение магнитного момента атома ферромагнетика при ферромагнитном превращении? Этот вопрос не может быть решен в рамках грубой модели Вейсса—Гейзенберга. Всякая попытка решить его с помощью теории Вейсса—Гейзенберга должна расцениваться как искусственная. Вопрос об изменении магнитного момента атома при переходе через точку Кюри может быть выяснен, прежде всего, из исследований температурной зависимости намагниченности в сверхсильных полях (при которых имеет место абсолютное насыщение) и из измерений гиромангнитного эффекта ниже и выше точки Кюри. Первый путь был бы более непосредственным и правильным, однако осуществление его при современной технике эксперимента невозможно. Второй путь дает возможность оценить участие орбитальных моментов в ферромагнетизме выше и ниже точки Кюри.

§ 5. Учет ближнего магнитного порядка

Теория Вейсса—Гейзенберга позволяет понять основные закономерности в температурном ходе самопроизвольной намагниченности и истинной намагниченности в ферромагнитных металлах вблизи точки Кюри. Другие особенности в поведении магнитных явлений в этой области температур теория Вейсса—Гейзенберга не позволяет объяснить даже с качественной стороны (например, температурный ход теплоемкости). Количественные предсказания указанной теории, как мы видели, также не выдерживают критики. Это и понятно, ибо модель Вейсса—Гейзенберга весьма груба.

В первоначальной теории Вейсса силы взаимодействия, приводящие к самопроизвольной намагниченности, учитывались путем введения некоторого гипотетического молекулярного поля. Молекулярное поле есть аналог самоогласованного поля в кристалле, которое часто вводится в физических теориях для упрощенного расчета сложных взаимодействий системы электронов и ионов.

Способ описания взаимодействия в ферромагнетике с помощью самоогласованного поля основан на том, что каждый данный элементарный момент взаимодействует с любым

другим моментом ферромагнетика одинаковым образом (дальний порядок в расположении магнитных моментов).

В теории Гейзенберга, в которой дается квантовомеханическое обоснование модели Вейсса, вводится аналогичное упрощение, а именно, истинный энергетический спектр системы электронов ферромагнетика заменяется упрощенно спектром центров тяжести энергетических полос, что также равносильно введению некоторого самосогласованного поля. Поэтому теория Гейзенберга не могла дать больше того, что дает теория Вейсса. Более точный расчет энергетического спектра электронов, произведенный Блохом, Хольштейном и Примаковым [34] и, особенно, Боголюбовым и Тябликовым [35], позволил дать более точное описание зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнетиков от температуры [36]. Однако из-за математических трудностей расчет в основном возможен только для температур вблизи 0°K . Дайсон [37] сделал дальнейшую попытку уточнить расчет энергетического спектра электронов в ферромагнетиках. Это позволило не только уточнить зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры, но и значительно расширить область температурной применимости квантовой теории ферромагнетизма (до $1/4 \theta$).

Задача построения точной квантовомеханической теории магнитных явлений в области точки Кюри пока не решена. Поэтому развитие теории пошло по другому пути. Для того чтобы дать объяснение некоторым деталям в температурном ходе самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри и сопутствующим явлениям (например, температурному ходу теплоемкости), были сделаны попытки «усовершенствовать» теорию Вейсса — Гейзенберга путем учета ближнего порядка в расположении спинов. Эти попытки основываются на следующем соображении.

Согласно квантовомеханическим представлениям, обменные силы действуют на очень коротких расстояниях, каждый спин взаимодействует с ближайшим спином в решетке. Отсюда необходимо ввести в рассмотрение ближний порядок в расположении спинов. По этой же причине и энергия ферромагнетика должна зависеть от ближнего магнитного порядка.

Применение классической статистики к расчету ближнего порядка в расположении спинов («квазиклассическая»

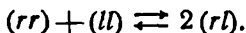
трактовка ферромагнетизма) может дать лишь качественную картину явлений в области точки Кюри. В литературе имеется большое число теоретических работ по квазиклассическому расчету ближнего магнитного порядка в ферромагнетиках, часто с использованием весьма громоздкого математического аппарата [38—41], применение которого, однако, совершенно неоправданно, как отмечалось выше, из-за чисто иллюстративного характера этого метода описания ферромагнетизма.

Чтобы показать возможности квазиклассического метода для объяснения явлений вблизи точки Кюри, мы приведем очень сокращенное изложение расчета Стильбанса [42]. Этот расчет является наиболее простым и наглядным.

Для учета ближнего магнитного порядка в расположении спинов Стильбанс использует так называемый «квазихимический» метод. Если отсчитывать энергию от состояния полного порядка, то можно записать выражение для энергии ферромагнетика в виде

$$E = 2An_{rl}, \quad (36)$$

где A —обменный интеграл для ближайших соседних спинов, n_{rl} —число антипараллельных соседств. Для того чтобы найти при каждой температуре значение энергии, необходимо определить равновесное значение трех взаимно связанных величин: n_{rl} , n_{rr} и n_{ll} (где n_{rr} и n_{ll} —числа параллельных соседств соответственно правых и левых спинов). Числа параллельных и антипараллельных соседств можно рассматривать как концентрации компонент (rr) , (ll) , (rl) , между которыми происходит реакция, аналогичная химической



Можно показать, что эта реакция имеет место при любой перегруппировке спинов, не изменяющей общего количества правых N_r и левых N_l спинов. Проводя аналогию между химической реакцией и «реакцией» между параллельными и антипараллельными спиновыми соседствами, Стильбанс применяет для определения равновесных значений «концентрации» параллельных и антипараллельных соседств так

называемый закон действующих масс

$$\frac{n_{rr}n_{ll}}{n_{rl}^2} = \frac{Z_{rr}Z_{ll}}{Z_{rl}^2} = \frac{e^{\frac{4A}{kT}}}{4}, \quad (37)$$

где Z_{rr} , Z_{ll} и Z_{rl} — статистические суммы параллельных и антипараллельных соседств. Подставляя в (37) соотношения

$$n_{rr} = \frac{N_r Z - n_{rl}}{2} \quad \text{и} \quad n_{ll} = \frac{N_l Z - n_{rl}}{2},$$

где Z — число ближайших соседей в решетке (координационное число), имеем:

$$n_{rl} = \frac{NZ}{2} \frac{\sqrt{1 + 4 \frac{N_r N_l}{N} (4C - 1)} - 1}{4C - 1}. \quad (38)$$

Здесь через C обозначено выражение $C = \frac{e^{\frac{4A}{kT}}}{4}$. Относительную намагниченность $J = \frac{\sigma_s}{\sigma_0}$ можно выразить следующим образом:

$$J = \frac{N_r - N_l}{N}.$$

Здесь J определяет дальний магнитный порядок. Подставляя это соотношение в уравнение (38), получаем:

$$n_{rl} = \frac{NZ}{2} \frac{\sqrt{1 + (1 - J^2)(4C - 1)} - 1}{4C - 1}. \quad (39)$$

Выражение (39) связывает ближний и дальний порядки при каждой данной температуре. Подставляя (39) в выражение для энергии (36) и находя условие минимума последней, Стильбанс приходит к следующему уравнению магнитного состояния:

$$J = \text{th} \frac{ZA}{kT} \frac{J}{\sqrt{1 + (1 - J^2)(4C - 1)}}. \quad (40)$$

Полученное уравнение отличается по своему виду от уравнения Вейсса — Гейзенберга лишь наличием подкоренного выражения в знаменателе (величина которого, впрочем,

мало отличается от единицы). Учет ближнего порядка, таким образом, не вносит существенных изменений в ход теоретической кривой температурной зависимости самопроизвольной намагниченности. Для энергии при $T < \theta$ получается выражение

$$E \approx \frac{NZA}{2} (1 - J^2),$$

но при $T > \theta$

$$E = \frac{NZA}{1 - e^{-\frac{2A}{kT}}},$$

т. е. энергия ферромагнетика не исчезает в точке Кюри; она стремится к нулю при $T \rightarrow \infty$. Это дает возможность в качественной форме объяснить существование «остатков» ферромагнитных аномалий теплоемкости и других «немагнитных» свойств в области выше точки Кюри. Полученный результат, однако, вытекает также из более общих термодинамических соображений при учете флуктуаций магнитного дальнего порядка (см. гл. I). В этом смысле учет ближнего порядка эквивалентен учету флуктуаций дальнего магнитного порядка.

§ 6. Учет $s-d$ -обменного взаимодействия

Температурный ход самопроизвольной намагниченности непосредственно вблизи точки Кюри, как следует из соотношения (27), может быть описан формулой

$$J^2 = \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right)^2 = \xi \left(1 - \frac{T}{\theta} \right), \quad (41)$$

где ξ — константа. Если в (27) положить $j = 1/2$, то $\xi \approx 3$; последнее значение ближе всего удовлетворяет опыту для чистых ферромагнитных металлов. Тем не менее и в этом случае расхождение опытных данных с теорией весьма велико. Величина ξ для Ni и Fe всегда имеет значение, большее трех.

Вонсовский и Власов показали [43], что количественное совпадение формулы (41) с опытом можно улучшить, если учесть обменное взаимодействие внутренних $3d$ -электронов с внешними $4s$ -электронами в металле. В отличие от модели Френкеля — Гейзенберга, в которой фактически принимается во внимание только взаимодействие между d -электронами соседних атомов, авторы предположили, что, помимо силь-

ного $d-d$ -взаимодействия имеется обменное взаимодействие между s - и d -электронами, причем s -электроны образуют в металле газ свободных электронов. Полная свободная энергия в этом случае запишется в виде

$$F = F_s + F_d. \quad (42)$$

Здесь F_s — свободная энергия s -электронов; выражение ее авторы дают в следующем виде:

$$F_s = n \left[-\alpha' J_d J_s + \lambda (\beta + \beta' J_d) (1 + J_s)^{3/2} + \lambda (\beta - \beta' J_d) (1 - J_s)^{3/2} \right], \quad (43)$$

где n — число s -электронов в единице объема, J_d и J_s — относительные намагниченности d - и s -электронов, λ — коэффициент порядка трех. Постоянные α' , β , β' соответственно равны:

$$\alpha' = \frac{1}{2} (A_{sd}^0 + 6A_{sd}); \quad \beta = -I_s + \frac{1}{2} A_{sd}; \quad \beta' = \frac{1}{2} A_{sd},$$

где A_{sd}^0 — интеграл обмена между s - и d -электронами в одном узле; A_{sd} — соответствующий интеграл обмена в соседних узлах; I_s — интеграл переноса s -электронов.

Для свободной энергии F_d в случае температур, близких к точке Кюри, можно написать:

$$F_d = -NkT \ln \operatorname{ch} \frac{b}{2kT} J_d + \frac{1}{4} NbJ_d^2, \quad (44)$$

где N — число d -электронов в 1 см^3 , b — величина, пропорциональная интегралу обмена d -электронов соседних узлов.

Равновесные значения J_s и J_d находятся из условий минимума полной энергии. Дифференцируя (42) по J_s и J_d и приравнявая результат нулю, получим:

$$J_s = \frac{9}{20\lambda} \frac{\gamma}{\beta} J_d, \quad (45)$$

$$J_d = \frac{\theta}{\theta_d} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{\theta} \right)},$$

где

$$\gamma = \alpha' - \frac{10}{3} \lambda \beta' = \frac{1}{2} A_{sd}^0 - 2A_{sd},$$

θ_d — температура Кюри с учетом только взаимодействия d -электронов ($\theta_d = b/2k$), θ представляет собой точку Кюри

с учетом s - d -обменного взаимодействия, при этом

$$\theta = \frac{\theta_d}{1 - \frac{9}{10} \frac{n}{\lambda N} \frac{\gamma^2}{\beta b}}. \quad (46)$$

Результирующая намагниченность ферромагнетика равна

$$\sigma_s = (NJ_d + nJ_s) \mu_e = \left(N + \frac{9}{20} \frac{\gamma}{\lambda \beta} n \right) \mu_e \frac{\theta}{\theta_d} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{\theta} \right)}. \quad (47)$$

Если $N = N_{\text{ат}} N_d$ и $n = N_{\text{ат}} n_s$, где $N_{\text{ат}}$ — число атомов в 1 см^3 , то

$$\sigma_s = N_{\text{ат}} \mu_e \left(N_d + \frac{9}{20} \frac{\gamma}{\lambda \beta} n \right) \frac{\theta}{\theta_d} \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{\theta} \right)}.$$

Для низких температур вблизи 0°K можно написать:

$$\sigma_0 = N_{\text{ат}} \mu_e \left(N_d + \frac{9}{20} \frac{\gamma}{\lambda \beta} n_s \right). \quad (48)$$

Подставляя (48) в (47), получаем для относительной намагниченности

$$J = \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right)^2 = \left(\frac{\theta}{\theta_d} \right)^2 3 \left(1 - \frac{T}{\theta} \right).$$

Сравнивая с (41), имеем:

$$\xi = 3 \left(\frac{\theta}{\theta_d} \right)^2. \quad (49)$$

При $\gamma = 0$ или $n = 0$, т. е. при условии, что s -электроны не участвуют в создании ферромагнетизма, из (46) вытекает, что $\theta = \theta_d$, и мы получаем для этого случая $\xi = 3$. Это совпадает с результатом теории Вейсса — Гейзенберга. Если s -электроны участвуют в ферромагнетизме, то согласно (47) имеем $\theta > \theta_d$ и коэффициент ξ в формуле (49) будет больше трех. Таким образом, теория Вонсовского и Власова указывает на возможность улучшения количественного совпадения формулы (41) с опытом путем учета s - d -обменного взаимодействия в ферромагнитном металле. В работе Вонсовского и Власова, по существу, квантовая теория впервые применяется для объяснения температурного хода самопро-

извольной намагниченности вблизи точки ферромагнитного превращения. Недавно ими же было показано [44], что учет $s-d$ -обменного взаимодействия позволяет объяснить особенности в температурной зависимости магнитной восприимчивости ферромагнетиков выше точки Кюри, которые не находили своего истолкования в теории Вейсса — Гейзенберга (гл. III).

§ 7. О температурной зависимости самопроизвольной намагниченности в сплавах

Трудно ожидать, чтобы уравнение магнитного состояния (19), выведенное из простых, приближенных предположений, оправдывалось бы также для ферромагнитных сплавов. Заранее можно сказать, что, так как явление ферромагнетизма обусловлено специфическим расположением атомов в решетке и характером атомного соседства, кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности в сплавах должны отличаться от кривых для чистых ферромагнитных металлов. Для сплавов кривые $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}(T/\theta)$ имеют

более пологий вид, чем для металлов. Теория температурной зависимости самопроизвольной намагниченности для сплавов разработана очень мало; две попытки, сделанные в этом направлении, носят качественный характер [45, 46].

Биттер [45] в 1938 г. впервые поставил вопрос о возможности обобщения уравнения состояния Вейсса — Гейзенберга на случай бинарных ферромагнитных сплавов. Он вводит представление о двух подрешетках ферромагнетика, обладающих тем свойством, что магнитные моменты атомов, находящиеся в одной подрешетке, взаимодействуют только с моментами атомов другой подрешетки. С помощью этих представлений Биттер стремится объяснить зависимость $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$ от T/θ и зависимость температуры Кюри от состава сплава и расположения атомов в подрешетках. Другая попытка в этом направлении принадлежит Вонсовскому [46]. Он показал, что для решетки, состоящей из атомов сорта a и сорта b , необходимо учитывать обменные интегралы вида A_{aa} , A_{bb} и A_{ab} . Обобщая теорию ферромагнетизма Френкеля — Гейзенберга на этот, более сложный случай, Вонсовский получил

формулу температурной зависимости самопроизвольной намагниченности для бинарного сплава

$$\sigma_s = \sigma_0 \operatorname{th} \frac{z\sigma_s}{2\sigma_0 kT} [n_a(n_a - n_b P) A_{aa} + 2n_a n_b (1 + P) A_{ab} + \\ + n_b(n_b - n_a P) A_{bb}], \quad (50)$$

где n_a и n_b — относительные концентрации атомов a и b в сплаве, z — координационное число решетки, P — степень атомного упорядочения. Для совершенно неупорядоченного сплава ($P=0$) выражение (50) принимает обычный вид:

$$\sigma_s = \sigma_0 \operatorname{th} \frac{\sigma_s}{\sigma_0} \frac{\theta}{T},$$

где $\theta = \frac{z}{2k} (n_a^2 A_{aa} + 2n_a n_b + n_b^2 A_{bb})$ — температура Кюри сплава.

Таким образом, по Вонсовскому, температурная зависимость самопроизвольной намагниченности сплава имеет тот же вид, что и для чистого металла. Различие сводится к иному выражению для температуры Кюри (последнему вопросу и посвящена в основном работа Вонсовского; см. также [47]). Влияние состава и степени атомного упорядочения на температурную зависимость самопроизвольной намагниченности сплава до сих пор не подвергнуто теоретическому рассмотрению. Следует заметить, что формула (50), выведенная из весьма грубых и приближенных квантовомеханических предпосылок, носит весьма качественный характер. При низких температурах можно найти точный температурный ход $\sigma_s(T)$, если исходить из более последовательных квантовомеханических расчетов. Так, Вонсовский [46], а затем Кондорский и Пахомов [48], применяя метод приближенного вторичного квантования, получили формулы температурной зависимости самопроизвольной намагниченности в виде «закона трех вторых» для бинарных упорядоченных сплавов различной кристаллической структуры и различного состава.

ГЛАВА III

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ

§ 1. Термодинамическое описание истинного намагничивания (парапроцесса)

Вблизи температуры Кюри вследствие малых значений констант магнитной анизотропии и магнитоstriction процессы смещения и вращения заканчиваются уже в сравнительно слабых магнитных полях. В более сильных полях намагничивание ферромагнетиков вблизи температуры Кюри осуществляется за счет истинного намагничивания (парапроцесса), которое здесь очень велико и определяет почти полностью ферромагнитное поведение вещества.

На рис. 8 приведены изотермы намагниченности чистого никеля. Как видно из рисунка, по мере возрастания температуры магнитное насыщение наступает в более слабых полях, чем при комнатной температуре; это свидетельствует о том, что процессы смещения и вращения при приближении к температуре Кюри заканчиваются в очень слабых полях (несколько десятков эрстед). В области температур 350—360° намагничивание, которое в этой области носит резко нелинейный характер, в основном осуществляется за счет парапроцесса.

Для термодинамического описания истинного намагничивания вблизи точки Кюри уравнение (15) удобнее представить в виде

$$\alpha(\sigma_s + \sigma_i) + \beta(\sigma_s + \sigma_i)^3 = H, \quad (51)$$

где $\alpha = \frac{2a}{\sigma_0}$, $\beta = \frac{4b}{\sigma_0^3}$ и σ_i — истинная намагниченность, вызванная полем.

На рис. 9—11 представлена зависимость $\frac{H}{\sigma}$ (σ^2) ($\sigma = \sigma_s + \sigma_i$ — измеряемая на опыте намагниченность) для чистого никеля и сплавов по данным работ [49, 53]. Уравнение (51) достаточно хорошо удовлетворяет опыту как для чистого никеля, так и для сплавов. Отклонения от прямой наблюдаются лишь в слабых полях, где еще имеют место

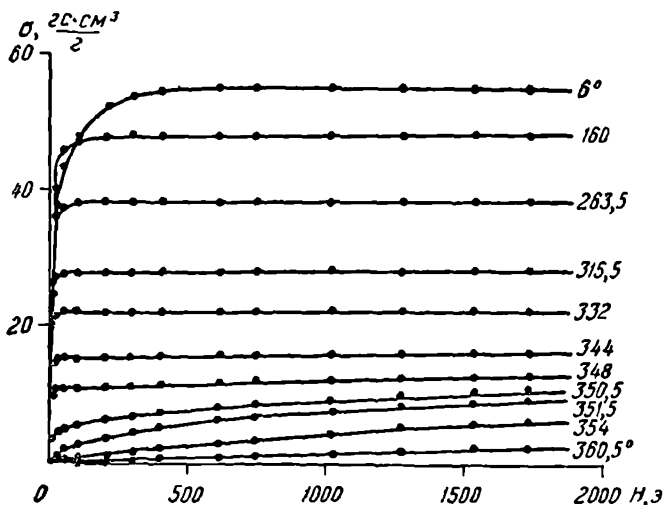


Рис. 8. Изотермы намагниченности электролитического никеля.

процессы вращения и смещения, не учитываемые соотношением (51).

Непосредственно вблизи самой точки Кюри уравнение (51) должно особенно хорошо удовлетворять опыту, ибо здесь разложение (7) термодинамического потенциала Φ по степеням дает наиболее точные результаты. Кроме того, здесь влияние процессов вращения и смещения должно быть наименьшим. Уравнение для кривой намагниченности в точке Кюри найдем, если в (51) подставим $\sigma_s = 0$ и $\alpha = 0$ (условие точки Кюри):

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{(4b)^{1/3}} H^{1/3}. \quad (52)$$

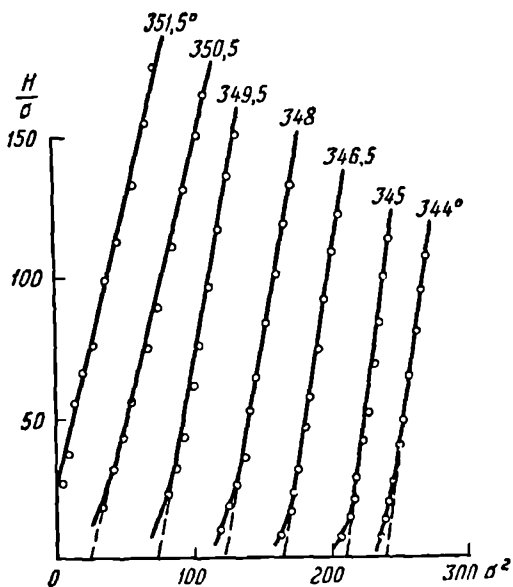


Рис. 9. Зависимость H/σ от σ^2 для электролитического никеля.

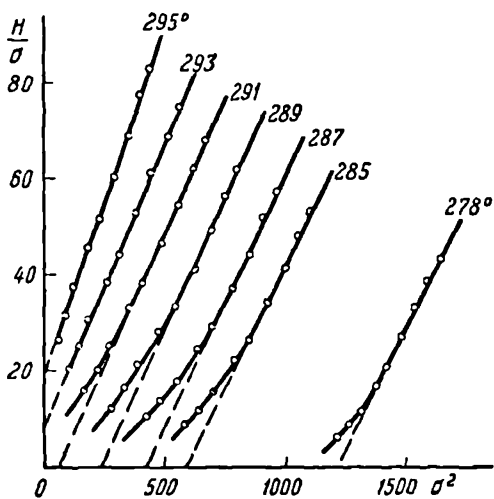


Рис. 10. Зависимость H/σ от σ^2 для сплава 36% Ni, 64% Fe.

Это соотношение хорошо оправдывается на опыте не только для чистого никеля, но и для разнообразных сплавов.

Таким образом, теория фазовых переходов 2-го рода хорошо описывает истинное намагничивание вблизи точки Кюри. Следует отметить, что при выводе уравнений (51) и (52) сделано лишь предположение, что термодинамический потенциал можно разложить в ряд по четным степеням относительной намагниченности.

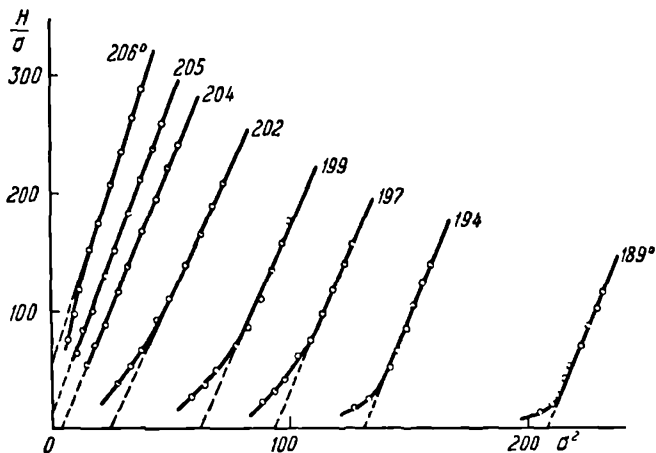


Рис. 11. Зависимость H/σ от σ^2 для сплава 15% Cu, 85% Ni.

Чрезвычайно важным для теории является определение температурной зависимости термодинамических коэффициентов α и β . Термодинамическая теория о величинах α и β и их температурной зависимости дает неполные сведения, поэтому указанная зависимость должна быть установлена опытным путем. Из рис. 9—11 следует, что значения α могут быть определены из отрезков на оси ординат, отсекаемых прямыми H/σ (σ^2). Значения коэффициентов β могут быть найдены из измерений углов наклона указанных прямых к оси абсцисс.

На рис. 12 и 13 приведена зависимость α и β от температуры для некоторых материалов. Видно, что α при $T < \theta$ имеет отрицательное значение, при $T = \theta$ $\alpha = 0$ и при $T > \theta$ $\alpha > 0$. Коэффициент β при всех температурах сохраняет по-

ложительный знак. Изменение знака коэффициента α и постоянство знака коэффициента β с температурой находятся в соответствии с выводами термодинамической теории. Однако кривые $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ для разных материалов,

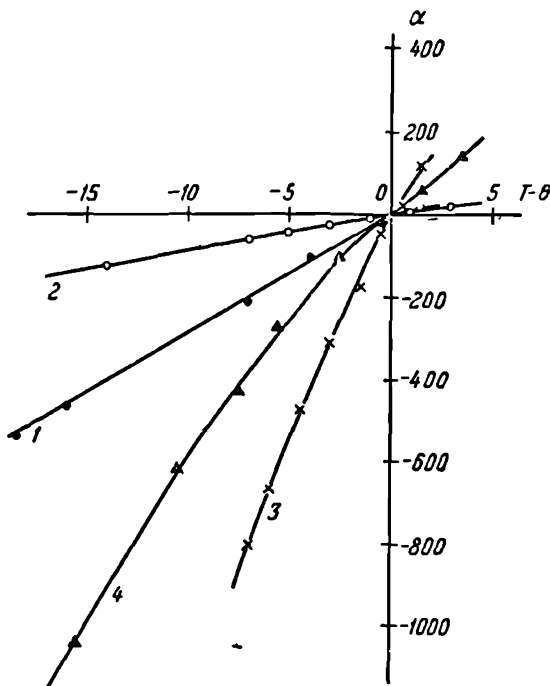


Рис. 12. Кривые температурной зависимости термодинамического коэффициента α .

1—Fe; 2—36% Ni, 64% Fe; 3—Ni; 4—15% Cu, 85% Ni.

как можно видеть из рис. 12 и 13, носят различный характер; величины α и β и вид их температурной зависимости определяются структурными особенностями ферромагнетиков. Непосредственно вблизи точки Кюри коэффициент α для всех материалов в первом приближении линейно зависит от температуры

$$\alpha = \alpha'_0 (T - \theta), \tag{53}$$

где α'_0 — коэффициент, определяющий наклон касательной к кривой $\alpha(T)$ относительно температурной оси при $T = \theta$. Сложнее обстоит дело в случае коэффициента β ; влияние

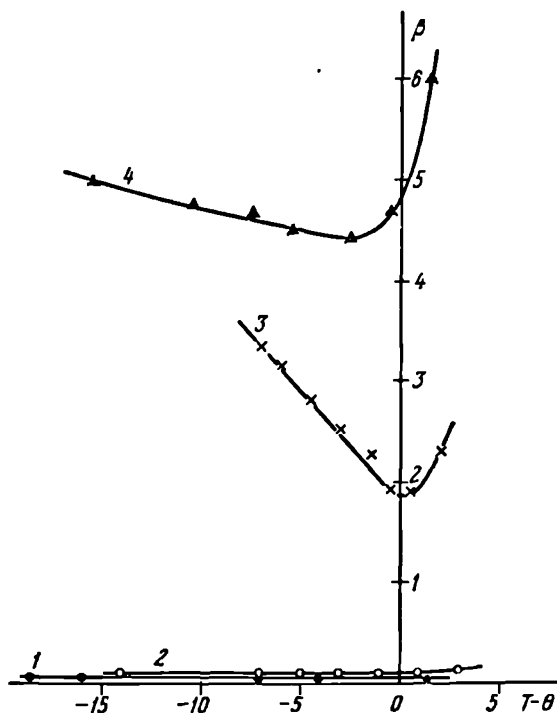


Рис. 13. Кривые температурной зависимости термодинамического коэффициента β .

1 — Fe; 2 — 36% Ni, 64% Fe; 3 — Ni; 4 — 15% Cu, 85% Ni.

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

Отметим, что кубическое уравнение типа (51) может быть получено и из модельных представлений путем разложения функции Вейсса или модифицированной ее формы (например,

функции Бриллюэна) в ряд по степеням параметра

$$a = \frac{\mu H}{kT} + \frac{\theta}{T} \frac{\sigma}{\sigma_0}.$$

Если в этом разложении пренебречь малыми членами, то можно получить соотношения, идентичные по своему виду уравнениям (51) и (52):

$$\frac{k}{\mu\sigma_0} (T - \theta) \sigma + \frac{1}{3} \left(\frac{k}{\mu} \frac{\theta^3}{\sigma_0^3 T^2} \right) \sigma^3 = H, \quad (54)$$

$$\sigma_0 = \sigma_0 \left(\frac{3\mu}{k\theta} \right)^{1/3} H^{1/3}. \quad (55)$$

Из сравнения соотношений (54) и (55) и уравнений (51) и (52) видно, что теория Вейсса не противоречит термодинамической теории ферромагнитного превращения. Однако для количественного описания опытных результатов формулы (54) и (55) непригодны, ибо значения коэффициентов в этом уравнении при σ и σ^3 не согласуются с их опытными значениями. В табл. 2 приведены значения σ_0 , вычисленные по формуле (55), и значения σ_0 , найденные при гелиевых температурах.

Таблица 2

Значения σ_0 , вычисленные по формуле (55)
и полученные из измерений вблизи 0° К

| Материал | $\theta, ^\circ\text{K}$ | σ_0 | | $1/\theta^{1/3}, \frac{1}{\text{град}}$ |
|----------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------------|---|
| | | вычисленное по (55) | полученное из измерений вблизи 0° К | |
| Ni | 624 | 119,7 | 56,8 | 0,117 |
| Fe | 1036 | 432 | 222 | 0,1 |
| 15% Cu, 85% Ni | 478 | 78,5 | 42 | — |
| 36% Ni, 64% Fe | 565 | 292 | 184,4 | 0,12 |

Видно, что вычисленные значения σ_0 во всех случаях приблизительно в два раза превосходят опытные значения, что говорит о неприменимости теории Вейсса для количественного описания намагничивания вблизи точки Кюри.

Единственный полезный вывод, который можно сделать из формулы (55), вытекающей из «микроскопической»

теории, касается зависимости парапроцесса от величины отношения $\sigma_0/\theta^{1/2}$: чем больше в данном ферромагнетике величина σ_0 и меньше θ , тем больше наклон кривой $\sigma(H^{1/2})$ в точке Кюри, т. е. тем более интенсивно протекает парапроцесс; это понятно: чем больше в данном ферромагнетике число магнитных спинов и чем меньше обменное взаимодействие между ними, тем больше эффект «возмущающего» действия магнитного поля вблизи точки Кюри.

Следует, однако, отметить, что величина $1/\theta^{1/2}$ мало меняется при переходе от одного материала к другому (в пределах $0,1—0,12 \frac{1}{\text{град}}$ (см. табл. 2)) и, следовательно, интенсивность парапроцесса вблизи точки Кюри практически определяется только величиной σ_0 . Но последний вывод вытекает и из формулы (52), т. е. пропорциональность истинной намагниченности σ_t величине σ_0 вытекает и из самых общих термодинамических соображений.

§ 2. Восприимчивость парапроцесса в окрестности точки Кюри

Обычно считают, что парапроцесс характерен только для сильных магнитных полей; поэтому парапроцесс в слабых полях почти не рассматривается. Между тем именно в слабых полях он протекает наиболее интенсивно. В области низких температур наблюдение парапроцесса в слабых полях невозможно, так как этому «мешают» процессы смещения и вращения. Вблизи температуры Кюри можно изучать парапроцесс и в слабых полях.

Для выявления зависимости парапроцесса от поля вблизи точки Кюри найдем восприимчивость парапроцесса $\chi_n = \frac{d\sigma_t}{dH}$. Дифференцируя (51) по H , имеем:

$$\chi_n = \frac{1}{\alpha + 3\beta(\sigma_s + \sigma_t)^2}. \quad (56)$$

Для начальной восприимчивости парапроцесса (при $H \rightarrow 0$) из (56) после подстановки $\sigma_t = 0$ и $\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ (см. III гл., § 3)

получаем:

$$(\chi_n)_{H \rightarrow 0} = -\frac{1}{2\alpha}. \quad (57)$$

При приближении к точке Кюри, где $\alpha = 0$, величина $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}$ согласно (57) должна неограниченно возрастать. На практике, однако, поскольку χ_n всегда измеряется в некотором конечном поле, восприимчивость следует формуле (56), которая

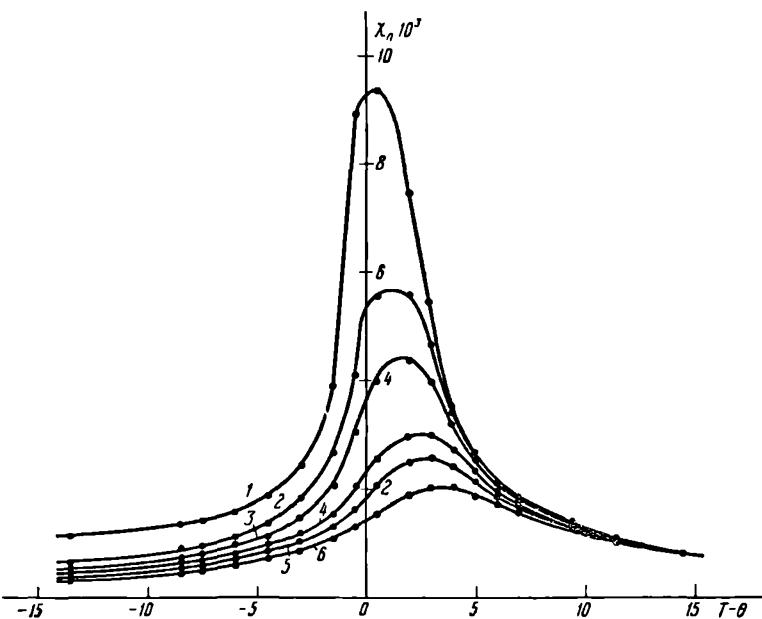


Рис. 14. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса для никеля.

1— $H=206$ э; 2— $H=413$ э; 3— $H=619$ э; 4— $H=1032$ э; 5— $H=1290$ э; 6— $H=1755$ э.

дает конечное значение χ_n в точке Кюри. На рис. 14 и 15 даны результаты измерения температурной зависимости восприимчивости парапроцесса для никеля и сплава 36% Ni, 64% Fe. Видно, что вблизи точки Кюри χ_n достигает максимума; этот результат находится в соответствии с формулами (56) и (57), ибо при $T = \theta$ $\alpha \rightarrow 0$.

Подставляя в (57) соотношение (53), получаем для области температур $T < \theta$:

$$(\chi_n)_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T < \theta}} = -\frac{1}{2\alpha'_\theta (T - \theta)}. \quad (58)$$

Для области $T > \theta$, пренебрегая в (51) кубическим членом и полагая $\sigma_s = 0$, после дифференцирования по H имеем:

$$(\chi_n)_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T > \theta}} = \frac{1}{\alpha'_\theta (T - \theta)}. \quad (59)$$

Поделив (59) на (58), получаем так называемое правило «двойки» [11]

$$\frac{(\chi_n)_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T > \theta}}}{(\chi_n)_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T < \theta}}} = -2. \quad (60)$$

Согласно этому правилу начальная восприимчивость парапроцесса вблизи точки Кюри (со стороны более высоких

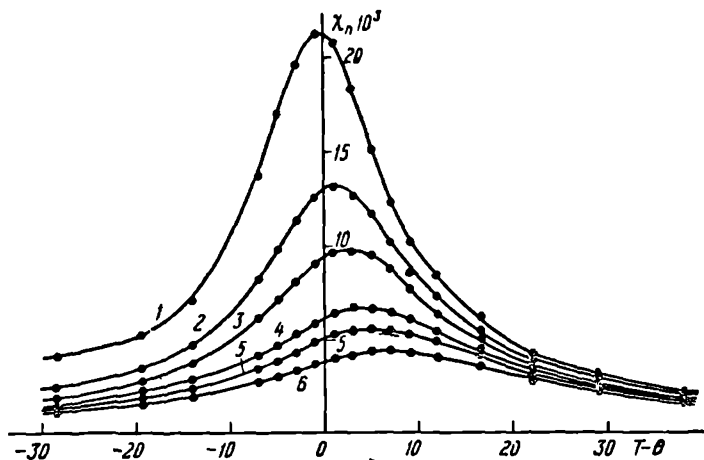


Рис. 15. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса для сплава 36% Ni, 64% Fe.

1 — $H=206$ э; 2 — $H=413$ э; 3 — $H=619$ э; 4 — $H=1032$ э; 5 — $H=1290$ э; 6 — $H=1755$ э.

температур) должна быть в два раза больше, чем начальная восприимчивость, соответствующая температурам ниже точки

Кюри (максимум кривой начальной восприимчивости $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}(T)$ лежит в точке Кюри).

Следует заметить, что правило «двойки» вытекает также из разложения в ряд функции типа Вейсса—Гейзенберга (см., например, [14]). Экспериментальная проверка этого правила, однако, затруднительна, так как на опыте значения $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}$ в чистом виде невозможно определить. Про-

верку правила «двойки» подстановкой в (60) вместо значений начальной восприимчивости парапроцесса величин восприимчивости парапроцесса, измеренных в сильных полях [14], нельзя признать корректной.

Измерения позволили установить, что восприимчивость парапроцесса вблизи температуры Кюри сильно зависит от поля. На рис. 16 даны кривые обратной величины восприимчивости парапроцесса для электролитического никеля в окрестности температуры Кюри, снятые в различных полях. Видно, что в области $T < \theta$ прямые $1/\chi_n(T)$ в зависимости от величины поля меняют свой наклон. Следует также указать, что для этой проверки нельзя брать приведенные на рис. 16 значения $1/\chi_n$, соответствующие области $T > \theta$. Дело в том, что в области температур, непосредственно примыкающих к точке Кюри, величина парамагнитной восприимчивости, которую согласно термодинамической теории необходимо подставлять в соотношение (60), сильно искажается «остатками» самопроизвольной намагниченности (см. III гл., § 17). Зависимость χ_n от H легче всего выявить непосредственно вблизи точки Кюри. Дифференцируя (52) по H , имеем:

$$(\chi_n)_0 = \frac{\sigma_0}{3\sqrt[3]{4b}} H^{-2/3}. \quad (61)$$

Из формулы (61) следует, что величина максимума восприимчивости парапроцесса в окрестности точки Кюри должна уменьшаться с увеличением поля. Этот вывод теории согласуется с опытом. Из рис. 14 и 15 видно, что чем больше поле, тем меньше величина $(\chi_n)_0$. Также видно, что поле весьма сильно «размывает» кривую $\chi_n(T)$. Вероятно, существует такое сильное поле, при котором кривая $\chi_n(T)$ совсем «сглаживается» и максимум на кривой восприимчивости исчезает. Можно показать, что положение максимума восприимчивости парапроцесса смещается с увеличением поля

в сторону высоких температур. Это также легко обнаруживается из кривых, приведенных на рис. 14 и 15.

Температурная зависимость начальной восприимчивости парапроцесса в области $T < \theta$, подобно температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, могла бы служить характеристикой магнитного превращения в ферромагнетиках. Кривая же температурной зависимости восприимчивости парапроцесса, измеренная в каком-либо поле, не

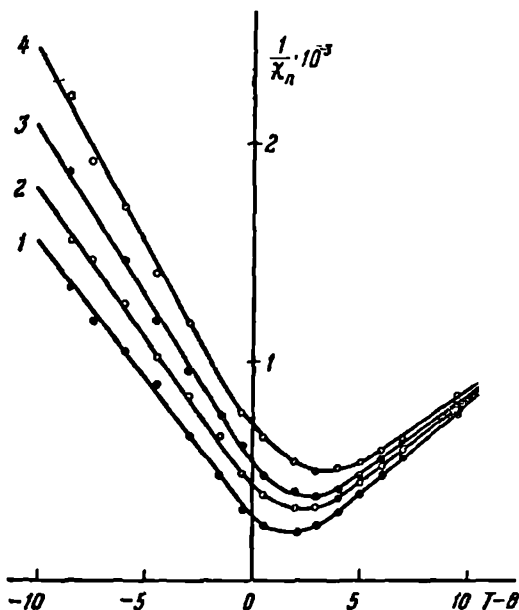


Рис. 16. Зависимость обратной величины восприимчивости от температуры в окрестности точки Кюри для электролитического никеля.

1 — $H=619$ э; 2 — $H=1032$ э; 3 — $H=1290$ э; 4 — $H=1755$ э.

может служить для этой цели. Такая кривая будет отличаться и в количественном и в качественном отношении от кривой $(\chi_n)_{H \rightarrow 0}(T)$. С ростом магнитного поля величина χ_n уменьшается (см. рис. 14 и 15), а «ширина» кривой возрастает; кроме того, максимумы кривых смещаются в сторону высоких температур. Таким образом, и определение

температуры Кюри по максимумам кривых $\chi_n(T)$, строго говоря, тоже невозможно. Только положение максимума начальной восприимчивости парапроцесса дает точное значение температуры Кюри.

Все сказанное в отношении влияния поля на восприимчивость парапроцесса находится в соответствии с самыми общими термодинамическими соображениями, изложенными в гл. I. Согласно этим соображениям, на плоскости (H, T) точка Кюри является изолированной точкой и должна лежать на оси T только при $H=0$. Отсюда и следует, что в присутствии поля по кривым $\chi_n(T)$ невозможно точно определить значение θ и делать выводы о характере магнитного превращения.

§ 3. Зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры

Определение самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри путем линейной экстраполяции кривых истинной намагниченности к нулевому полю, как это обычно делается при низких температурах, невозможно, ибо здесь кривая $\sigma_i(H)$ резко нелинейна. Существуют следующие способы определения температурного хода самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри.

1. Метод линий равной намагниченности, предложенный Вейссом и Форрером [3], состоящий в том, что результаты измерений истинной намагниченности при различных температурах представляют в виде графиков $H(T)_{\sigma_i} = \text{const}$. В области парапроцесса эти графики представляют собой прямые линии. Производя экстраполяцию к $H=0$, находят температуру, при которой σ_i численно равна σ_s .

2. Метод «магнитокалорического эффекта» [3] состоит в экстраполяции кривых $\Delta T(\sigma^2)$, которые в области парапроцесса являются прямыми линиями, к значениям $\Delta T=0$ или, иными словами, к $H=0$; прямые отсекают на оси абсцисс отрезки $\sigma^2 = \sigma_s^2$. Этот метод имеет строгое термодинамическое обоснование (см., например, [8]).

Аналогичным способом можно определить величину σ_s , используя данные измерений магнитострикции парапроцесса [50] или гальваномагнитного эффекта [51], если

достаточно малы указанные эффекты за счет процессов смещения и вращения, что обычно имеет место вблизи точки Кюри.

На опыте было установлено, что оба эти метода дают приблизительно одинаковые результаты.

3. Используя уравнение (51), можно определить температурный ход σ_s вблизи точки Кюри третьим способом [49]. Действительно из (51) при $H=0$ и $\sigma_i=0$, имеем:

$$\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (62)$$

Подставляя экспериментальные значения α и β , можно вычислить температурный ход σ_s вблизи точки Кюри.

Этот метод определения $\sigma_s(T)$ мы будем в дальнейшем называть методом термодинамических коэффициентов.

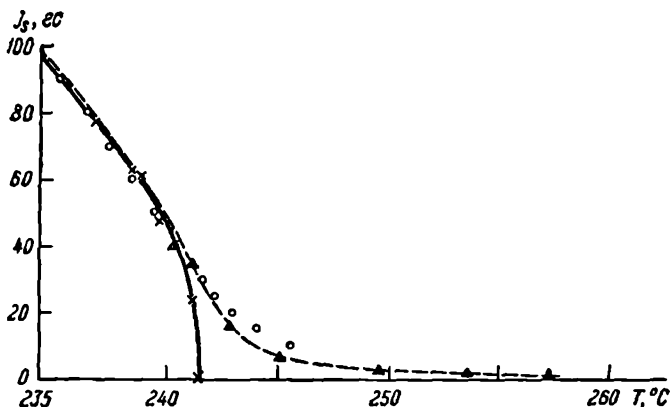


Рис. 17. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности сплава 97% Ni, 3% Si, определенная тремя различными методами.

x — метод термодинамических коэффициентов Δ — метод гальваномагнитного эффекта; O — метод линий равной намагниченности.

На рис. 17 дана температурная зависимость объемной самопроизвольной намагниченности (на 1 см^3) вблизи точки Кюри для сплава 97% Ni, 3% Si, определенная Пачесом тремя различными методами [52]: методами линий равной намагниченности, гальваномагнитного эффекта и термодинамических коэффициентов. В некотором удалении от точки

Кюри все три метода дают одинаковые результаты. Однако при приближении к точке Кюри кривые расходятся. Кривая, определенная по методу термодинамических коэффициентов, идет круто вниз, обрываясь на температурной оси. Кривые, определенные по двум другим методам, приближаются к оси температур постепенно, образуя так называемые «хвосты»

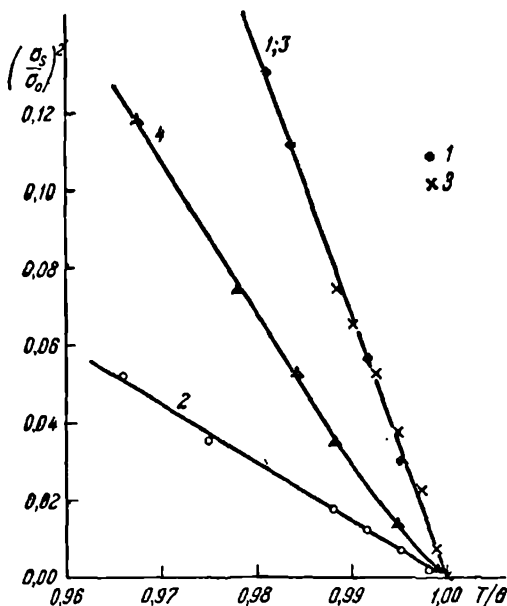


Рис. 18. Зависимость $(\sigma_s/\sigma_0)^2$ от T/θ вблизи точки Кюри.

1—Fe; 2—36% Ni, 64% Fe; 3—Ni; 4—15% Cu, 85% Ni.

самопроизвольной намагниченности. Эти «хвосты» возникают за счет «остатков» самопроизвольной намагниченности выше температуры Кюри.

Метод термодинамических коэффициентов в силу свойств уравнения (51) не дает возможности определить эти «остатки», ибо согласно термодинамической теории ферромагнитного превращения в области выше точки Кюри $\sigma_s = 0$. Применение метода термодинамических коэффициентов для

определения $\sigma_s(T)$ тем не менее представляет интерес по следующей причине.

Сопоставление кривых $\sigma_s(T)$, определяемых по методу термодинамических коэффициентов с кривыми, определенными методом 1 или 2, позволяет правильно отделять «остатки» самопроизвольной намагниченности от основной кривой $\sigma_s(T)$. Благодаря этому представляется возможным строить кривые зависимости $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$ от T/θ , которые согласно термодинамической теории ферромагнитного превращения [10] (а также модельным теориям [8]) должны носить линейный характер (см. (9) и (27)). Анализ такой зависимости дает возможность сравнивать температурный ход σ_s в различных материалах и определять влияние на него структурных факторов (см. об этом ниже). На рис. 18 дана зависимость $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$ от T/θ для некоторых (хорошо отожженных) ферромагнитных материалов по данным измерений [53], определенная по способу термодинамических коэффициентов. Видно, что линейная зависимость $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$ от T/θ хорошо соблюдается не только для чистых металлов, но и для сплавов.

§ 4. Определение температуры Кюри

В настоящее время температура Кюри ферромагнетиков определяется несколькими способами. Благодаря наличию «хвостов» самопроизвольной намагниченности и влиянию парапроцесса возможны значительные расхождения в величинах температуры Кюри, определяемых различными способами, в особенности для сплавов.

Для установления наиболее правильного способа определения температуры Кюри в работе [52] были проанализированы четыре различных способа ее определения:

1) по максимуму температурного коэффициента сопротивления $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$;

2) по максимуму отрицательного гальваномагнитного эффекта (обусловленного парапроцессом) — $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$;

3) по исчезновению самопроизвольной намагниченности (σ_s или I_s), определенной по методу термодинамических

коэффициентов или, что то же, по обращению в нуль коэффициента α ;

4) по обращению в нуль начальной проницаемости.

Результаты измерений даны в табл. 3. Ошибка в определении температуры составляла $\pm 0,3^\circ$. Магнитные и электрические характеристики измерялись на одном и том же образце при одних и тех же температурных условиях и практически одновременно.

Таблица 3

Значения температуры Кюри, определенные различными методами

| Материал | Значения температуры Кюри, определенные | | | | |
|---------------------------------|--|---|---|----------------------------|---|
| | по максимуму температурного коэффициента сопротивления | по максимуму отрицательного гальваномагнитного эффекта парапроцесса | по методу термодинамических коэффициентов | по начальной проницаемости | разность $\theta_{\alpha=0} - \theta \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ |
| 100% Ni | 346,5 | 347,7 | 348,2 | 347,8 | 1,7 |
| 96,9% Ni, 3,1% Si | 237,3 | 240,5 | 241,5 | 243,3 | 4,2 |
| 95,1% Ni, 4,9% Si | 155,2 | 158,5 | 160,5 | 160,7 | 5,3 |
| 95,1% Ni, 4,9% Si ¹⁾ | 155,2 | 157,5 | 158,5 | — | 3,3 |
| 97,5% Ni, 2,5% Mn | 310,2 | 311,8 | 313,0 | 315,0 | 2,8 |
| 80% Ni, 20% Mn | 87,1 | 92,5 | 94,7 | 97,0 | 7,6 |
| 38% Ni, 62% Fe | 293,8 | 296,0 | 303,5 | 299,8 | 9,7 |

1) После отжига.

Из таблицы видно, что у всех материалов максимум $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ расположен при более низкой температуре, чем максимум $\left(-\frac{\Delta R}{R}\right)_n$, а последний ниже температуры, при которой обращаются в нуль σ_s или I_s , или α .

Имеется некоторое несоответствие между значениями температуры Кюри, определенными по начальной проницаемости и другими методами. Это объясняется тем, что измерения температуры Кюри по начальной проницаемости в силу влияния побочных факторов менее точны, чем измерения тремя первыми методами.

Разница в определении точки Кюри различными методами (см. табл. 3) растет с ростом концентрации немагнитного элемента в сплаве, что приводит к увеличению «хвоста» самопроизвольной намагниченности. Таким образом, чем больше размытость магнитного превращения, тем больше разница в значениях точек Кюри, определенных перечисленными методами.

Для того чтобы оценить, какой метод позволяет наиболее правильно определить температуру Кюри, необходимо установить значения самопроизвольной намагниченности в точках Кюри, измеренных различными методами.

На рис. 19, 20 и 21 приведена температурная зависимость самопроизвольной намагниченности, определенная по методу термодинамических коэффициентов (пунктирная кривая) и по методу гальваномагнитного эффекта, а также температурная зависимость величин: $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$, $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$ и α для Ni, сплава 97 Ni, 3% Si и сплава 38% Ni, 62% Fe. Видно, что максимум $\frac{1}{R_0} \left(\frac{\Delta R}{\Delta T}\right)$ (или точка излома в случае сплава 38% Ni, 62% Fe) лежит в области температур, где еще имеется большая по величине самопроизвольная намагниченность. То же самое можно сказать о положении максимума отрицательного гальваномагнитного эффекта, хотя он и расположен при более высокой температуре.

Обе эти точки находятся в области температур, где кривая $\sigma_s(T)$ падает еще круто вниз. Из этого следует, что нет оснований принимать положение максимумов аномалий «немагнитных» свойств за истинную точку Кюри, как это иногда делается в литературе (например, [4]). Наиболее правильным методом определения точки Кюри является метод термодинамических коэффициентов (нахождение температуры, при которой $\alpha=0$). При этой температуре подавляющая часть объема образца находится в парамагнитном состоянии, а в ферромагнитном состоянии находятся лишь небольшие участки — «остатки» самопроизвольной намагниченности. Эта температура всегда лежит выше температуры максимумов аномалий «немагнитных» свойств. Следует отметить, что обе эти точки совпадают только в идеальном случае, когда ферромагнитное превращение «не размыто». Отметим также, что в неоднородных материалах, где это «размытие» велико, по методу

термодинамических коэффициентов определяется температура, которая является некоторой усредненной температурой Кюри для данного материала.

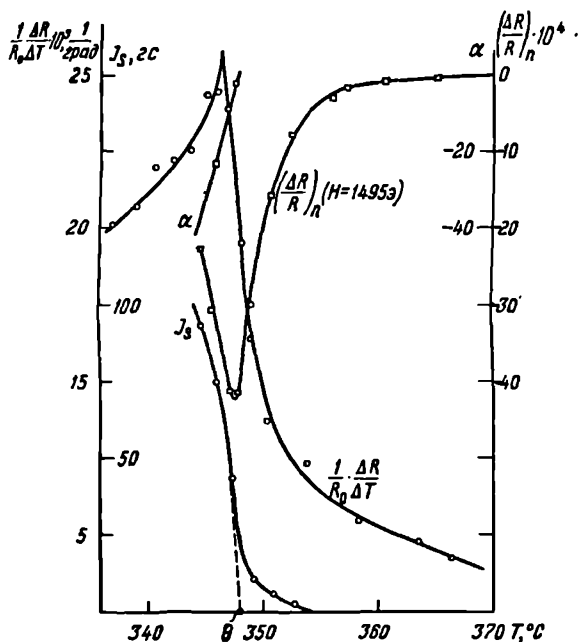


Рис. 19. К определению температуры Кюри в никеле.

J_s — самопроизвольная намагниченность, определенная по методу термодинамических коэффициентов (пунктир) и гальваномагнитному эффекту; $\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta T}$ — температурный коэффициент электропроводности; $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n$ — гальваномагнитный эффект, обусловленный парапроцессом; α — термодинамический коэффициент.

Определение температуры Кюри по температурному ходу начальной проницаемости вследствие влияния парапроцесса, который может быть значителен и в слабых полях, и наличия «хвостов» самопроизвольной намагниченности (особенно в сплавах) не является точным методом.

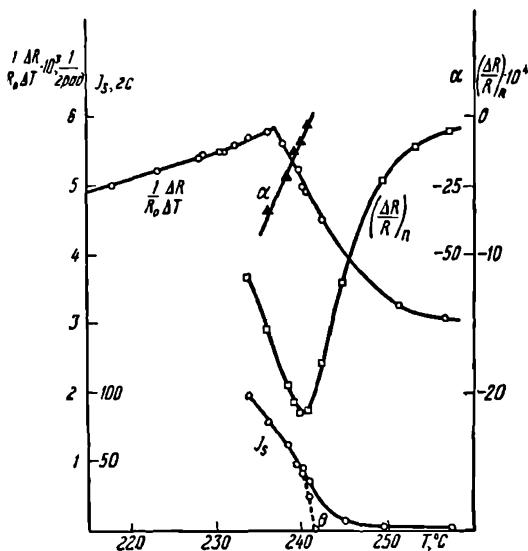


Рис. 20. К определению температуры Кюри в сплаве 97% Ni, 3% Si (обозначения те же, что и на рис. 19).

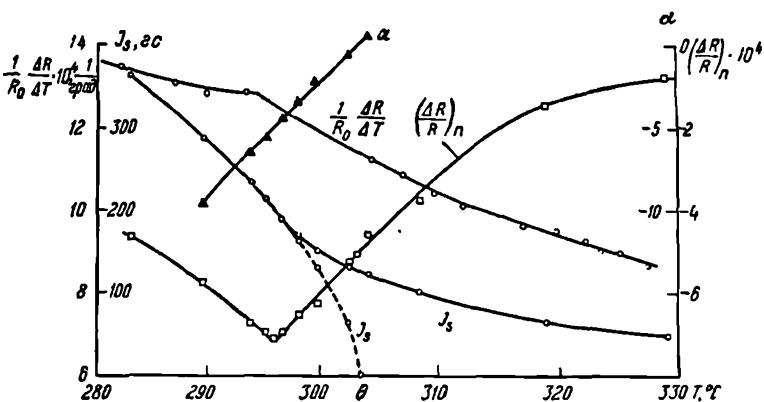


Рис. 21. К определению температуры Кюри в сплаве 38% Ni, 62% Fe (обозначения те же, что и на рис. 19).

Были сделаны попытки определить температуру Кюри по температурной зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивной силе. Этот способ, однако, неприемлем, ибо эти магнитные характеристики в ферромагнитном образце могут иметь конечное значение и выше точки Кюри, где существуют «остатки» самопроизвольной намагниченности. Они обращаются в нуль только там, где полностью исчезают «остатки» самопроизвольной намагниченности. Действительно, Форрер [54] установил, что коэрцитивная сила обращается в нуль только далеко за ферромагнитной точкой Кюри (в так называемой парамагнитной точке Кюри).

§ 5. Влияние структурных изменений в сплавах на зависимость самопроизвольной намагниченности от температуры в окрестности точки Кюри

На характер ферромагнитного превращения существенное влияние должны оказывать особенности строения вещества. Это понятно, ибо ферромагнетизм зависит от взаимного расстояния и расположения атомов в решетке и от самой конфигурации решетки. Теории ферромагнетизма даже в приближенной форме учитывают это и приводят к формулам температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, в которые входят параметры, характеризующие тип кристаллической решетки и расположение атомов в ней [46]. Влияние структурных изменений на температурный ход самопроизвольной намагниченности, вызванных термообработкой сплавов, обсуждалось в ряде работ [55, 56, 57, 58]. В этих работах показано, что общий вид кривых $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \left(\frac{T}{\theta} \right)$ (вдали от точки Кюри) несколько изменяется при термообработке. Однако особенно сильного влияния структурных изменений в сплавах на ход кривой $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \left(\frac{T}{\theta} \right)$ следует ожидать только непосредственно вблизи точки Кюри, где самопроизвольная намагниченность весьма чувствительна к этим структурным изменениям. Влияние этих изменений может быть учтено количественно с помощью коэффициента ξ в формуле

$$\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} \right)^2 = \xi \left(1 - \frac{T}{\theta} \right). \quad (63)$$

Согласно (9), (16) и (17) следует:

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

Ниже приводятся результаты измерений кривых $\left(\frac{\sigma_\theta}{\sigma_0}\right)^2 (T/\theta)$ для некоторых сплавов [59].

Сплавы Ni—Cu. На рис. 22 приведены кривые зависимости $\left(\frac{\sigma_\theta}{\sigma_0}\right)^2$ от T/θ для серии медно-никелевых сплавов. Видно,

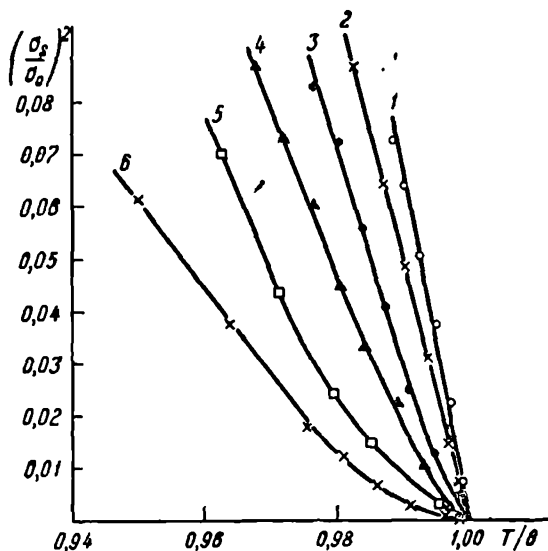


Рис. 22. Зависимость $(\sigma_\theta/\sigma_0)^2$ от T/θ вблизи температуры Кюри для Ni и сплавов Ni—Cu после отжига 20 час. при 1000°C .

1—Ni; 2—95% Ni, 5% Cu; 3—92% Ni, 8% Cu;
4—85% Ni, 15% Cu; 5—80% Ni, 20% Cu; 6—75% Ni, 25% Cu.

что кривые для чистого никеля и сплавов с малым содержанием меди в соответствии с формулой (63) имеют линейный ход, тогда как для сплавов с большим содержанием меди кривые не описываются соотношением (63). Причина этого состоит в следующем. Медно-никелевые сплавы подвержены

явлению ликвации; при выплавке в них возникает неоднородное распределение атомов меди по объему образца, в результате чего возникают флуктуации обменного взаимодействия. Это приводит в свою очередь к тому, что сплав будет иметь не одну, а целый набор несколько отличающихся друг от друга точек Кюри и ферромагнитное превращение будет сильно размытым (особенно в сплавах с большим содержанием Си).

Длительный отжиг сплавов должен приводить к диффузии атомов меди и, следовательно, к выравниванию концентрации

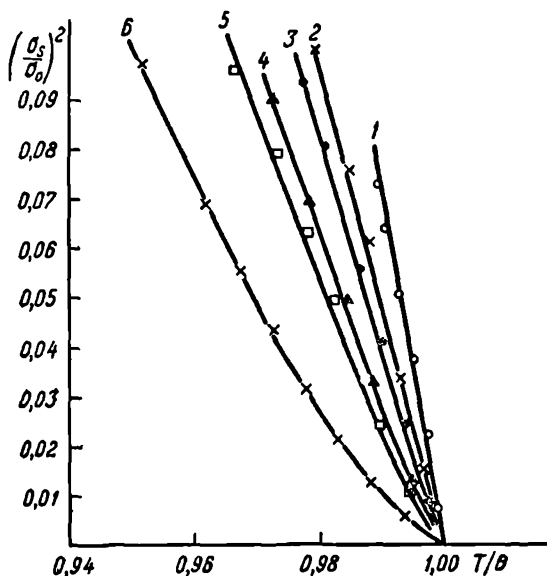


Рис. 23. Зависимость $(\sigma_s/\sigma_0)^2$ от T/θ для Ni и сплавов Ni—Cu после отжига 90 час. при 1000°C (обозначения те же, что и на рис. 22).

меди по объему образца. На рис. 23 даны кривые $(\frac{\sigma_s}{\sigma_0})^2$ от T/θ , полученные для тех же сплавов после длительного отжига. Видно, что нелинейность кривых исчезает для всех сплавов, за исключением сплава с 25% Си, для которого, вероятно, требуется более продолжительный отжиг, чтобы

устранить ликвацию. Кроме того, с отжигом наклон прямых возрастает, что следует из сравнения рис. 22 и 23.

Термообработка очень сильно сказывается на величинах и температурном ходе термодинамических коэффициентов α и β

(рис. 24 и 25). Эти коэффициенты могут быть использованы для количественного учета влияния структурных изменений в сплавах на магнитное превращение.

Неоднородности в сплаве сильно сказываются и на длине «хвостов» самопроизвольной намагниченности (рис. 26). Для чистых металлов «хвост» всегда короче, чем для сплавов. С увеличением продолжительности отжига длина «хвоста» укорачивается. Аналогичное укорачивание «хвостов» под влиянием отжига наблюдалось и на кривых начальной проницаемости и электросопротивления [60], а также магнитострикции [61], снятых для сплавов Ni—Cu вблизи точки Кюри.

Благодаря неоднородностям концентрации

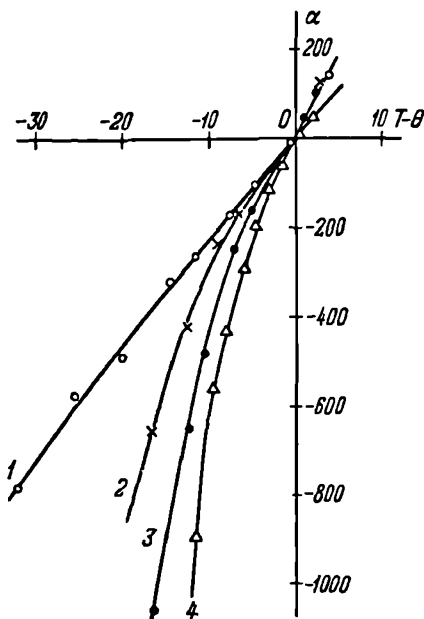


Рис. 24. Температурная зависимость коэффициента α для сплава 20% Cu, 80% Ni при различном отжиге.

1—10 час., 1000° C; 2—20 час., 1000° C;
3—20 час., 1000° C и 10 час., 1200° C; 4—20 час.,
1000° C и 20 час., 1200° C.

в сплавах, неравномерному распределению примесей, дефектам решетки и др. в реальных ферромагнитных материалах всегда имеются «хвосты» самопроизвольной намагниченности (даже в монокристаллах). Это обстоятельство затрудняет изучение ближнего порядка спинов, теория которого была разработана Вонсовским [62].

Сравнение для различных сплавов коэффициентов ξ , определяющих «крутизну» подхода кривых самопроизвольной

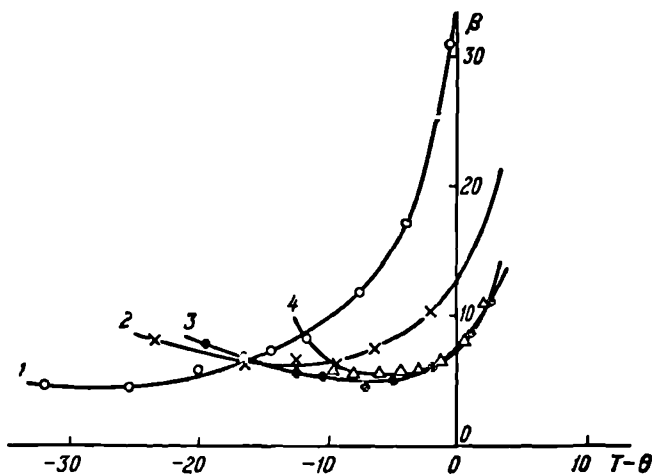


Рис. 25. Температурная зависимость коэффициента β для сплава 20% Cu, 80% Ni при различном отжиге (обозначения те же, что и на рис. 24).

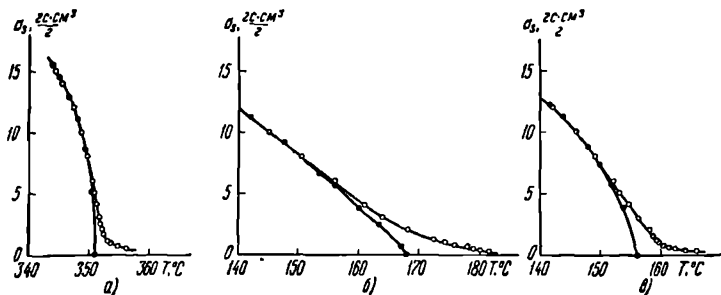


Рис. 26. «Хвосты» самопроизвольной намагниченности.

α — чистый никель; β — сплав 80% Ni, 20% Cu, отжиг 10 час. при 1000° С; γ — сплав 80% Ni, 20% Cu, отжиг 20 час. при 1000° + 20 час. при 1200° С.

намагниченности к точке Кюри, возможно только для хорошо отожженных материалов, в которых флуктуации обменного взаимодействия сведены к минимуму. В табл. 4 приведены значения ξ для никеля и медно-никелевых сплавов. Как указы-

валось в гл. II, согласно Вонсовскому и Власову

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

Таблица 4
Значения коэффициента ξ
в медно-никелевых сплавах

| х Ni | ξ |
|-------|-------|
| 100,0 | 6,75 |
| 95,4 | 5,34 |
| 92,6 | 4,69 |
| 86,0 | 3,76 |
| 81,2 | 3,44 |

Из теории вытекает, что $\theta/\theta_{dd} > 1$, т. е. $\xi > 3$, что подтверждается не только для никеля, но и для сплавов Ni—Cu.

Заметим, что с увеличением концентрации Cu в сплавах Ni—Cu величина ξ уменьшается, тогда как согласно модель-

ной теории эта величина должна оставаться постоянной, равной 3 (см., например, [15]). С точки зрения теории Вонсовского и Власова этот факт необходимо объяснить тем, что с увеличением концентрации меди в сплаве изменяется соотношение между $s-d$ и $d-d$ -обменными взаимодействиями.

Сплавы Ni—Fe инварного состава. Сплавы Ni—Fe инварного состава характеризуются весьма своеобразными аномалиями физических свойств, проявляющимися особенно сильно вблизи точки Кюри [63], и поэтому подробное изучение температурного хода самопроизвольной намагниченности в этих сплавах представляет большой интерес. Измерениями установлено, что температурный ход самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри в подобного рода сплавах довольно сильно зависит от термообработки. Это, вероятно, объясняется влиянием неоднородности концентрации по объему, которая, так же как в сплавах Ni—Cu, может возникать и в инварных сплавах при выплавке. Существует, однако, такая термообработка, которая делает более «нормальной» кривую $\sigma_s(T)$. На рис. 27, 28 и 29 приведены температурные зависимости α , β и $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2$ для сплава 36% Ni, 64% Fe после отжига. В зависимости от времени отжига на кривых $\beta(T)$, как видно из рис. 28 появляется минимум, а кривые $\left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0}\right)^2(T)$ выпря-

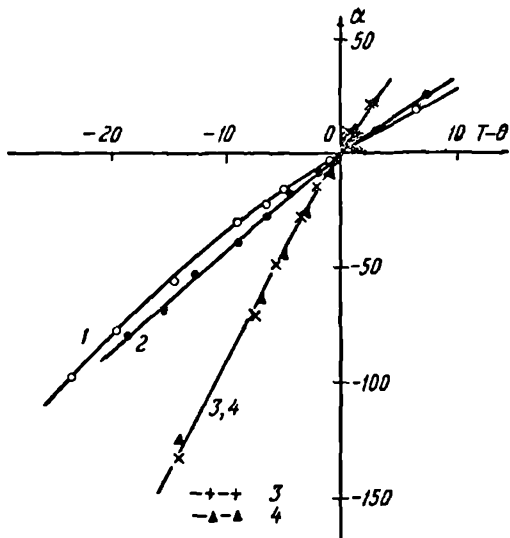


Рис. 27. Температурная зависимость коэффициента α для сплава 36% Ni, 64% Fe при различном отжиге.

1—10 час., 1000° C; 2—20 час., 1000° C; 3—20 час., 1000° C + 10 час., 1200° C; 4—20 час., 1000° C + 20 час., 1200° C.

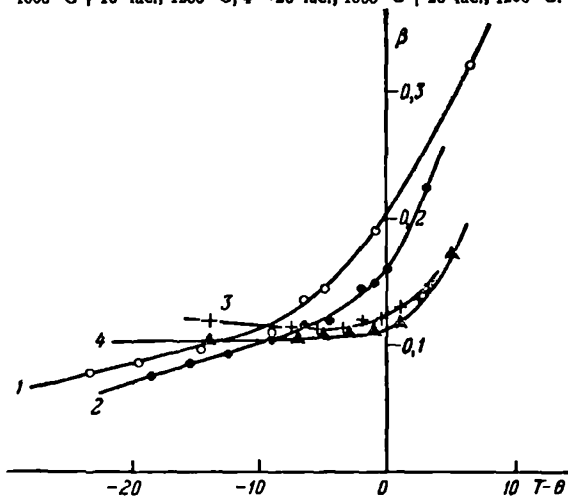


Рис. 28. Температурная зависимость коэффициента β для сплава 36% Ni, 64% Fe при различном отжиге (обозначения те же, что и на рис. 27).

мляются. При дальнейшем отжиге эти кривые мало изменяют свой вид.

Оказалось, что для инварных сплавов коэффициент ξ , тем не менее, имеет величину, значительно меньшую трех, что

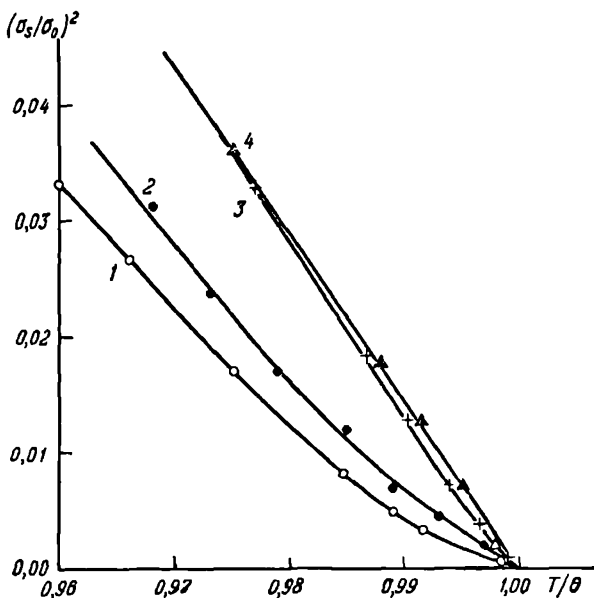


Рис. 29. Зависимость $(\sigma_s/\sigma_0)^2$ от T/θ для сплава 36% Ni, 64% Fe при различном отжиге (обозначения те же, что и на рис. 27).

иллюстрируется табл. 5. Это говорит о том, что ферромагнитное превращение в сплавах Ni — Fe инварного состава

Таблица 5

Значения коэффициента ξ в инварных сплавах

| Сплав | ξ | θ , °C |
|--------------|-------|---------------|
| 36 Ni, 64 Fe | 1,44 | 298 |
| 35 Ni, 65 Fe | 1,42 | 237 |

по неизвестной причине чрезвычайно размыто по температурному интервалу.

На рис. 30 приведена кривая $\frac{\sigma_B}{\sigma_0}(T/\theta)$ для сплава 36% Ni, 64% Fe после продолжительного отжига. Там же для сравнения даны соответствующие кривые для никеля

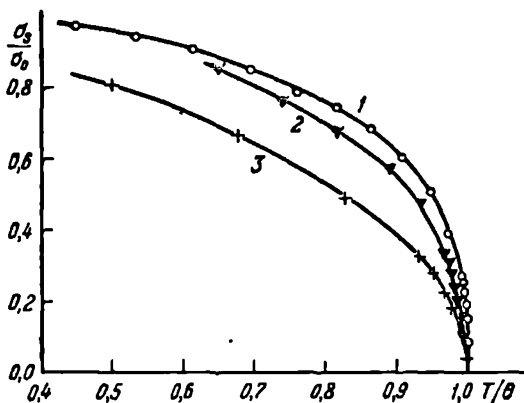


Рис. 30. Зависимость σ_B/σ_0 от T/θ .

1 — Ni; 2 — 20% Cu, 80% Ni; 3 — 36% Ni, 64% Fe.

и сплава 20% Cu, 80% Ni. Видно, что кривая для инвара имеет аномально пологий вид.

Возможно, что причина аномального хода кривой самопроизвольной намагниченности в инварных сплавах заключается в том, что ферромагнетизм в этих сплавах обусловлен обменным взаимодействием атомов не только первой координационной сферы, но и последующих. Таким образом, эти сплавы в магнитном отношении более сложны, и для них температурная зависимость самопроизвольной намагниченности имеет отличный характер, чем в большинстве других сплавов.

Не исключено, что пологий ход кривой самопроизвольной намагниченности может быть также обусловлен коллоидным распределением ферромагнитной α -фазы в матрице γ -фазы, что создает в сплаве флуктуации обменного взаимодействия. Предположение о возможности коллоидного распределения α -фазы в инварном сплаве было высказано в работе Захаровой и Хатаевой [64] при исследовании рентгенографи-

ческим и электронно-оптическим методами сплавов указанного состава.

Сплавы Ni—Mn. Как известно, в никель-марганцевых сплавах, близких по составу к Ni_3Mn , при соответствующей термообработке происходит атомное упорядочение, которое приводит к резкому изменению магнитных и «немагнитных» свойств сплава [65]. Поэтому интересно выяснить, как влияет

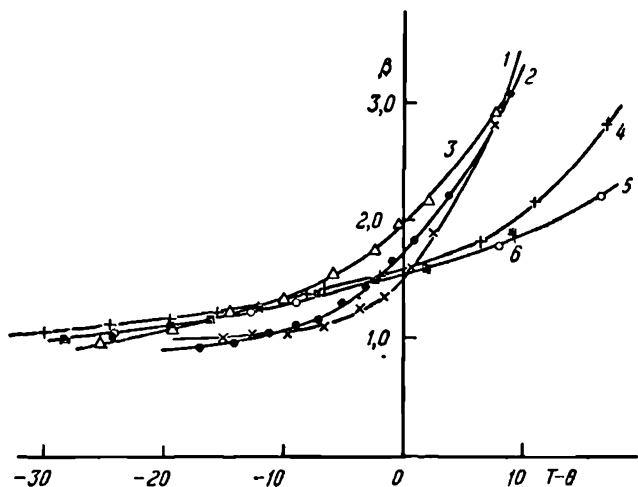


Рис. 31. Температурная зависимость коэффициента β для сплава 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni при различном отжиге.

1—1 час.; 2—2 час.; 3—6 час.; 4—16 час.; 5—36 час.; 6—84 час.

атомное упорядочение на температурный ход самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри. Образец сплава 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni подвергался закалке (фиксировалось неупорядоченное состояние), а затем отжигу при 380°C с различным временем выдержки.

На рис. 31 даны кривые температурной зависимости коэффициента β при различном времени выдержки при отжиге. Видно, что ни на одной из кривых не образуется минимума, свидетельствующего о «нормализации» кривой. Из рис. 32, где дана зависимость $\left(\frac{\sigma_g}{\sigma_0}\right)^2$ от T/θ , видно, что, воп-

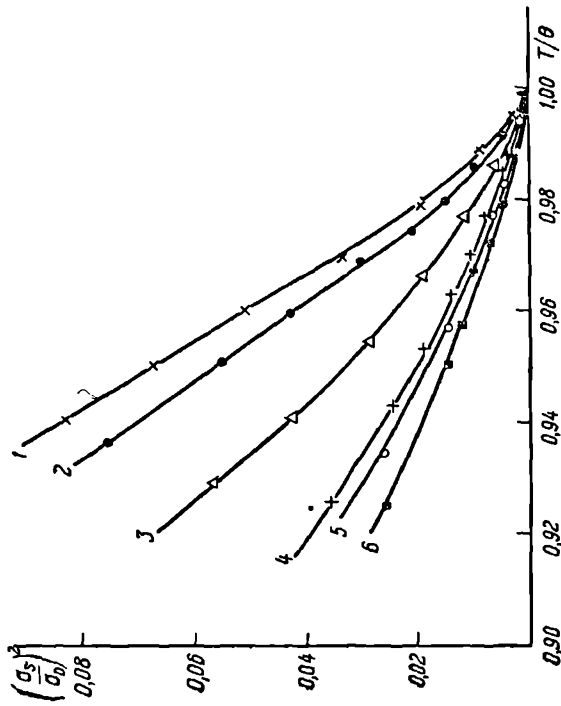


Рис. 32. Зависимость $(\sigma_s/\sigma_0)^2$ от T/θ для сплава 21 атомн. % Мп, 79 атомн. % Ni (обозначения те же, что на рис. 31).

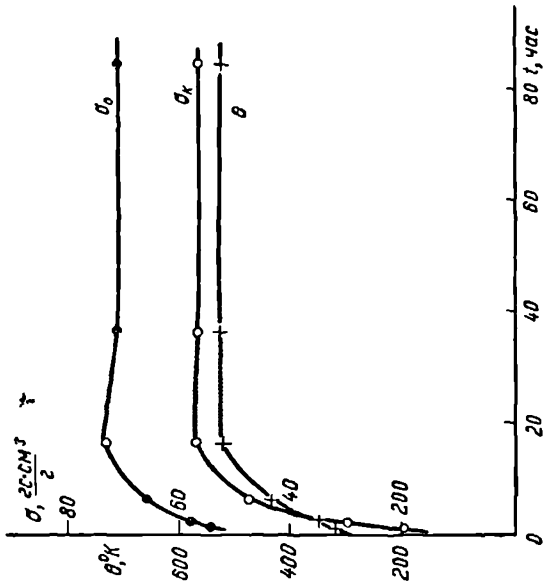


Рис. 33. Зависимость намагниченности насыщения при комнатной температуре (σ_z) и при 0°K (σ_0), а также температуры Кюри θ в сплаве 21 атомн. % Мп, 79 атомн. % Ni от продолжительности отжига.

реки ожиданиям, кривые даже после отжига продолжительностью в 84 часа не приобретают линейного хода, хотя, как следует из рис. 33, в сплаве процесс упорядочения как будто

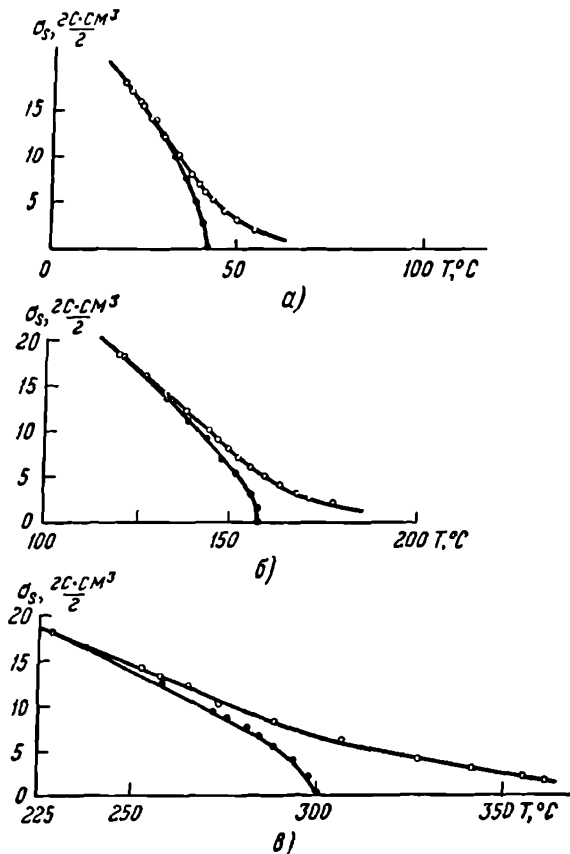


Рис. 34. «Хвосты» самопроизвольной намагниченности в сплаве 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni при различном отжиге.

а — 1 час. при 380° С; б — 6 час. при 380° С; в — 84 час. при 380° С.

уже закончился: температура Кюри θ , намагниченность насыщения σ_s (при комнатной температуре), σ_0 (при 0° К) достигли своих предельных значений. Далее, из рис. 34 видно, что

«хвосты» самопроизвольной намагниченности с увеличением продолжительности отжига не только не укорачиваются, а, наоборот, сильно удлиняются.

Наконец, отметим еще один очень интересный экспериментальный факт. Из рис. 32 видно, что с увеличением продолжительности отжига наклоны кривых к оси температур очень резко уменьшаются; это говорит о том, что ферромагнитное превращение здесь сильно «размывается»; это

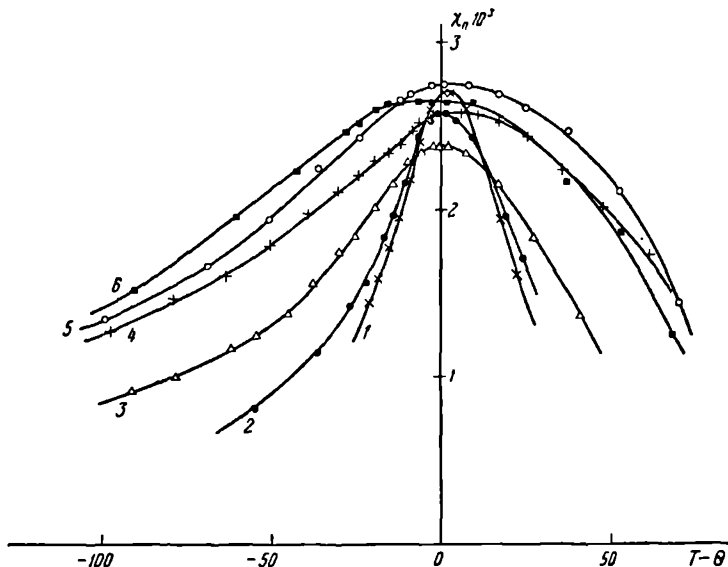


Рис. 35. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса в сплаве 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni при различном отжиге. 1—1 час.; 2—2 час.; 3—6 час.; 4—16 час.; 5—36 час.; 6—84 час. при температуре 380° С.

также подтверждается кривыми $\chi(T)$ (рис. 35). С увеличением продолжительности отжига ширина кривой значительно растет. Наблюдаемое «размытие» ферромагнитного превращения, вероятно, связано с тем, что в сплаве существуют совместно с основной упорядоченной фазой «островки» неупорядоченной фазы, которые и вызывают флуктуации обменного взаимодействия по объему образца, а следовательно, и «размытие»

превращения. Аналогичное явление было наблюдаемо Симпсоном и Тредгольдом [57] на сплаве Pt_3Co ; они нашли, что кривая $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}(T/\theta)$ для неупорядоченного сплава лежит выше кривой для упорядоченного.

В отличие от области низких температур, где на ход кривой самопроизвольной намагниченности структурные факторы оказывают незначительное влияние, в области температуры Кюри ход самопроизвольной намагниченности существенным образом определяется структурными особенностями вещества. Следовательно, по кривым самопроизвольной намагниченности, снятым в окрестности точки Кюри, можно более детально изучать влияние структуры на ферромагнитное состояние вещества.

§ 6. «Скачок» теплоемкости в точке Кюри

Из термодинамической теории ферромагнитного превращения вытекает формула для определения «скачка» теплоемкости ΔC_p в точке Кюри (см. гл. 1)

$$\Delta C_p = \theta \frac{(\alpha'_\theta)^2}{2\beta_\theta}. \quad (64)$$

Получив из опыта значения θ , α'_θ и β_θ , Горяга [53] определила значения ΔC_p для ряда ферромагнитных материалов (табл. 6).

Таблица 6

Значения ΔC_p , вычисленные по формуле (64) и полученные из опыта

| Материал | θ , °К | α'_θ | β_θ | σ_0 | ΔC_p , кал/г·град | |
|----------------|---------------|------------------|----------------|------------|---------------------------|------------------------|
| | | | | | расчет | эксперимент |
| Ni | 624 | 104 | 1,8 | 56,8 | 0,042 | 0,032 (Лэпп, [66]) |
| Fe | 1032 | 27,5 | 0,063 | 222,0 | 0,148 | 0,16 (Клингхардт [67]) |
| 36% Ni, 64% Fe | 565 | 8,4 | 0,112 | 184,4 | 0,0042 | — |
| 15% Cu, 85% Ni | 478 | 39,0 | 4,9 | 42,0 | 0,0018 | — |

Величина ΔC_p чрезвычайно сильно зависит от примесей в сплаве и термообработки образцов. Поэтому сравнение величин ΔC_p , вычисленных по формуле (64), с экспериментальными, о которых имеются сведения в литературе, затруднительно. Однако из табл. 6 видно, что вычисленные значения ΔC_p очень близки к измеренным на опыте.

Величина «скачка» теплоемкости, очевидно, должна зависеть от степени «размытости» ферромагнитного превращения в данном ферромагнитном материале. В табл. 7 приведены значения «скачка» теплоемкости в сплаве 20% Cu, 80% Ni в зависимости от отжига, вычисленные на основании магнитных данных по формуле (64).

Таблица 7

Влияние отжига на величину ΔC_p в сплаве 20% Cu, 80% Ni

| Время отжига (при $T=1000^\circ\text{C}$), час. | β_0 | α_0 | θ , °K | ΔC_p , кал/г·град |
|---|-----------|------------|---------------|---------------------------|
| 10 | 34 | 22,5 | 440,5 | 0,000078 |
| 20 | 13,4 | 25,5 | 436 | 0,00025 |
| 30 | 7,7 | 30,0 | 432,5 | 0,0006 |
| 40 | 7,1 | 37,0 | 432 | 0,001 |

С увеличением степени отжига величина «скачка» теплоемкости резко возрастает. Это связано с тем, что ферромагнитное превращение в случае хорошо отожженного образца протекает в более узком интервале температур вблизи точки Кюри и энергия спонтанного намагничивания освобождается именно в этой области температур. Аналогичные результаты были получены и для других сплавов. На рис. 36 дан график зависимости «скачка» теплоемкости от продолжительности отжига сплава 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni при температуре отжига 380°C . Видно, что с увеличением времени выдержки «скачок» теплоемкости непрерывно уменьшается.

Такое поведение «скачка» теплоемкости в никель-марганцевом сплаве также подтверждает приведенное выше положение о зависимости «скачка» теплоемкости от «размытости» ферромагнитного превращения.

В заключение отметим, что на опыте в точке Кюри измеряются не скачки теплоемкости, как этого требует

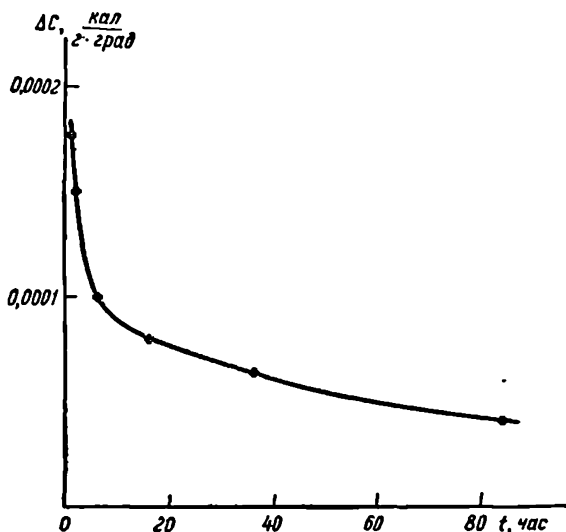


Рис. 36. Зависимость «скачка» теплоемкости в сплаве 21 атомн. % Mn, 79 атомн. % Ni от продолжительности отжига.

термодинамическая теория, а более или менее размытые максимумы их (поэтому слово скачок мы даем в кавычках).

§ 7. Влияние аллотропических превращений на зависимость намагниченности от температуры

Существует большая группа ферромагнетиков, в которых при нагреве происходят аллотропические превращения; при этом температура превращения в другую кристаллическую модификацию меньше, чем температура Кюри первоначальной модификации. Эти превращения сильно искажают температурный ход самопроизвольной намагниченности и, как следствие этого, и температурную зависимость различных магнитных и «немагнитных» свойств ферромагнетиков. Классическим примером таких ферромагнетиков являются кобальт и некоторые сплавы Fe—Co.

Температурная зависимость намагничивания кобальта была исследована многими авторами. Было установлено [68], что при температуре 870°C на кривой температурной зависимости намагниченности имеется резкое изменение намагниченности, соответствующее переходу гексагональной решетки в кубическую — гранецентрированную. Аналогичное изменение получили Пал и Тарноци [69] на кривой дифференциальной восприимчивости. Таким образом, в случае кобальта обе кристаллические модификации являются ферромагнитными.

На рис. 37 показан ход температурной зависимости магнитной индукции в сплаве 50% Co, 50% Fe.

Резкое спадание кривой к оси температур также объясняется превращением α -модификации в γ -модификацию (при 980°C). Так как в этом случае γ -фаза является неферромагнитной, то сплав при нагреве до 980°C теряет свои ферромагнитные свойства; эта температура является «кажущейся» точкой Кюри.

Подобные явления были обнаружены Гийо [70] для сплавов Mn—As (рис. 38) и Mn—Bi.

Весьма существенное влияние оказывает на магнитное поведение сплавов превращение $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ в сплавах Ni—Fe при концентрации Ni от 10 до 30%. Здесь часто речь идет не об истинной температуре Кюри, а о переходах ферромагнитной объемноцентрированной α -фазы в гранецентрированную γ -фазу, которая в зависимости от состава сплавов может обладать или не обладать ферромагнитными свойствами. В сплавах с содержанием Ni до 28% γ -фаза не обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре (точка Кюри ее лежит ниже комнатной температуры), а в сплавах с содержанием Ni более 28% γ -фаза ферромагнитна, поэтому в рассматриваемых сплавах возможно одновременно существование двух ферромагнитных фаз α

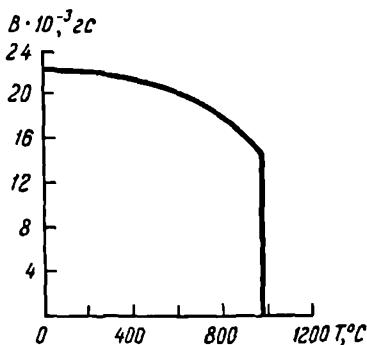


Рис. 37. Влияние структурного превращения в сплаве 50% Co, 50% Fe на температурный ход магнитной индукции.

и γ . Это же имеет место и в сплавах Fe—Ni—Co, Fe—Ni—Cr и Fe—Pt. На рис. 39 и 40 даны соответственно результаты измерений самопроизвольной намагниченности и магнито-стрикции (по измерениям Паниной [82]) в одном из сплавов Fe—Ni—Co в функции температуры. Первый излом на кривой (рис. 39) соответствует точке Кюри 120°C , второй — точке Кюри 220°C . Обоим изломам на кривой $\lambda(T)$ (рис. 40)

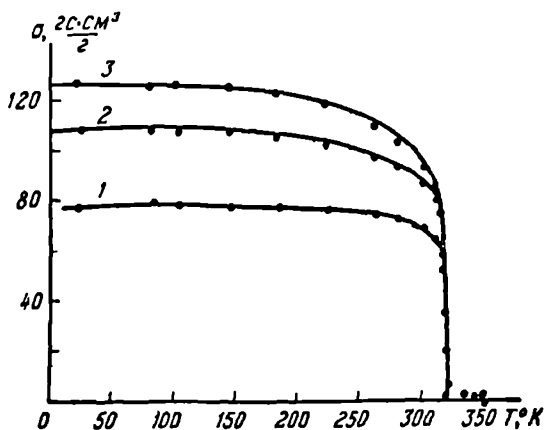


Рис. 38. Температурный ход намагниченности в сплаве Mn—As.

1— $H=1010$ э; 2— $H=2100$ э; 3— $H=3090$ э.

соответствует максимум магнито-стрикции, парапроцесса, который особенно велик для γ -решетки.

В случае сплавов Ni—Fe дело осложняется еще и тем, что переходам $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ сопутствует большой температурный гистерезис вследствие торможения процесса диффузии атомов в сплаве. В результате температура исчезновения самопроизвольной намагниченности при нагревании часто значительно отличается от температуры ее появления при охлаждении сплава. Аналогичный гистерезис точки Кюри наблюдается в сплавах Fe—Pt, в тройных сплавах Fe—Ni—Co, Fe—Ni—Cr, Fe—Co—Cr, а также в некоторых соединениях, например сульфидах железа (см. гл. V). Очень большой температурный

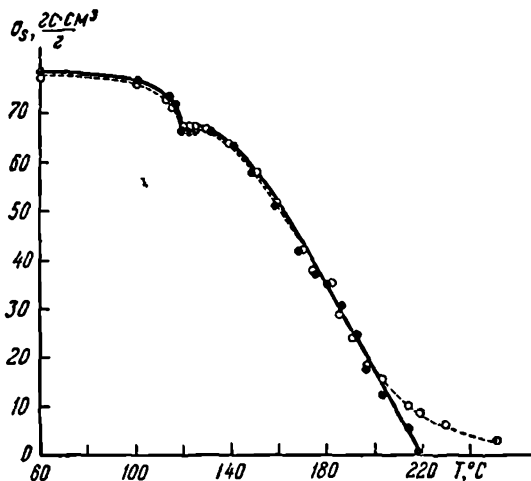


Рис. 39. Влияние структурного превращения в сплаве 29% Ni, 5% Co, 66% Fe на температурный ход самопроизвольной намагниченности.

● — вычислено по кривым $\frac{H}{\sigma} = f(\sigma^2)$; ○ — по кривым $\lambda = f(\sigma^2)$.

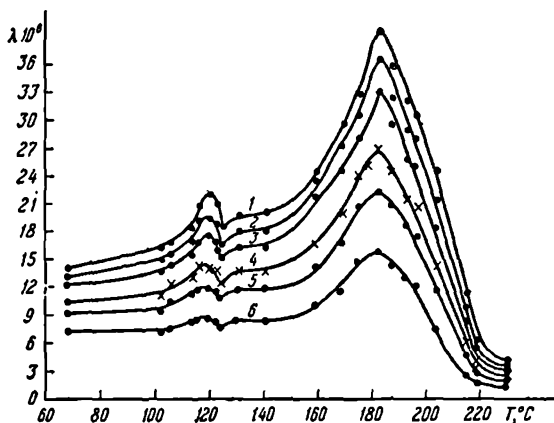


Рис. 40. Влияние структурного превращения в сплаве 29% Ni, 5% Co, 66% Fe на температурный ход магнитострикции при различной напряженности поля.

1 — $H=1900$ э; 2 — $H=1700$ э; 3 — $H=1500$ э; 4 — $H=1200$ э;
5 — $H=1000$ э; 6 — $H=700$ э.

гистеризис наблюдается в системе Fe—N. Азот образует с железом следующие фазы:

α -фаза — 0,3% N; γ' -фаза — 5,9% N;

ϵ -фаза — 5,05% N; γ -фаза — 2,4% N.

Эти фазы устойчивы при комнатной температуре, однако при нагревании они могут исчезать. Об этом говорят кривые температурной зависимости намагниченности, приведенные на рис. 41. Кривые, полученные при охлаждении сплава,

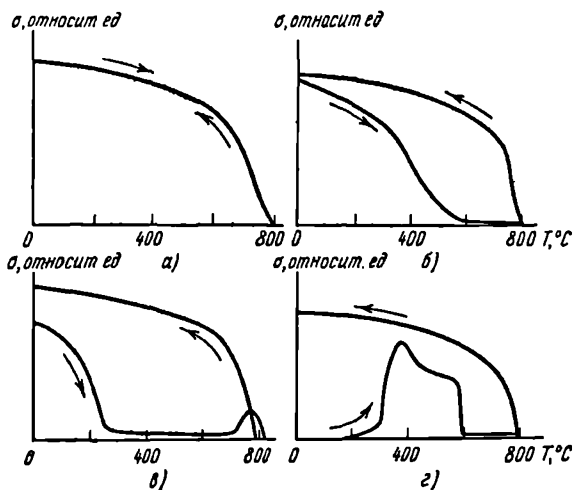


Рис. 41. Влияние структурного превращения на температурный ход намагниченности в системе Fe—N.

a — α -фаза (0,3% N); b — γ' -фаза (5,9% N); c — ϵ -фаза (5% N); d — γ -фаза (2,4% N).

имеют одинаковый для всех трех фаз вид, так как при повышенных температурах образцы почти целиком теряют азот. Более сложно поведение γ -фазы, ибо при комнатной температуре она неустойчива. Примерно до 300°C ферромагнетизм отсутствует. Между 300 и 400°C совершается переход в стабильное состояние, при котором из γ -фазы образуется смесь α - и γ' -фаз, причем обе фазы ферромагнитны. Появление γ' -фазы характеризуется точкой пере-

гиба (475°C). При 600°C происходит образование γ -фазы, которая при этой температуре устойчива, что проявляется в крутом падении кривой. Часто необычный вид кривой температурной зависимости самопроизвольной намагниченности наблюдается также в упорядочивающихся сплавах [71]. Здесь изменение вида кривой связано с прохождением промежуточных состояний от неупорядоченного в полностью упорядоченное состояние.

Заметим в заключение, что существует также большая группа сплавов, в которых происходит дисперсионное твер-

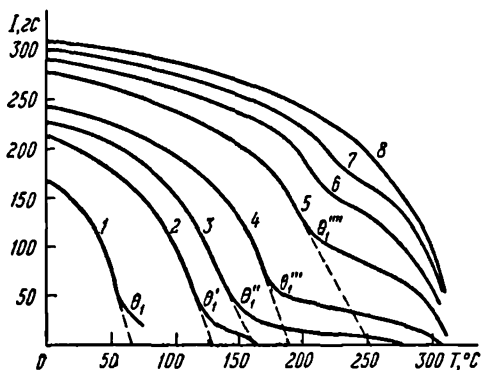


Рис. 42. Зависимость намагниченности сплава 84% Ni, 14% Вe от температуры после отжига при 454°C различной продолжительности.

1 — до отжига; 2 — 20 мин.; 3 — 40 мин.; 4 — 80 мин.; 5 — 190 мин.;
6 — 310 мин.; 7 — 370 мин.; 8 — 1210 мин.

дение, в результате чего в основном твердом растворе выделяются химические соединения, часто также обладающие ферромагнитными свойствами. При таком процессе кривые температурной зависимости намагниченности претерпевают сильные изменения. Если в процессе разделения («твердения») обе фазы ферромагнитны, то по кривым $\sigma(T)$ можно определить две точки Кюри (рис. 42). К такого рода сплавам относятся двойные сплавы Ni—Au, Ni—Вe, тройной сплав Fe—Ni—Al и др.

Для анализа всех этих превращений успешно используется изучение температурной зависимости намагниченности

и сопутствующих последней «немагнитных» свойств (магнитострикции, гальваномагнитного эффекта и др.). Этот способ исследования превращений в сплавах на практике обычно носит название термомагнитного анализа.

§ 8. О причинах образования «хвостов» самопроизвольной намагниченности

Возможны следующие причины образования «хвостов» самопроизвольной намагниченности: 1) флуктуации концентрации компонент (или примесей) по объему образца; 2) неоднородные механические деформации, приводящие к искажениям решетки.

Эти причины приводят к тому, что ферромагнитное превращение происходит не при одной температуре, а в некотором интервале температур, образующих область Кюри—«размытое» превращение. Как показывает опыт, наиболее существенная причина, обуславливающая возникновение «хвостов» самопроизвольной намагниченности, заключается в неоднородности концентрации компонент в сплаве (флуктуации концентрации по объему образца). Вследствие такой неоднородности в образце существуют участки с несколько различными температурами Кюри. В тех участках образца, где температура Кюри выше, чем у подавляющей части объема образца, самопроизвольная намагниченность еще сохраняется, в то время как большая часть ферромагнетика уже переходит в парамагнитное состояние. Эти «остатки» самопроизвольной намагниченности и обуславливают возникновение «хвостов» и размытие превращения. Приведем расчет, показывающий, что в неоднородном по концентрации ферромагнетике кривая температурной зависимости самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри размывается [51]. Этот расчет носит чисто иллюстративный характер, однако он дает представление о том большом влиянии, которое оказывают флуктуации концентрации на характер ферромагнитного превращения¹⁾. Пусть сплав состоит из участков, которые отличаются друг от друга концентрацией и имеют, следовательно, несколько различные точки

¹⁾ Подробный разбор этого вопроса дан в работах Пачеса [51].

Кюри. Естественно предположить, что наибольший объем приходится на ту часть образца, состав которой соответствует среднему составу сплава. Обозначим температуру Кюри этого объема через θ_0 . Объемы участков образца, точки Кюри которых θ отличаются от θ_0 , будут тем меньше, чем больше разница $\theta - \theta_0$. Можно принять, что наиболее вероятным распределением объемов, принадлежащих участкам образца с различными температурами Кюри, будет в первом приближении распределение Гаусса. Для удобства вычисления будем отсчитывать температуру Кюри от температуры θ_0 . Температуру Кюри любого другого участка образца обозначим в нашей системе отсчета через $\vartheta = \theta - \theta_0$.

Чтобы записать закон распределения объемов с разными ϑ , выразим относительный объем $\frac{dV}{V}$ (V — объем всего образца) участка образца с температурой Кюри, лежащей в пределах ϑ и $\vartheta + d\vartheta$, в виде

$$\frac{dV_{\vartheta}}{V} = \frac{\varphi_{\vartheta}}{V} d\vartheta,$$

где $\frac{\varphi_{\vartheta}}{V}$ играет роль плотности вероятности. Можно выбрать закон распределения для величины $\frac{\varphi_{\vartheta}}{V}$ в виде:

$$\frac{\varphi_{\vartheta}}{V} = \frac{1}{\varepsilon \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\vartheta^2}{2\varepsilon^2}}. \quad (65)$$

В этой формуле ε является характеристикой ширины «размытости» ферромагнитного превращения. Чем больше ε , тем больше температурный интервал, в котором лежат точки Кюри отдельных участков образца.

Выражение (65) нормировано к единице:

$$\frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_{\vartheta} d\vartheta = 1, \quad (66)$$

т. е. сумма относительных объемов всех участков с разными температурами Кюри равна 1.

Наличие самопроизвольной намагниченности в образце связано с изменением (уменьшением) энергии образца на величину энергии самопроизвольной намагниченности $E = KJ_s^2$.

где J_s — самопроизвольная намагниченность, отнесенная к единице объема. Обозначим через $E_\vartheta(\tau)$ изменение энергии единицы объема при температуре $\tau = T - \theta_0$ той части образца, точка Кюри которой лежит в интервале ϑ и $\vartheta + d\vartheta$. Тогда изменение энергии единицы объема всего неоднородного ферромагнетика в целом будет равно

$$E(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi_\vartheta}{V} E_\vartheta(\tau) d\vartheta. \quad (67)$$

Быстрая сходимость интеграла вероятностей позволяет применить здесь бесконечные пределы. Подставляя в (67)

$$E(\tau) = KJ_s^2(\vartheta) \quad \text{и} \quad E_\vartheta(\tau) = KJ_{s\vartheta}^2$$

и предполагая для упрощения, что коэффициент K для всех участков образца одинаков, получаем:

$$J_s^2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi_\vartheta}{V} J_{s\vartheta}^2(\tau) d\vartheta, \quad (68)$$

где $J_{s\vartheta}(\tau)$ обозначает самопроизвольную намагниченность участка, имеющего температуру Кюри ϑ .

Пользуясь соотношением

$$J_{s\vartheta}^2(T) = \frac{a'_\vartheta}{b} (\vartheta - T)$$

и обозначая $\frac{a'_\vartheta}{b} = c$, это выражение можно переписать в нашей системе отсчета следующим образом:

$$J_{s\vartheta}^2(\tau) = c (\vartheta - \tau), \quad \tau \leq \vartheta.$$

Подставляя в (68) и учитывая (65), получаем

$$J_s^2(\tau) = \frac{c}{\varepsilon \sqrt{2\pi}} \int_{\tau}^{\infty} e^{-\frac{\vartheta^2}{2a^2}} (\vartheta - \tau) d\vartheta.$$

Это уравнение характеризует температурную зависимость самопроизвольной намагниченности неоднородного сплава

с гауссовским распределением концентрации. Решение его дает:

$$J_s^2(\tau) = \frac{c\varepsilon}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2\varepsilon^2}} - \frac{c\tau}{\sqrt{2\pi}} \int_{\tau}^{\infty} e^{-\frac{\vartheta^2}{2\varepsilon^2}} d\vartheta.$$

Второй интеграл является интегралом вероятности. Рассмотрим два случая: для $\tau < 0$ и $\tau > 0$

$$J_s^2(\tau) = \frac{c\varepsilon}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2\varepsilon^2}} - \frac{c\tau}{2} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{|\frac{\tau}{\varepsilon}|} e^{-\frac{\vartheta^2}{2}} d\vartheta \right], \quad \tau < 0, \quad (69)$$

$$J_s^2(\tau) = \frac{c\varepsilon}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2\varepsilon^2}} - \frac{c\tau}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{|\frac{\tau}{\varepsilon}|} e^{-\frac{\vartheta^2}{2}} d\vartheta \right], \quad \tau > 0. \quad (70)$$

На рис. 43 представлена температурная зависимость самопроизвольной намагниченности, подсчитанная по формулам (69)

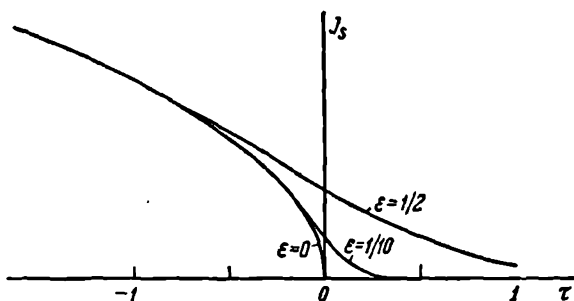


Рис. 43. Зависимость температурного хода самопроизвольной намагниченности от степени неоднородности сплава.

и (70). Для $\varepsilon = 0$ (случай идеально однородного ферромагнетика) получаем параболу, т. е. такой ход $J_s(T)$, которого требует термодинамическая теория. При $\varepsilon \neq 0$ кривая температурной зависимости J_s , начиная с некоторой температуры, проходит выше кривой, соответствующей идеально однородному ферромагнетик, и постепенно приближается к оси температур. С увеличением ε , т. е. с увеличением «размытости» ферромагнитного превращения, отклонения

увеличиваются. Таким образом, с помощью приведенного выше расчета, носящего иллюстративный характер, мы можем дать качественное объяснение возникновению «хвостов» самопроизвольной намагниченности в области точки Кюри.

«Размытость» превращения, обусловленная флуктуациями концентрации, особенно отчетливо проявляется в сплавах после их отливки, а также в сплавах, одна из компонент которых неферромагнитна (явление ликвации). Различные примеси в сплаве (углерод, сера, кислород, водород и др.), неравномерно распределяясь в решетке, также приводят к «размытию» превращения. К «размытию» могут приводить и процессы карбидообразования в сплаве. Что касается второй причины, которая была указана в начале настоящего параграфа, могущей приводить к образованию «хвостов» самопроизвольной намагниченности, то возможно, что ее влияние состоит в следующем.

Известно, что сжатие или растяжение вызывают изменения температуры Кюри, причем знак и величина этого изменения зависят от величины и характера приложенных сил. В поликристаллическом образце, где кристаллы расположены хаотически, неоднородные внутренние напряжения могут привести к тому, что различные кристаллы будут претерпевать ферромагнитный переход при различных температурах, и это вызовет «размытие» превращения.

Следует заметить, что величина изменения температуры Кюри при упругих напряжениях в большинстве ферромагнетиков сравнительно невелика, и эта причина не может дать большого «размытия» превращения (по сравнению с влиянием флуктуаций концентрации).

Наконец, несколько слов о влиянии флуктуаций дальнего магнитного порядка (или, что то же, ближнего порядка). Благодаря тепловому движению при наличии обменного взаимодействия в ферромагнетике даже выше точки Кюри возможно возникновение в отдельных малых объемах групп однонаправленных спинов (по Вонсовскому — «рои» спинов), которые, однако, тут же исчезают, возникая вновь в других объемах образца. В результате мы получаем своеобразное «мерцание» самопроизвольной намагниченности по объему образца. Ясно, что за счет этой причины не может возникнуть «хвост» самопроизвольной намагниченности. Действительно, измерения Смита [72] на монокристалле синтетиче-

ского магнетита, где «хвост» за счет неоднородности концентрации и дефектов решетки почти отсутствует (и, следовательно, на таком кристалле легче всего можно выявить роль ближнего порядка), показали, что здесь обнаруживается чрезвычайно резкий спад самопроизвольной намагниченности. Как видно из рис. 44, «хвоста» здесь

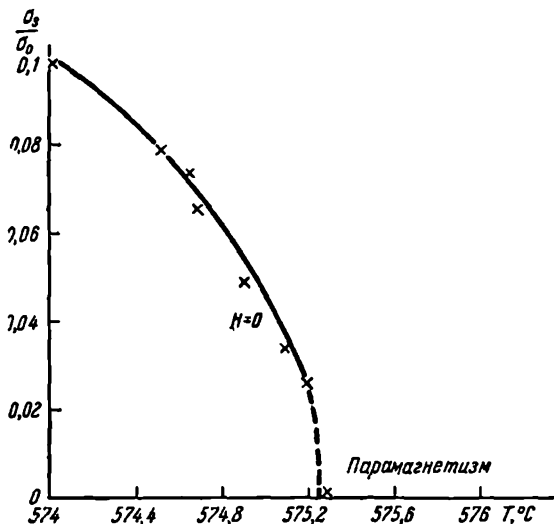


Рис. 44. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в кристалле синтетического магнетита в направлении оси [111] вблизи точки Кюри.

почти нет. Этот результат позволяет сделать заключение о том, что если флуктуации дальнего магнитного порядка и оказывают влияние на температурный ход самопроизвольной намагниченности в области точки Кюри, то это влияние чрезвычайно мало.

§ 9. Влияние упругих напряжений на намагниченность в области парапроцесса

В настоящее время достоверно известно, что упругие деформации (как всесторонние [73], так и односторонние [74]) оказывают влияние на намагниченность ферромагнетиков в области парапроцесса (или, что то же, на величину

намагниченности насыщения). Эти эффекты особенно велики вблизи точки Кюри [74]. Микроскопическая природа их состоит в том, что изменения межатомных расстояний при упругих деформациях вызывают изменение обменного взаимодействия, что и приводит к изменениям в намагниченности в области парапроцесса (изменяется намагниченность насыщения). Описание влияния упругих деформаций на намагниченность вблизи точки Кюри может быть дано при помощи термодинамической теории фазовых переходов 2-го рода.

Вблизи температуры фазового перехода 2-го рода, как показал Гинзбург [75], термодинамический потенциал может быть разложен в ряд по степеням параметра упорядочения и составляющим тензора упругих деформаций или упругих напряжений. Термодинамический потенциал в таком виде был использован для описания пьезоэлектрических и электрострикционных явлений в сегнетоэлектриках [76].

Потенциал аналогичного вида можно написать для ферромагнетиков, однако при этом необходимо учесть следующее. В термодинамическом потенциале ферромагнетика отсутствуют члены, линейные относительно магнитного поля или намагниченности, и, следовательно, невозможны пьезомагнитные явления (возникновение намагниченности при упругой деформации в отсутствие поля)¹⁾. Кроме того, в отличие от сегнетоэлектриков, в которых при переходе через точку Кюри сильно меняется конфигурация решетки [78], в ферромагнетиках конфигурация решетки меняется весьма незначительно: вблизи точки Кюри происходит в основном изменение объема решетки (влияние магнитно-анизотропных членов мало). Следовательно, в случае ферромагнетиков можно ограничиться, в первом приближении, «изотропными» членами в разложении термодинамического потенциала, т. е. вести разложение по объемной деформации или, что то же, по упругому напряжению P (всестороннему или одностороннему), вызывающему объемную деформацию [20]:

$$\Phi = \Phi_0 + aJ^2 + bJ^4 + cP + gP^2 + eJ^2P - JH. \quad (71)$$

¹⁾ И. Е. Дзялошинский недавно показал [77], что в некоторых нескомпенсированных антиферромагнетиках может иметь место пьезомагнитный эффект (см. подробнее в гл. IV).

Здесь eJ^2P — «обменно-упругая» энергия, ибо напряжения P вызывают изменение обменного взаимодействия в решетке, e — магнитоэластическая постоянная ¹⁾, gP^2 — энергия упругой деформации, g и c — упругие константы.

Из условия минимума энергии $\frac{\partial \Phi}{\partial J} = 0$ получаем:

$$(\alpha + \gamma P)(\sigma_s + \sigma_i) + \beta(\sigma_s + \sigma_i)^3 = H, \quad (72)$$

где $\alpha = \frac{2a}{\sigma_0}$, $\beta = \frac{4b}{\sigma_0^3}$ и $\gamma = \frac{2e}{\sigma_0}$. Это соотношение представляет собой уравнение кривой истинного намагничивания (парапроцесса) вблизи температуры Кюри с учетом упругих напряжений.

Запишем (72) в виде

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

где $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$. Если представить экспериментальные данные в виде прямых $\frac{H}{\sigma}$ в зависимости от σ^2 , то легко видеть, что действие упругих напряжений P выражается в смещении указанных прямых параллельно самим себе вправо или влево в зависимости от вида упругого напряжения (сжатие или растяжение) и знака магнитоэластической постоянной. На рис. 45 приведены такие кривые для сплава 32% Ni, 68% Fe. Видно, что опытные данные находятся в согласии с выводами теории.

Нетрудно заметить, что изменения, вносимые упругими напряжениями P в кривые $H/\sigma(\sigma^2)$, сводятся к тому, что P изменяет величину самопроизвольной намагниченности σ_s , ибо отрезки между прямыми на рис. 45 есть не что иное, как изменения величины σ_s при действии P . Это же следует и из уравнения (72). В самом деле, если при отсутствии упругих напряжений величина самопроизвольной намагниченности равна $\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$, то при действии упругих напряжений она равна (при $H=0$ и $\sigma_i=0$)

$$(\sigma_s^2)_{P \neq 0} = -\frac{\alpha + \gamma P}{\beta}. \quad (73)$$

¹⁾ Имеется в виду объемная магнитоэластичность парапроцесса.

Таким образом, при действии упругих напряжений возникает изменение самопроизвольной намагниченности ($\Delta\sigma_s$ -эффект [63]):

$$\Delta\sigma_s = (\sigma_s)_{P \neq 0} - (\sigma_s)_{P=0} = - \frac{\gamma P}{\beta [(\sigma_s)_{P \neq 0} + (\sigma_s)_{P=0}]}, \quad (74)$$

т. е. $\Delta\sigma_s$ -эффект линейно зависит от P . Так как согласно предыдущему $\sigma_s \sim \sqrt{\theta - T}$, то из (74) следует, что при приближении к точке Кюри величина $\Delta\sigma_s$ должна достигать максимального значения. Величины $\Delta\sigma_s$ при различных температурах можно определить из рис. 45 по отрезкам на оси

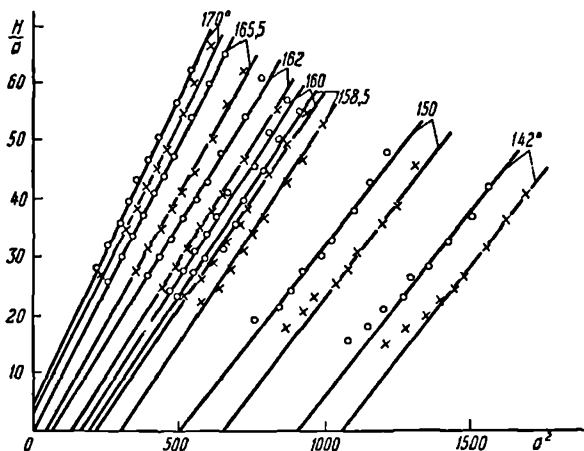


Рис. 45. Зависимость $\frac{H}{\sigma}$ от σ^2 при различных температурах для сплава 32% Ni, 68% Fe вблизи точки Кюри.

x — при упругом растяжении; O — без растяжения.

абсцисс, которые отсекаются прямыми, измеренными при $P=0$ и $P \neq 0$. На рис. 46а дана кривая, найденная указанным способом. В согласии со сказанным $\Delta\sigma_s$ в области точки Кюри достигает максимума.

Из (74) следует, что $\Delta\sigma_s$ -эффект должен линейно зависеть от упругого напряжения. Этот вывод теории также согласуется с опытом. В инварных сплавах влияние упругих

напряжений на самопроизвольную намагниченность настолько велико, что оно без труда может быть определено на баллистической установке. На рис. 466 показаны для сплава 33% Ni, 67% Fe кривые $\sigma_s(T)$, определенные по методу термодинамических коэффициентов. Видно, что растяжение увеличивает величину σ_s и сдвигает точку Кюри [80].

Изменение самопроизвольной намагниченности ферромагнетика при упругом напряжении может быть обнаружено на практике также опытным путем через изменение полной

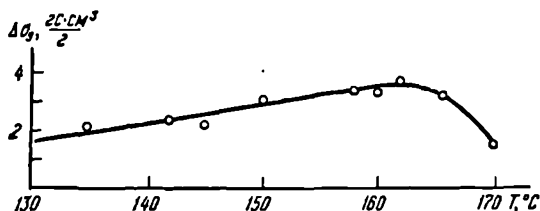


Рис. 46а. Зависимость $\Delta\sigma_s$ -эффекта от температуры в сплаве 32% Ni, 68% Fe.

намагниченности σ , равной $\sigma_s + \sigma_i$. Это явление носит название магнитоупругого эффекта в области парапроцесса [63].

Магнитоупругий эффект в области парапроцесса при комнатных температурах, вызванный давлением, изучили Эберт и Куссманн [73]. Эффект аналогичного происхождения, вызванный односторонними растяжениями, исследован автором [74]. Было установлено, что этот эффект существенно зависит от величин T , P и H .

Покажем, что зависимость магнитоупругого эффекта от магнитного поля, растяжения и температуры может быть определена из уравнения (72). Пусть имеются две кривые истинного намагничивания, снятые при одной и той же температуре вблизи точки Кюри. Пусть, далее, одна из кривых измерена, когда на образец не действовало упругое растяжение, т. е. она описывается уравнением

$$\alpha\sigma_1 + \beta\sigma_1^3 = H,$$

а вторая кривая измерена при действии упругого растяжения, т. е. она описывается уравнением

$$(\alpha + \gamma P)\sigma_2 + \beta\sigma_2^3 = H.$$

Приравнивая левые части этих уравнений, получим:

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = - \frac{\gamma\sigma_2 P}{\alpha + \beta(\sigma_1^2 + \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2)}, \quad (75)$$

где $\Delta\sigma$ — магнитоупругий эффект при действии растяжения, измеренный в поле H . Из соотношения (75), прежде всего,

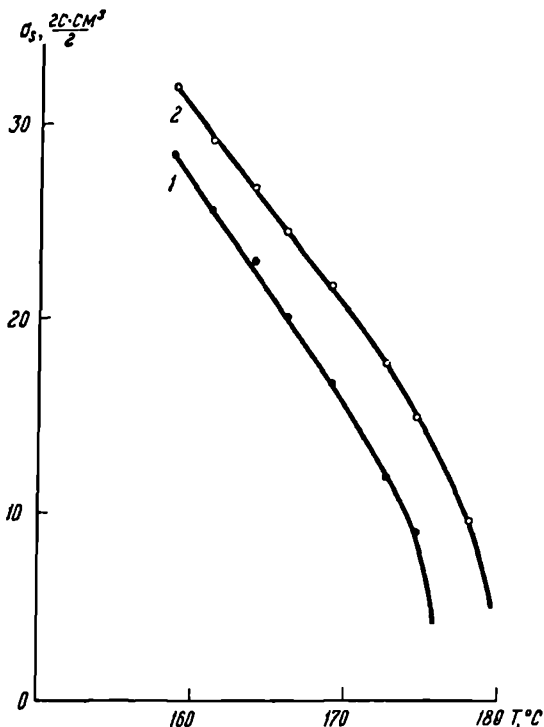


Рис. 466. Температурный ход σ_s в сплаве 33% Ni, 67% Fe.

1 — без растяжения, 2 — при одностороннем растяжении 21,8 кг/мм².

следует, что магнитоупругий эффект в области парапроцесса линейно зависит от величины P . На рис. 47 приведены данные измерений зависимости $\Delta\sigma$ от одностороннего растяжения P в области температуры Кюри для сплава

36% Ni, 64% Fe. Видно, что данные опыта находятся в соответствии с соотношением (75). Из наклона прямых на рис. 47 может быть определена магнитоэлектрическая постоянная γ в области точки Кюри. Заметим, что определение γ из непосредственных измерений магнитоэлектричества вблизи точки Кюри представляет большие экспериментальные трудности.

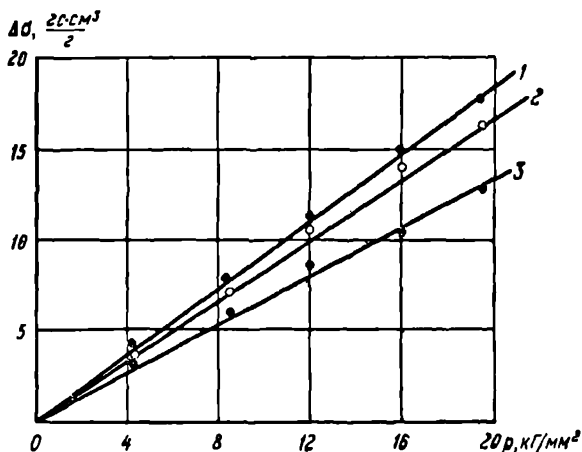


Рис. 47. Зависимость магнитоупругого эффекта от упругого напряжения ($H = 1000$ э) в области точки Кюри в сплаве 36% Ni, 64% Fe.

1 — 262° С; 2 — 280° С; 3 — 200° С.

С помощью соотношения (75) можно объяснить также характер изменения $\Delta\sigma$ с температурой, если принять во внимание, что $\alpha = \alpha'_0 (T - \theta)$ и $\sigma^2 \sim (T - \theta)$. При приближении к θ знаменатель уменьшается быстрее, чем числитель, что приводит к увеличению $\Delta\sigma$. На рис. 48 приведены кривые $\Delta\sigma(T)$, измеренные в различных полях для сплава 33% Ni, 67% Fe. При приближении к точке Кюри эффект возрастает, достигая максимума в самой точке Кюри. После перехода последней он резко уменьшается.

Посмотрим теперь, как зависит $\Delta\sigma$ от магнитного поля. Лучше всего эта зависимость выявляется в самой точке Кюри. Полагая в (75) $\alpha = 0$, $\sigma_1 \approx \sigma_2 \approx \sigma$ и принимая во внимание,

что $\sigma = \frac{1}{\beta^{1/2}} H^{1/2}$, имеем:

$$(\Delta\sigma)_{T=\theta} = \frac{\gamma_{\theta} \beta_{\theta}^{1/2} P}{3 H^{1/2}}. \quad (76)$$

Из этого соотношения следует, что величина $\Delta\sigma$ уменьшается с увеличением магнитного поля, что находится в соответствии с рис. 48. На рис. 49 дана зависимость $\frac{\Delta\sigma}{P}$ от $H^{-1/2}$.

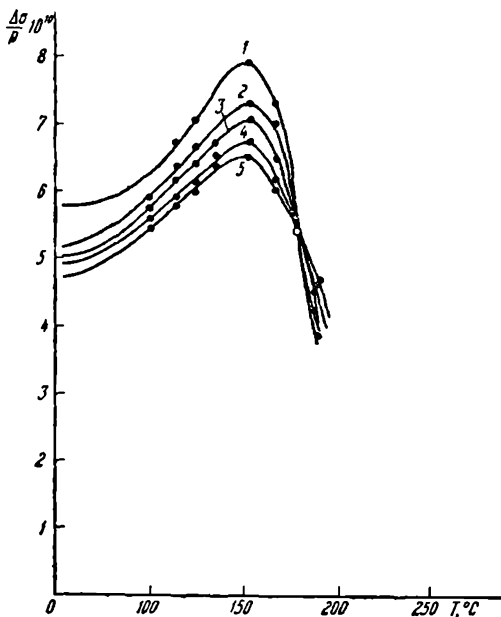


Рис. 48. Зависимость магнитоупругого эффекта P в сплаве 33% Ni, 67% Fe от температуры при различной напряженности поля.

1 — $H=300$ в; 2 — $H=500$ в; 3 — $H=800$ в; 4 — $H=1000$ в;
5 — $H=1500$ в.

Видно, что результаты измерений находятся в качественном согласии с соотношением (76). На рис. 50 приведена зависимость изменения магнитного потока с давлением в сплаве

30% Ni, 70% Fe в функции $H^{-1/2}$, рассчитанная из данных измерений Эберта и Куссмана [73]. Этот сплав имеет точку

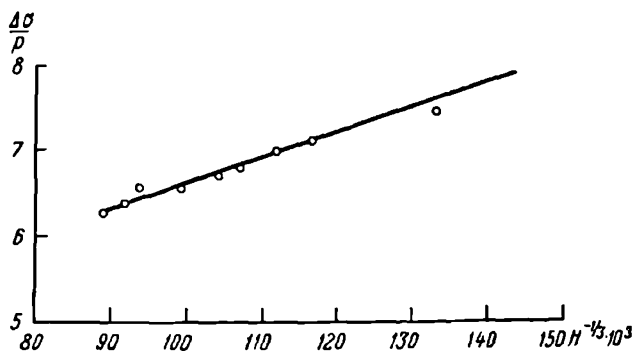


Рис. 49. Зависимость $\frac{\Delta\sigma}{\rho}$ от $H^{-1/2}$ для сплава 33% Ni, 67% Fe вблизи точки Кюри.

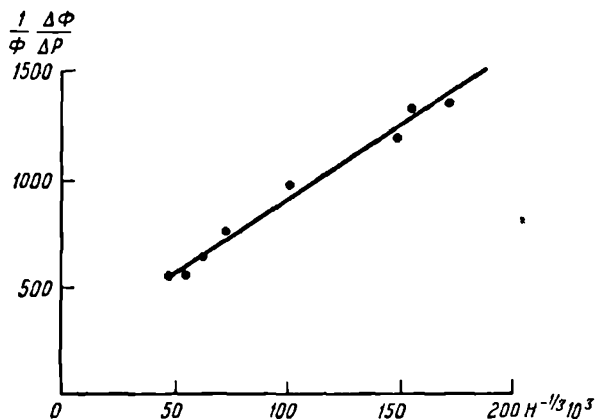


Рис. 50. Зависимость изменения магнитного потока в сплаве 30% Ni, 70% Fe, вызванного гидростатическим сжатием, от $H^{-1/2}$.

Кюри, близкую к комнатной температуре, поэтому к нему также применимо соотношение (76). Как видно из рисунка,

экспериментальные данные также качественно описываются формулой (76).

Следует отметить, что выше точки Кюри, где α принимает достаточно большое значение, членом $\beta (\sigma_1^2 + \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2^2)$

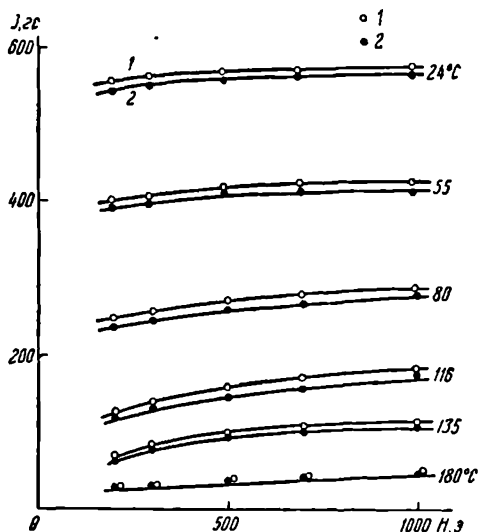


Рис. 51. Кривые коммутирования в полях выше технического насыщения для сплава 32% Ni, 68% Fe при различных температурах.

1 — при растяжении 11,5 кг/мм²; 2 — в отсутствие растяжения.

можно пренебречь (так как σ_1 и σ_2 становятся очень малыми). Тогда из (75) получаем:

$$(\Delta\sigma)_{T > \theta} = -\frac{\gamma P \sigma}{\alpha}.$$

В области температур $T \gg \theta$ $\sigma = \frac{1}{\alpha} H$, откуда получаем

$$(\Delta\sigma)_{T > \theta} = -\frac{\gamma P}{\alpha^2} H,$$

т. е. выше точки Кюри $\Delta\sigma$ должно увеличиваться с полем, в противоположность тому, что наблюдается в области температур $T < \theta$. Этот вывод также подтверждается опытом.

Из рис. 48 видно, что в области $T > \theta$ (т. е. в области резкого спада кривых после прохождения максимума) кривые имеют точку пересечения; после этой точки магнитоупругий эффект растет при увеличении поля.

Отметим, что магнитоупругий эффект парапроцесса приводит к изменению величины намагниченности насыщения в ферромагнетиках (рис. 51), т. е., иными словами, под действием упругих напряжений восприимчивость парапроцесса практически не меняет своей величины. Это недавно было подтверждено опытами Парфенова и Ворошилова [81].

§ 10. Магнитострикция

Магнитострикция может быть связана с обменными и магнитными взаимодействиями в теле. Магнитное взаимодействие вблизи точки Кюри очень мало, поэтому здесь должна в основном играть роль магнитострикция за счет обменных сил. Поскольку обменная энергия зависит лишь от абсолютной величины намагниченности, то изменение обменной энергии может быть связано лишь с возрастанием истинной намагниченности в поле и магнитострикция будет носить объемный характер (магнитострикция парапроцесса).

Термодинамическая теория фазовых переходов 2-го рода дает возможность установить общие соотношения для зависимости магнитострикции парапроцесса вблизи точки Кюри от намагниченности магнитного поля и упругих напряжений. Дифференцируя (71) по P (если P положительно, то оно соответствует всестороннему растяжению), получим объемную магнитострикцию

$$\omega = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = C + 2gP + \frac{\gamma}{2} (\sigma_s + \sigma_i)^2, \quad (77)$$

где C — аддитивная постоянная, которая при дальнейшем рассмотрении может быть опущена. Для линейной магнитострикции парапроцесса ($\lambda = 1/3\omega$) при $P = 0$ получаем:

$$\lambda = \frac{\gamma}{6} (\sigma_s + \sigma_i)^2 = \frac{\gamma}{6} \sigma^2, \quad (78)$$

где $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$ — измеряемая на опыте намагниченность.

Аналогичную зависимость можно вывести из теории Вейсса — Гейзенберга, если рассматривать зависимость

постоянной молекулярного поля N от объема [8]. Следует, однако, указать на «искусственность» такого вывода. Зависимость N от объема (и температуры) не вытекает из самой теории Вейсса — Гейзенберга, и рассмотрение этой зависимости является искусственным приемом, в то время как (78) получена на основе строго термодинамической теории.

Зависимость λ от H и P может быть найдена из соотношения (77) и (51).

Непосредственно вблизи точки Кюри имеем:

$$(\lambda)_{T=\theta} = \frac{2}{3} gP + \frac{\gamma}{6\beta^{3/2}} H^{3/2}. \quad (79)$$

Для случая $P=0$ получаем:

$$(\lambda)_{T=\theta} = \frac{\gamma}{6\beta^{3/2}} H^{3/2}. \quad (79')$$

Соотношения (78) и (79') хорошо оправдываются на опыте (рис. 52 и 53). Как следует из формулы (79), при наличии

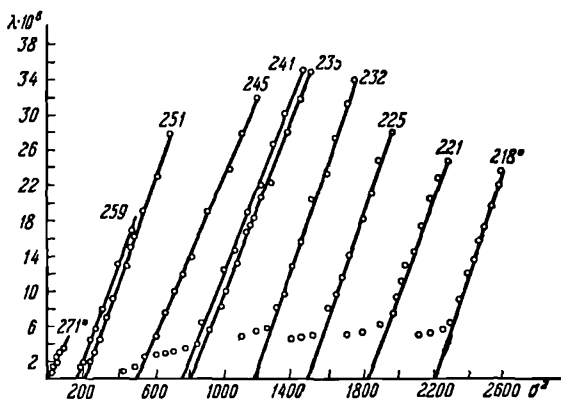


Рис. 52. Зависимость магнитоэлектричества, сопутствующей истинному намагничиванию, от σ^2 для сплава 31% Ni, 5% Co, 64% Fe при различных температурах.

упругих напряжений прямая $\lambda_0(H^{3/2})$ должна смещаться параллельно самой себе на отрезок, равный $\frac{2}{3}gP$. Экспериментально это явление еще не наблюдалось.

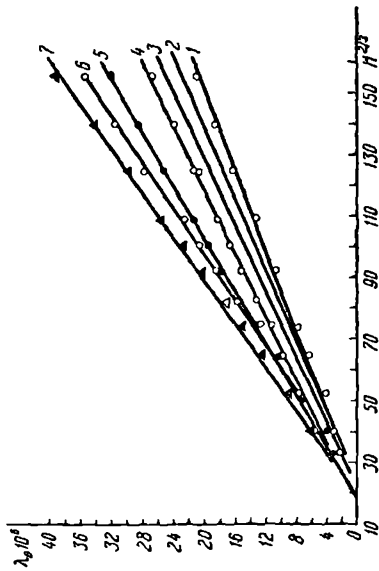


Рис. 53. Зависимость магнитострикции вблизи точки Кюри от $H^{1/2}$.

1 — 29% Ni, 71% Fe; 2 — 36% Ni, 64% Fe; 3 — 32% Ni, 68% Fe;
 4 — 31,3% Ni, 1% Co, 67,7% Fe; 5 — 33% Ni, 67% Fe;
 6 — 31,5% Ni, 49% Co, 19,5% Fe; 7 — 29,2% Ni, 5% Co, 65,8% Fe.

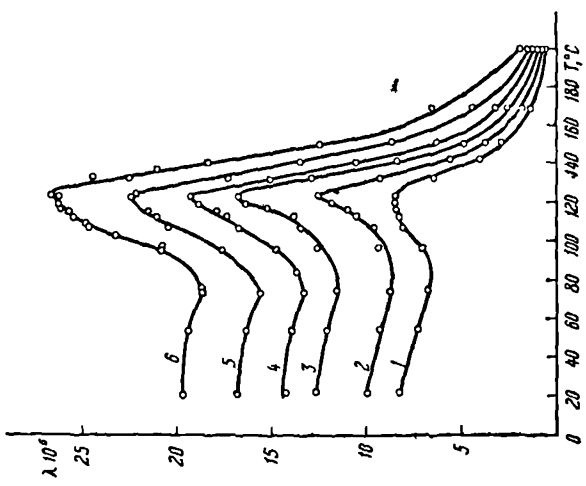


Рис. 54. Температурная зависимость магнитострикции сплава 31,3% Ni, 1% Co, 67,7% Fe при различных полях.

1 — $H=500$ э; 2 — $H=700$ э; 3 — $H=1000$ э;
 4 — $H=1200$ э; 5 — $H=1500$ э; 6 — $H=1900$ э.

Приведем данные по температурной зависимости магнито-стрикции. На рис. 54 и 55 даны кривые температурной зависимости магнито-стрикции для сплавов 31,3% Ni, 1% Co, 67,7% Fe и 97,6% Ni, 2,4% Si [82]. Экспериментальная кривая $\lambda(T)$ является сложной, из нее можно выделить кривую $\lambda_m(T)$ — магнито-стрикцию за счет ориентации моментов областей самопроизвольной намагниченности (эта стрикция при приближении к температуре Кюри монотонно уменьшается [83]), и кривую $\lambda_n(T)$ — стрикцию парапроцесса (которая при приближении к точке Кюри увеличивается). Благодаря наложению обеих кривых суммарная кривая $\lambda(T)$ носит сложный характер. При этом в случае инварного сплава 31,3% Ni, 1% Co, 67,7% Fe, в котором λ_n велика, искажения, вносимые в кривую $\lambda(T)$, очень велики, в то время как в сплаве 97,6% Ni, 2,4% Si они малы (изгиб кривой на рис. 55), и весь ход кривой $\lambda(T)$ почти полностью определяется кривой $\lambda_m(T)$.

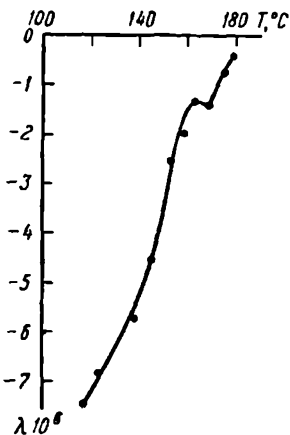


Рис. 55. Температурная зависимость магнито-стрикции сплава 97,6% Ni, 2,4% Si ($H = 600$ э).

§ 11. Определение самопроизвольной деформации решетки при ферромагнитном превращении

При охлаждении ферромагнетика ниже точки Кюри одновременно с самопроизвольной намагниченностью возникает самопроизвольная деформация решетки. Эта деформация в общем случае возникает как за счет обменного [84], так и магнитного взаимодействий [8, 14]. Обменная энергия в кубических кристаллах носит изотропный характер, поэтому самопроизвольная деформация за счет нее выражается в изменении объема решетки. Наоборот, магнитная энергия имеет анизотропный характер, и она может в общем случае вызвать изменение конфигурации решетки.

Как мы уже отмечали, в ферромагнетиках непосредственно вблизи точки Кюри магнито-анизотропная энергия

играет малую роль, поэтому здесь самопроизвольная деформация решетки в основном носит объемный характер. Изучение объемной самопроизвольной деформации решетки представляет интерес, так как в этом явлении непосредственно обнаруживается зависимость обменной энергии от межатомных расстояний. Эта деформация может быть определена из измерений магнитострикции парапроцесса следующим способом [50]. Представим зависимость (78) графически (рис. 56). При отсутствии самопроизвольной намагниченности (и при $H=0$) нет и самопроизвольной деформации. Пусть это состояние соответствует на рис. 56 точке O' . При появлении самопроизвольной намагниченности (например, при охлаждении ниже температуры Кюри) возникнет деформация решетки, которая согласно (78) равна

$$\lambda_s = \frac{1}{6} \gamma \sigma_s^2. \quad (80)$$

Этому состоянию соответствует точка O (с координатами σ_s^2 и λ_s). Если же приложить магнитное поле, то возникает истинная намагниченность σ_i и сопутствующая этой намагниченности магнитострикция λ_i , которая добавляется к самопроизвольной деформации решетки λ_s по мере увеличения σ_i .

На практике мы не можем непосредственно измерить λ_s , она существует в ферромагнетике в скрытом виде. При наложении поля мы наблюдаем только λ_i . Это соответствует тому, что на рис. 56 начало координат переносится в точку O . Из рис. 56 вытекает, что если измерить магнитострикцию λ_i в функции квадрата намагниченности, то с помощью экстраполяции прямой $\lambda_i(\sigma_i^2)$ мы сможем определить не только самопроизвольную намагниченность, но и самопроизвольную деформацию решетки ферромагнетика λ_s , вызванную обменными силами.

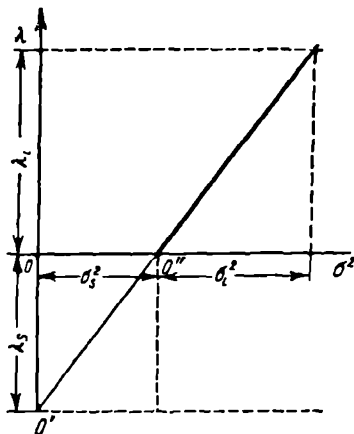


Рис. 56. К объяснению способа определения самопроизвольной деформации решетки при ферромагнитном превращении.

Например, если экстраполировать прямые, приведенные на рис. 52, к оси абсцисс, то получим значения намагниченности σ_s для сплава 31% Ni, 5% Co, 64% Fe. Этот метод определения σ_s аналогичен известному методу определения σ_s из кривых магнито-калорического эффекта. Если продолжить прямые на рис. 52 до пересечения с осью ординат, то получим на последней отрезки, равные значениям λ_s . Таким образом, по кривым типа приведенных на рис. 52 легко определяются при каждой данной температуре значения σ_s и соответствующие ей значения λ_s .

Вид зависимости λ_s от температуры вблизи точки Кюри может быть также определен из термодинамических соображений. Подставляя в (80) соотношение (63), имеем:

$$\lambda_s = \frac{1}{6} \frac{\alpha'_0 \gamma}{\sigma_0^2 \beta} (T - \theta), \quad (81)$$

т. е. вблизи температуры Кюри λ_s , так же как и σ_s^2 , должна линейно зависеть от T . Для сплава эта линейность не всегда имеет место, что связано с влиянием неоднородности концентрации сплава. Последняя приводит к «размытию» ферромагнитного превращения, в результате чего прямые $\sigma_s^2(T)$ и $\lambda_s(T)$ искривляются (рис. 57). Однако характер искривлений для обеих кривых одинаков. Это означает, что формула (80), устанавливающая линейную зависимость λ_s от σ_s^2 , должна соблюдаться даже для неоднородных ферромагнетиков. Рис. 58 хорошо подтверждает этот вывод для многих сплавов. Чтобы исключить «хвосты» на кривых рис. 57, необходимо определить величину λ_s по методу термодинамических коэффициентов, т. е. в соотношение (81) подставить значения коэффициентов β , α'_0 и γ . В этом случае мы отсечем «хвосты» и зависимость (81) будет лучше удовлетворяться (пунктирные кривые на рис. 57).

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

$$\alpha = \alpha_{\sigma_s=0} \pm \frac{d\lambda_s}{dT}. \quad (82)$$

Здесь $\alpha_{\sigma_8=0}$ — коэффициент теплового расширения в отсутствие самопроизвольной намагниченности, $\frac{d\lambda_8}{dT}$ — величина ферромагнитной аномалии коэффициента расширения,

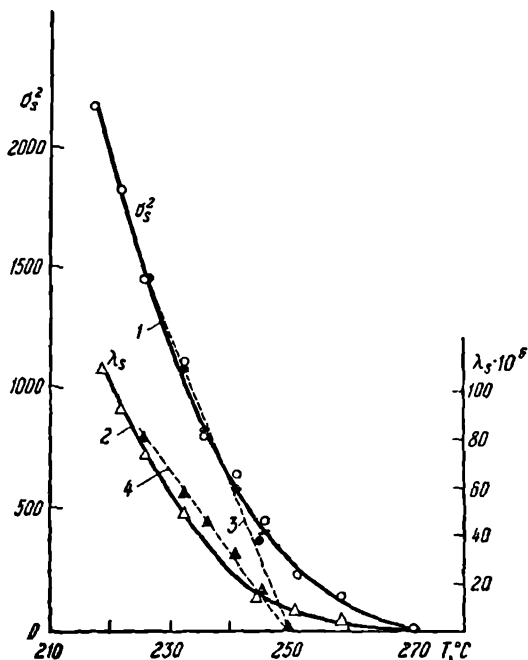


Рис. 57. Зависимость σ_8^2 и λ_8 от температуры для сплава 31% Ni, 5% Co, 64% Fe.

1 и 2 — кривые, определенные графически из зависимости $\lambda(\sigma^2)$; 3 и 4 — кривые, определенные по методу термодинамических коэффициентов.

определяемая температурным ходом самопроизвольной деформации решетки. Знак перед вторым членом определяется знаком $\frac{d\lambda_8}{dT}$ при нагревании. Для никеля $\frac{d\lambda_8}{dT}$ положительно (что приводит к положительной аномалии α), для инварных сплавов $\frac{d\lambda_8}{dT}$ отрицательно.

На рис. 59 дана температурная зависимость α для суперинвара (31% Ni, 5% Co, 64% Fe), снятая на dilatометре Шевенара. Прибавляя к значениям α (при каждой данной температуре) опытные значения $\frac{d\lambda_s}{dT}$, получаем температурный ход $\alpha_{\sigma_s=0}$, который в первом приближении совпадает с ходом зависимости α от T для ферромагнитных металлов.

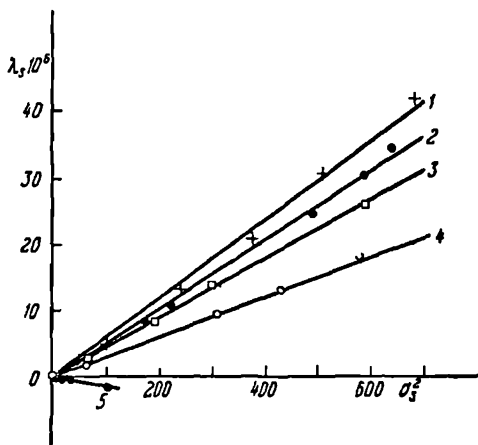


Рис. 58. Зависимость λ_s от σ_s^2 для различных сплавов.

1 — 32% Ni, 68% Fe; 2 — 31% Ni, 5% Co, 64% Fe;
3 — 33% Ni, 67% Fe; 4 — 36% Ni, 64% Fe; 5 — 97,6% Ni,
2,4% Si.

Это построение, таким образом, доказывает, что аномалия теплового расширения в ферромагнетиках определяется самопроизвольной деформацией решетки, которая возникает при ферромагнитном превращении. Аномалии теплового расширения особенно велики в инварных сплавах Fe—Pt, однако характер этих аномалий очень сильно изменяется с термообработкой. На рис. 59а приведена зависимость самопроизвольной деформации решетки вблизи точки Кюри от σ_s^2 при различных термообработках по данным измерений автора и Сироты [82]. Видно, что коэффициент γ очень велик в закаленном сплаве и резко уменьшается с отжигом.

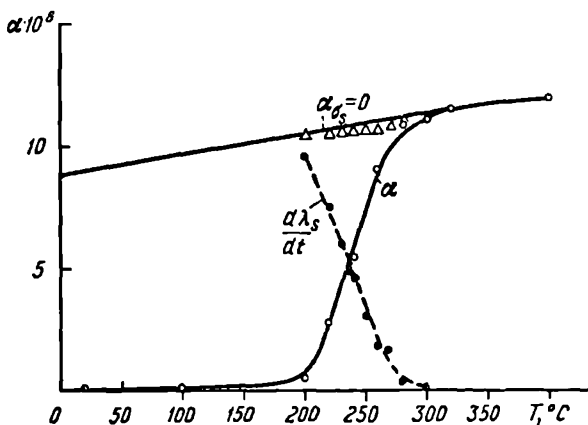


Рис. 59. К объяснению аномалий теплового расширения суперинвара.

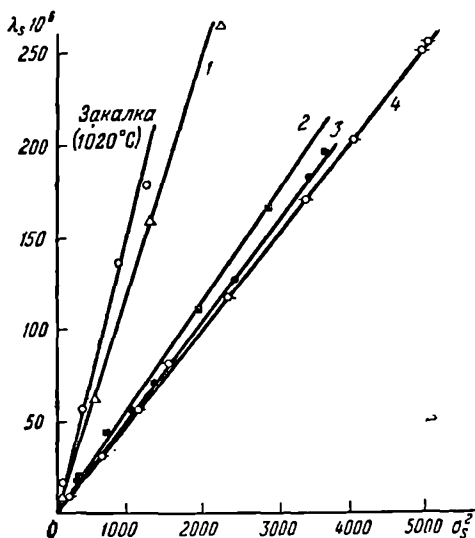


Рис. 59а. Зависимость λ_s от σ_s^2 для сплава 58 вес. % Pt, 42 вес. % Fe при отжиге 600°C продолжительностью:

1—20 мин.; 2—1 час. 20 мин.; 3—4 час. 20 мин.; 4—12 час.

Это связано с тем, что в закаленном сплаве отжиг приводит к атомному упорядочению. Данное обстоятельство делает этот сплав очень интересным объектом исследования, ибо позволяет изучать влияние расположения атомов в сплаве не только на аномалии теплового расширения, самопроизвольную деформацию решетки и другие свойства, но и дает возможность судить о влиянии этого расположения на характер обменного взаимодействия. Поскольку с возрастанием упорядочения в сплаве величина самопроизвольной деформации уменьшается, следует заключить, что правильный порядок расположения атомов приводит к менее резкой зависимости обменного интеграла от межатомного расстояния, тогда как в закаленном (неупорядоченном) сплаве кривая зависимости обменного интеграла от межатомного расстояния имеет очень крутой вид.

Укажем, что имеется некоторая несогласованность в том, какую деформацию решетки в ферромагнетиках называть самопроизвольной (или спонтанной). В ряде случаев (см., например, [8]) под этим термином понимают деформацию решетки, обусловленную магнитными силами; ее обычно определяют путем экстраполяции кривых $\lambda(H)$ к $H=0$. Для того чтобы уяснить смысл самопроизвольной деформации решетки, возникающей за счет магнитных сил (λ_m) и обменных сил (λ_s), обратимся к следующей модели.

Предположим, что имеется кристаллический ферромагнетик в виде шара, мысленно вырезанный так, что весь его объем состоит из одной области самопроизвольной намагниченности. Если шар нагрет выше температуры Кюри θ , то он обладает размерами, соответствующими парамагнитному состоянию. При охлаждении ниже θ благодаря возникновению самопроизвольной намагниченности парамагнитный шар изменяет свой радиус, т. е. возникает самопроизвольная деформация λ_s , которая вызывается обменными силами. Одновременно при температуре ниже θ вступают в действие магнитные силы, шар получает дополнительную магнито-стрикционную деформацию, причем вследствие анизотропии магнитных сил в решетке эта деформация будет также анизотропна, поэтому шар изменит форму — превратится в эллипсоид. В непосредственной близости к точке Кюри магнитные силы еще малы и шар практически имеет деформацию λ_s , однако по мере удаления от θ в сторону низких

температур шар все больше и больше превращается в эллипсоид. Все эти деформации шар претерпевает при $H=0$. Отсюда следует ожидать, что кристаллы, в которых направления легкого намагничивания совпадают с осями куба (случай Fe), ниже точки Кюри становятся слабо тетрагональными, а кристаллы, в которых оси легкого намагничивания ориентированы вдоль пространственных диагоналей куба (случай Ni), — ромбоэдрическими. Итак, можно различать два вида самопроизвольной деформации решетки: деформация за счет обменных сил λ_s и деформация за счет магнитных сил λ_m . Деформация λ_m была ранее рассчитана из чисто классического магнитного взаимодействия диполей [8, 14]. Квантовомеханический расчет λ_m был дан Вонсовским [85] и Гусевым [86].

§ 12. Смещение точки Кюри под влиянием упругих напряжений

В настоящее время известно, что упругие деформации, как всесторонние, так и односторонние, вызывают смещение точки Кюри в ферромагнетиках. Опыты по влиянию всестороннего давления на точку Кюри металлов и сплавов в последнее время провел Патрик [87]. Что касается влияния односторонних упругих напряжений на точку Кюри, то здесь получено меньше данных, хотя в некоторых материалах этот эффект достигает заметной величины. На рис. 60 дана зависимость термодинамического коэффициента α от температуры, измеренная при различных упругих растяжениях, действовавших на сплав 33% Ni, 67% Fe [80]. Видно, что кривая смещается параллельно самой себе вправо по мере увеличения растяжения, т. е. условие точки Кюри ($\alpha=0$) по мере возрастания растяжения выполняется лишь при более высокой температуре; это означает, что точка Кюри сдвигается к более высоким температурам. Установлено, что сдвиг точки Кюри при односторонних упругих напряжениях определяется изменением объема, которое сопутствует односторонней деформации. Вследствие этого эффект нельзя, например, наблюдать при деформациях сдвига [80]. Опыт показывает, что величина смещения $\Delta\theta$ в первом приближении линейно зависит от растяжения (рис. 61).

Следует заметить, что точность определения величины смещения точки Кюри из непосредственных опытов невелика.

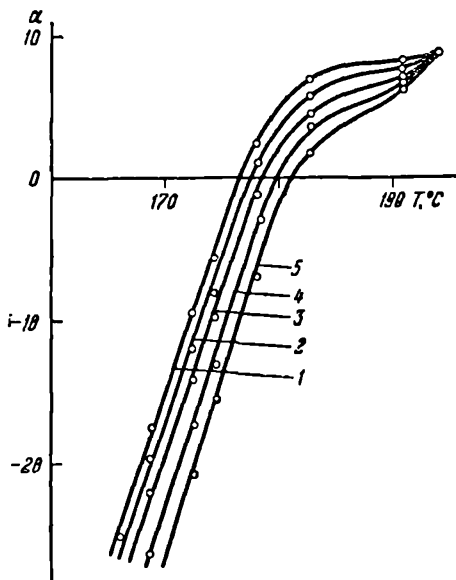


Рис. 60. Температурная зависимость α для сплава 33% Ni, 67% Fe при различных растягивающих нагрузках.

1 — $P=0$; 2 — $P=6$ кг/мм²; 3 — $P=10,5$ кг/мм²;
4 — $P=16$ кг/мм²; 5 — $P=21,8$ кг/мм².

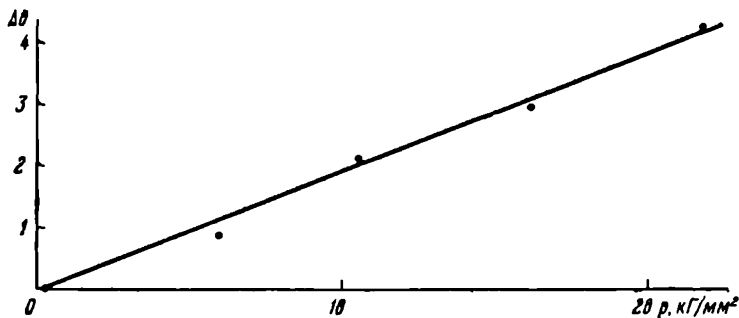


Рис. 61. Зависимость величины смещения точки Кюри от одно-стороннего растяжения в сплаве 33% Ni, 67% Fe.

Это связано с большими экспериментальными трудностями, которые приходится преодолевать при таких опытах (особенно в опытах со всесторонним давлением). Например, в опытах Патрика [87] величины $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$ для Fe и Co измерены с весьма низкой точностью.

Используя термодинамическую теорию, можно, однако, величины $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$ вычислить из магнитострикции парапроцесса (вблизи точки Кюри), измерения которой связаны с меньшими трудностями.

Из сравнения уравнений (51) и (72) следует, что влияние упругих напряжений на величину намагниченности приводит к тому, что в уравнении (51) изменяется коэффициент α ; при возрастании, например, напряжения на ΔP величина α изменяется и принимает значение α_p :

$$\alpha_p = \alpha + \gamma \Delta P = \alpha'_\theta (T - \theta) + \gamma \Delta P.$$

Условием точки Кюри θ_p при наличии ΔP является $\alpha_p = 0$; следовательно,

$$\alpha'_\theta (\theta_p - \theta) + \gamma \Delta P = 0.$$

Заменяя $\theta_p - \theta = \Delta\theta$, получим:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta P} = -\frac{\gamma}{\alpha'_\theta}. \quad (83)$$

Таким образом, определяя магнитострикционную постоянную (например, из кривых на рис. 52) и α'_θ (из кривых на рис. 12), можно вычислить значения $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$. В табл. 8 приведены результаты этих вычислений. Видно, что значения $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$, вычисленные по формуле (83) и определенные в опытах Патрика, а также вычисленные из эффекта влияния одностороннего растяжения на самопроизвольную намагниченность [63] близки друг к другу по величине.

Обычно данными о величинах и знаках $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$ интересуются с точки зрения получения сведений о зависимости обменного взаимодействия в различных материалах от межатомных расстояний. При этом используют так называемую кривую

Таблица 8

Смещение температуры Кюри от всестороннего сжатия в ферромагнетиках и ферримангнетиках

| Материал | $\frac{\Delta\theta}{\Delta P} \cdot 10^3 \text{ град/атм}$ | | | $\theta, ^\circ\text{C}$ |
|--|---|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| | Патрик [87] (сжатие) | Белов [63] (растяжение) | Вычислено по (83) | |
| Ni | + 0,35 | - 0,4 | — | 360 |
| Fe | $0 \pm 0,1$ | — | — | 770 |
| 29% Ni, 71% Fe | - 5,8 | — | - 5,6 | 58 |
| 32% Ni, 68% Fe | — | + 4,5 | - 5,5 | 124 |
| 36% Ni, 64% Fe | - 3,6 | + 3,8 | - 4,0 | 235 |
| 31% Ni, 64% Fe, 5% Co | — | + 5,0 | - 5,4 | 250 |
| 28% Cu, 72% Ni | + 0,07 | — | + 0,3 | 66 |
| Gd | - 1,2 | — | — | 16 |
| 0,5Mn · 0,5Zn · Fe ₂ O ₄ | + 0,9 | — | — | 90 |
| 0,75La · 0,25Sr · MnO ₂ | + 0,6 | — | — | 80 |

Бете зависимости обменного интеграла от величины, характеризующей отношение параметра решетки к диаметру незаполненной оболочки атома [63,68]. Однако для такой интерпретации, помимо сведений о величинах и знаках $\frac{\Delta\theta}{\Delta P}$, необходимо иметь подробные данные о параметрах решеток и атомных константах, которые, разумеется, также меняются при упругих деформациях ферромагнетиков. Результаты, приведенные в табл. 8, дают не больше, чем сведения о величинах и знаках магнитострикции парапроцесса и теплового расширения в точке Кюри, которые также используются для этой цели. Следует также отметить, что кривая Бете носит сугубо качественный характер, она не является результатом строгой теории. Согласно Вонсовскому и Власову [43], величина температуры Кюри определяется не только $d-d$ -обменным взаимодействием, как это обычно считают при рассмотрении кривой Бете, но также $s-d$ -обменным взаимодействием:

$$\theta_{sdd} = \frac{\theta_{dd}}{1 - \frac{A_{sd}}{A_{dd}}},$$

где θ_{dd} — точка Кюри, соответствующая только $d-d$ -взаимодействию, θ_{sdd} — точка Кюри, когда одновременно имеют место $d-d$ - и $s-d$ -взаимодействия, A_{sdd} — энергия $s-d$ -взаимодействия и A_{dd} — энергия $d-d$ -взаимодействия.

Упругие напряжения по-разному влияют на $d-d$ - и $s-d$ -взаимодействия. В настоящее время разделение этих эффектов не может быть осуществлено экспериментально. Требуется дальнейшая теоретическая разработка этого вопроса и накопление экспериментального материала.

§ 13. Магнетотепловые и гальваномагнитные явления

В настоящее время общепринято рассматривать различные изменения «немагнитных» свойств ферромагнетиков в функции намагниченности. Такой способ изучения является наиболее правильным, но опытное исследование магнетотепловых и гальваномагнитных явлений (в том числе и эффекта Холла) в зависимости от намагниченности при высоких температурах представляет собой трудную задачу. Однако, поскольку для области точки Кюри имеется точный термодинамический закон изменения намагниченности в зависимости от поля (51), эту трудность можно обойти и проводить изучение указанных явлений в функции поля.

Для магнетокалорического эффекта вблизи точки Кюри, используя (58) и полагая $\Delta T = K\sigma^2$, можно написать следующее соотношение:

$$\frac{\alpha + \gamma P}{K^{1/2}} + \frac{\beta}{K^{1/2}} \Delta T = \frac{H}{\Delta T^{1/2}}. \quad (84)$$

На рис. 62 приведена зависимость $H/\Delta T^{1/2}$ от ΔT , построенная по данным Вейсса и Форрера [3]. Опытные точки хорошо ложатся на прямые. Из (84) следует, что под действием упругого напряжения указанные прямые должны смещаться параллельно самим себе (опытов по влиянию упругих напряжений на магнетокалорический эффект еще не производилось).

Аналогичное соотношение можно написать для гальваномагнитного эффекта, однако экспериментальная проверка его более затруднительна, чем для магнетокалорического эффекта, из-за влияния гальваномагнитного эффекта, обусловленного процессами ориентации доменов, которые часто

значительны даже вблизи точки Кюри. В случае магнетокалорического эффекта это влияние очень мало; магнетокалорический эффект за счет процессов вращения и смещения на два порядка меньше, чем магнетокалорический эффект

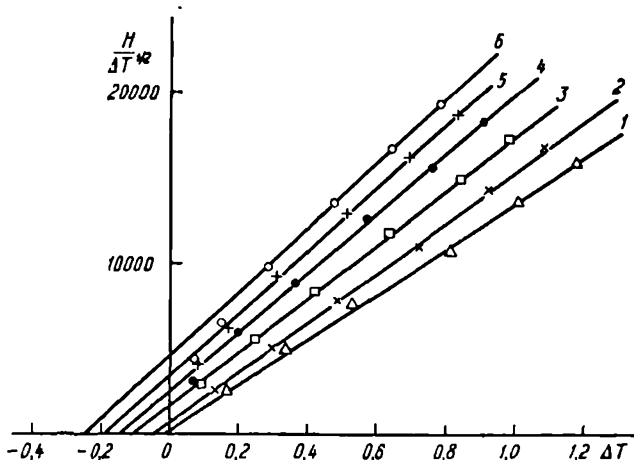


Рис. 62. Зависимость $H/\Delta T^{1/2}$ от ΔT для никеля при различных температурах вблизи точки Кюри.

1 — 354,4° С; 2 — 352,53° С; 3 — 350,66° С; 4 — 348,78° С; 5 — 346,09° С; 6 — 345,02° С.

за счет парапроцесса. Непосредственно вблизи точки, где $\alpha = 0$, для гальваномагнитного эффекта получаем (при $P = 0$):

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0 = \frac{C_0^2}{\beta_0} H^2, \quad (85)$$

где C_0 — коэффициент пропорциональности в соотношении $\frac{\Delta R}{R} = C_0 \sigma^2$. Для эффекта Холла получается несколько иное соотношение, так как ЭДС Холла E пропорциональна первой степени σ :

$$E_0 = \frac{R_0}{\sqrt{\beta_0}} H^{\frac{1}{2}}, \quad (86)$$

где R_0 — постоянная Холла в точке Кюри. Как видно из рис. 63 и 64, формулы (85) и (86) хорошо оправдываются

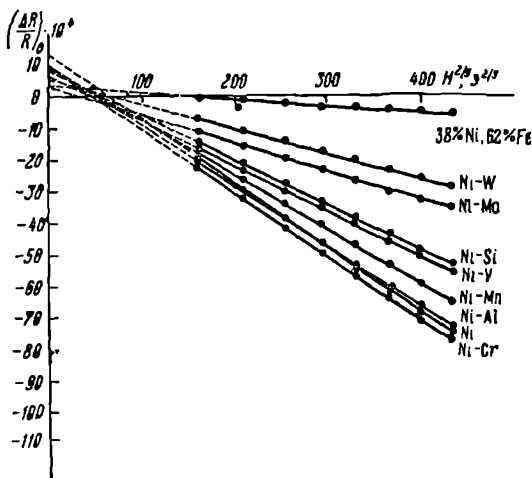


Рис. 63. Зависимость продольного гальваномагнитного эффекта $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0$ от $H^{2/3}$ вблизи точки Кюри для никеля с малыми добавками (1—1,5 атомн. %) неферромагнитных элементов, а также для чистого никеля и сплава 38% Ni, 62% Fe.

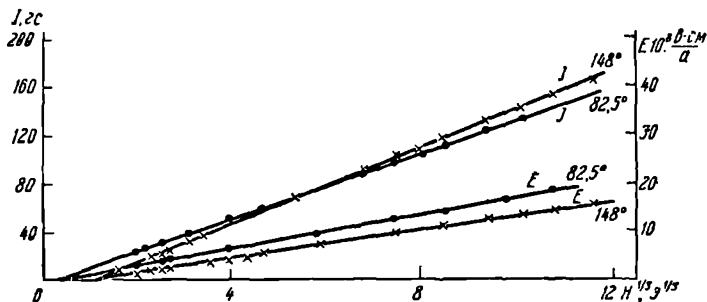


Рис. 64. Зависимость ЭДС Холла и намагниченности от $H^{1/3}$.

× — сплав 56% Co, 10% Cr, 34% Fe; ● — сплав 35,5% Ni, 5,7% Cr, 58,8% Fe при температурах 82,5° и 148° С (точки Кюри).

на опыте [88, 89]. Величины C_3 и R_0 , являющиеся электрическими константами ферромагнитных веществ, могут быть определены по наклону прямых. Смещение прямых на рис. 63 относительно начала координат следует объяснить влиянием «остатков» технического намагничивания. Пользуясь термодинамической теорией, Пачес [51] получил формулы для описания изотерм гальваномагнитного эффекта ниже точки Кюри (формула (85) справедлива только непосредственно вблизи точки Кюри) и произвел подробное сопоставление их с опытом. Ниже точки Кюри в случае гальваномагнитного эффекта необходимо учитывать влияние технического намагничивания, что и было сделано Пачесом.

§ 14. Роль кристаллографической магнитной анизотропии и доменной структуры в окрестности точки Кюри

Магнитно-анизотропное взаимодействие вблизи точки Кюри мало по величине по сравнению с изотропным обменным взаимодействием, однако в ряде случаев с ним приходится считаться.

Роль кристаллической магнитной анизотропии вблизи точки Кюри можно учесть термодинамическим путем. В самом деле, принимая во внимание кубическую симметрию кристалла, разложение термодинамического потенциала можно написать в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 + aJ^2 + b_1J^4 + b_2(J_x^2J_y^2 + J_y^2J_z^2 + J_x^2J_z^2) + b_3J_x^2J_y^2J_z^2. \quad (87)$$

Здесь Φ_0 — потенциал при отсутствии самопроизвольной намагниченности (т. е. при $T > \theta$); J_x, J_y, J_z — компоненты относительной намагниченности по главным осям кристалла, a, b_1, b_2, b_3 — термодинамические коэффициенты, зависящие от температуры и упругих напряжений. Таким образом, термодинамический потенциал, помимо изотропных — обменных членов, содержит анизотропные члены, которые необходимо приписать влиянию магнитных сил. Эти анизотропные члены по своему написанию совпадают с общепринятыми выражениями для энергии кристаллографической магнитной анизотропии, причем b_2 и b_3 играют роль констант анизотропии K_1 и K_2 .

В ряде работ производилось изучение температурной зависимости констант анизотропии K_1 и K_2 . Например, в работах [90, 91, 92] было установлено сильное уменьшение K_1 с повышением температуры. На рис. 65 по данным [93] и [94] дана зависимость констант анизотропии от температуры для кристалла железа. При 600°C , когда намагниченность насыщения ($4\pi I_s$) еще мало отличается от своего значения при комнатной температуре, константы анизотропии становятся ничтожно малыми по величине. Для никеля дело осложняется тем, что с повышением температуры знак K_1

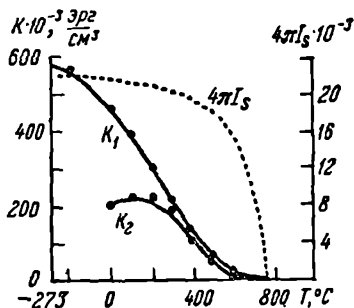


Рис. 65. Температурная зависимость констант анизотропии K_1 и K_2 для железа.

меняется с отрицательного на положительный [95]. На рис. 66 по данным (96) приведена температурная зависимость K_1

для никеля. В области точки Кюри константа анизотропии имеет положительный знак и очень малую величину¹⁾. Непосредственно вблизи точки Кюри точный температурный ход константы K_1 изучить не удалось ввиду ее малости. О зависимости константы K_2 от температуры в настоящее время имеется мало данных, так как эта константа определяется с еще меньшей точностью [92].

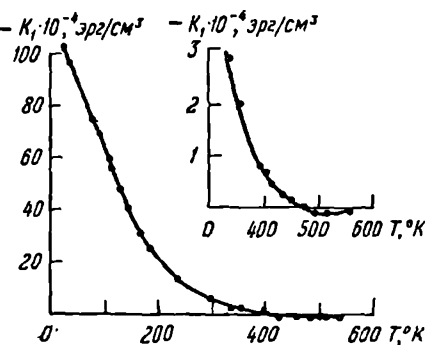


Рис. 66. Температурная зависимость константы анизотропии K_1 для никеля.

Из термодинамических соображений следует предполагать, что зависимость K_1 от T вблизи точки Кюри должна быть

¹⁾ Косвенным указанием на изменение знака K_1 в никеле является аномальная температурная зависимость проницаемости в этом металле [92].

линейной [13]. В самом деле, энергию анизотропии вблизи точки Кюри можно разложить в ряд по четным степеням самопроизвольной намагниченности. Ограничиваясь первыми членами ряда, можно написать:

$$E_k = a_0 + a\sigma_s^2 + \dots$$

Учитывая уравнение (9), имеем:

$$E_k = a_0 + C(\theta - T),$$

где C — постоянная, не зависящая от температуры. Далее, отбрасывая аддитивную постоянную a_0 , можно написать:

$$(K_1)_{T \rightarrow \theta} = C'(\theta - T). \quad (88)$$

Проверка этой зависимости из-за недостаточности опытного материала в настоящее время не представляется возможной. Следует заметить, что такая же линейная зависимость должна иметь место и для констант магнитострикции λ_m ; она получается путем разложения в ряд по степеням σ_s^2 выражения для энергии магнитоупругой анизотропии ($\lambda_m \sim (\theta - T)$). Однако в этом случае не всегда получается линейная зависимость λ_m от T . Величину λ_m в данном случае можно определить только путем экстраполяции кривых $\lambda(H)$ к нулевому полю (чтобы исключить влияние парапроцесса). Такая экстраполяция вблизи точки Кюри крайне затруднительна, ибо зависимость λ от H в области сильных полей (область парапроцесса) имеет резко нелинейный ход. Кроме того, вблизи точки Кюри на ход кривых $\lambda(H)$ сильное влияние оказывают неоднородности концентрации компонент в сплаве [61]. В результате действия этих причин вблизи точки Кюри, как правило, обнаруживается нелинейная зависимость λ_m от T .

В непосредственной связи с рассматриваемой проблемой стоит вопрос о доменной структуре ферромагнетиков вблизи точки Кюри. Используя новейшие методы изучения доменной структуры (нейтронографический [97], электронно-оптический и оптический [98], а также метод ферромагнитного зонда [99]), в последнее время были проведены соответствующие опыты. Наблюдения показали, что доменная структура с повышением температуры разрушается не так сильно, как уменьшаются константы анизотропии. Так, Кацзер [99] показал на примере магнетита, что при изменении температуры от 20 до 100°С доменная структура практически не меняется. Қиренский и

Дегтярев [98], используя эффект Керра для наблюдения доменной структуры, на 3%-ном кремнистом железе при нагреве от 20 до 70°С нашли, что в плоскости (110) доменная структура обладает высокой температурной стабильностью, несмотря на то, что в этом интервале температур константа магнитной анизотропии и характер процессов намагничивания чрезвычайно сильно изменяются. Полное разрушение доменной структуры, как показали нейтронографические опыты [97], происходит только непосредственно в самой точке Кюри. Этот вопрос, однако, еще подробно не изучен.

§ 15. Релаксационные явления в ферромагнетиках в окрестности точки Кюри

Вблизи точек фазовых переходов 2-го рода благодаря интенсивному развитию флуктуаций должны иметь место релаксационные процессы и сопутствующие им релаксационные потери энергии, в частности, должны наблюдаться аномалии в поглощении звука. Феноменологическую теорию подобных явлений дали Ландау и Халатников [25]. Экспериментально аномальное поглощение звука в точке Кюри в случае сегнетоэлектрика недавно наблюдали Яковлев, Величкина и Баранский [100].

Рассмотрим этот вопрос применительно к ферромагнитному превращению¹⁾. Предположим, что система магнитных спинов вблизи точки Кюри выведена из положения термодинамического равновесия. Необходимо определить, как протекает во времени процесс установления термодинамического равновесия этой системы (доменной структурой здесь пренебрегаем). Пусть система спинов описывается намагниченностью σ (параметром упорядочения). Скорость приближения намагниченности σ к ее равновесному значению σ_0 при данной температуре определяется, согласно [25], из кинетического уравнения

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\gamma_0 \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}, \quad (89)$$

где Φ — термодинамический потенциал системы спинов, а $\gamma_0(T)$ — кинетический коэффициент. Разлагая $\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}$ в ряд

¹⁾ Приведенные ниже расчеты выполнены автором совместно с Р. З. Левитиным,

по степеням разности $\sigma - \sigma_s$, получаем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} \right)_{\sigma_s} + \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} \right)_{\sigma_s} (\sigma - \sigma_s). \quad (90)$$

Принимая во внимание, что при равновесии $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} \right)_{\sigma_s} = 0$ и что

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma^2} = \alpha + 3\beta\sigma_s^2 = 2\beta\sigma_s^2 \quad (\text{при } H = 0),$$

имеем из (89) и (90):

$$\frac{d\sigma}{dt} = -2\beta\gamma_0\sigma_s^2(\sigma - \sigma_s),$$

Решая это уравнение, получаем:

$$\sigma - \sigma_s = Ae^{-2\beta\gamma_0\sigma_s^2 t} = Ae^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (91)$$

где $\tau = \frac{1}{2\beta\gamma_0\sigma_s^2}$ — время релаксации; подставляя сюда (63), имеем окончательно:

$$\tau = \frac{1}{2\gamma_0\alpha'_0(\theta - T)}. \quad (92)$$

Отсюда следует, что время релаксации τ , характеризующее установление равновесия системы спинов, при приближении к точке Кюри должно быстро расти (если считать, что γ_0 не имеет температурных особенностей при $T = \theta$). Это обстоятельство должно приводить к релаксационному поглощению энергии, например к аномальному затуханию звука и упругих колебаний вблизи точки Кюри. Благодаря медленному установлению равновесной намагниченности вблизи точки Кюри здесь должны наблюдаться магнитная «вязкость» за счет парапроцесса и максимум тангенса угла потерь на парапроцесс. Следует заметить, что все эти релаксационные явления должны иметь место только в области $T < \theta$, так как их природа обусловлена существованием самопроизвольной намагниченности. В области $T > \theta$ релаксационные явления исчезают.

При выводе формулы (92) предполагалось, что внешнее поле мало по величине и не сказывается существенно на вре-

мени релаксации. Однако из простых физических соображений следует, что время релаксации τ должно уменьшаться с увеличением поля, ибо оно подавляет «магнитные» флуктуации. Опытная проверка формулы (92) для ферромагнетиков еще не сделана. Для такой проверки необходимо исключить обычную магнитную вязкость за счет процессов смещения и вращения [79] наложением достаточно сильного поля; однако при этом время τ уменьшается. В этом состоит трудность указанных опытов.

§ 16. Температурная зависимость ферромагнитного резонанса

В последнее время усиленному изучению подвергаются магнитные резонансные явления в ферромагнетиках в микроволновых полях, ибо это дает дополнительные сведения о характере взаимодействия спина с решеткой. Теория этого явления была разработана Ландау и Лифшицем [101], Киттелем [102] и Ван-Флеком [103]. Опытные резонансные кривые в никеле и некоторых сплавах впервые были наблюдаемы Аркадьевым [104], Гриффитсом [105] и Завойским [106].

Физическая природа резонансных явлений в ферромагнетиках объясняется прецессионным характером движения электронных магнитных спинов, так как они обладают моментом количества движения. Эти явления обычно наблюдаются при наложении на ферромагнетик достаточно сильного постоянного намагничивающего поля, когда в последнем уже нет доменной структуры и исследуется намагниченность, созданная микроволновым полем (сантиметровый диапазон) обычно небольшой амплитуды, наложенным в перпендикулярном направлении к постоянному полю. При определенной частоте может наблюдаться резонансное поглощение энергии. Киттель подчеркнул, что прецессирующие спиновые магнитные моменты электронов в ферромагнетике подвергаются действию сильных внутренних полей: магнитной анизотропии, размагничивающего и других полей, поэтому условия резонанса и ширина резонансной линии поглощения будут существенно зависеть от величин этих полей. Резонансная частота ω_0 будет определяться некоторым суммарным эффективным полем

$$\omega_0 = \gamma H_{\text{эфф}},$$

где $\gamma = g \frac{e}{mc}$ — магнетомеханическое отношение. Если учитывать влияние размагничивающего поля, обусловленного формой ферромагнитного образца, и поля магнитной анизотропии, то для случая эллипсоидального кубического кристалла, по Киттелю, имеем:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{[H_z + (N_x - N_z) I_s + \varphi_1][H_z + (N_y - N_z) I_s + \varphi_2]},$$

где N_x, N_y, N_z — значения размагничивающих факторов вдоль осей X, Y, Z , I_s — намагниченность вдоль оси Z , φ_1 и φ_2 — обозначения выражений, которые учитывают влияние магнитной анизотропии.

Если плоскость XZ совпадает с плоскостью кристалла (001), то

$$\varphi_1 = \frac{2K_1}{I_s} \cos 4\theta; \quad \varphi_2 = \frac{K_1}{2I_s} (3 + \cos 4\theta),$$

где K_1 — константа анизотропии, I_s — намагниченность насыщения, θ — угол между осью Z и направлением [100]. Таким образом, в случае монокристаллов резонансная частота должна обладать анизотропией и это дает возможность определять K_1 . В настоящее время такой способ определения K_1 получил широкое распространение. Из опытов по ферромагнитному резонансу можно также определить магнетомеханическое отношение γ (или g -фактор) для ферромагнетиков. Это важно потому, что по значениям γ или g -фактора можно делать заключение о природе элементарных магнитных моментов, в частности, об участии в явлении ферромагнетизма орбитальных магнитных моментов.

При этом следует заметить, что такое определение из опытов по ферромагнитному резонансу гораздо проще, чем из магнетомеханических опытов. Вычисление γ производится на основе тождества:

$$\frac{h}{2\pi} \omega_0 \equiv \gamma \mu_B H_{\text{эфф}}$$

(при резонансе максимальное поглощение энергии происходит тогда, когда энергия кванта микроволнового поля равна энергии спина в эффективном поле). Наиболее интересным является вопрос о температурной зависимости g -фактора и о ширине резонансной линии поглощения (ширина между

ветвями резонансного пика на половине высоты). Бломберген [107] для выяснения этого вопроса исследовал температурную зависимость ферромагнитного резонанса для никеля и супермаллоя (рис. 67 и 68). С повышением температуры ширина

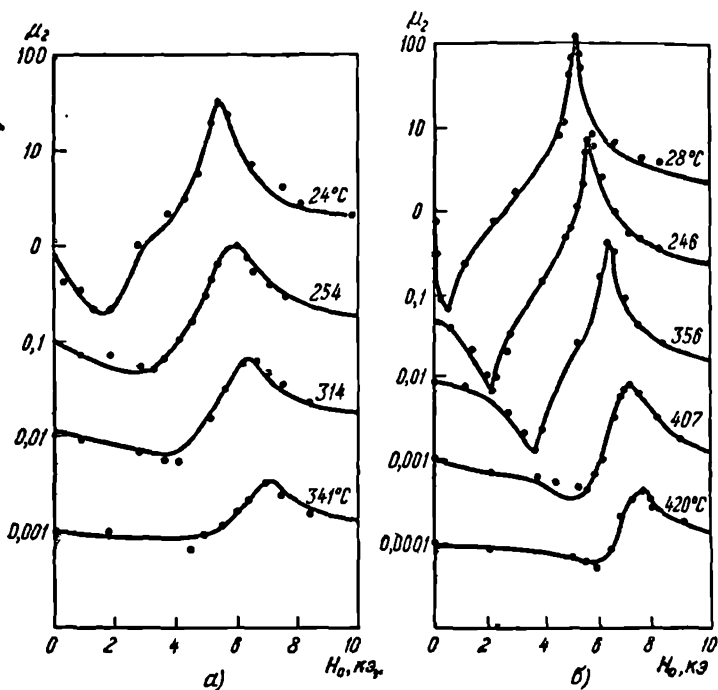


Рис. 67. Температурная зависимость ферромагнитного резонанса. *a* — для никеля, *б* — для супермаллоя; μ_2 — эффективная магнитная проницаемость, H_0 — постоянное магнитное поле.

линии монотонно возрастает. При приближении к точке Кюри возрастание ширины линии становится больше, однако не наблюдается ни разрыва кривой при переходе через θ , ни быстрого уменьшения поглощения при возрастании температуры после прохождения θ . В настоящее время нет достаточно ясных представлений о причине возрастания ширины линии поглощения при приближении к точке Кюри. Возможно, что одной из причин этого расширения являются спиновые

волны. Последние при возрастании температуры вызывают в ферромагнетике неоднородное намагничивание. Благодаря этому обменное взаимодействие может увеличивать ширину линии. Если в образце интенсивность спиновых волн мала (при низких температурах), то намагниченность однородна и обменное взаимодействие не влияет на ширину линии поглощения (в этом случае в основном оказывает влияние поле магнитной анизотропии). Согласно теории при однородном намагничивании поле обменного взаимодействия не входит в эффективное поле $H_{\text{эфф}}$. Что касается g -фактора, то, как показали опыты, он практически не зависит от температуры.

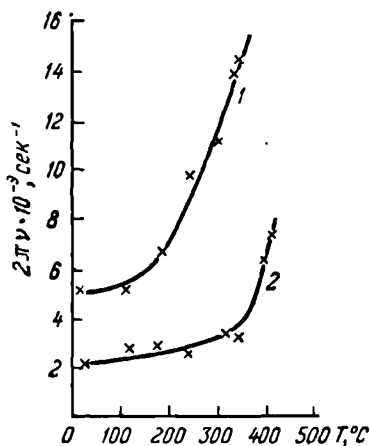


Рис. 68. Зависимость ширины резонансной линии от температуры.

1 — для никеля; 2 — для супермаллоя.

К вопросу о зависимости ширины линии поглощения от температуры вблизи точки Кюри мы еще вернемся в гл. IV.

§ 17. Ферромагнетики в области выше точки Кюри

Уже давно было замечено, что ферромагнетик переходит в парамагнитное состояние не сразу, а постепенно, пребывая в промежуточном состоянии между ферромагнетизмом и парамагнетизмом в некотором интервале температур выше точки Кюри (так называемая переходная область). В чистых ферромагнитных материалах этот интервал температур сравнительно узок, в то время как в сплавах он, как правило, значительно шире.

Чтобы определить границы переходной области, помимо ферромагнитной точки Кюри θ_f , была введена так называемая парамагнитная точка Кюри θ_p , устанавливающая «верхнюю» границу переходной области.

Свойства ферромагнетиков в переходной области еще мало исследованы. Между тем знание их представляет большой интерес как для теории магнетизма, так и для теории фазовых переходов 2-го рода. В настоящем параграфе приводятся экспериментальные результаты изучения магнитных явлений в переходной области, которые, к сожалению, еще немногочисленны. Здесь же мы дадим краткую сводку результатов исследования ферромагнетиков в области $T > \theta_p$ (парамагнитная область).

Кривые намагниченности в переходной области. Прежде чем перейти к выявлению особенностей намагничивания ферромагнетиков в переходной области, укажем, какими характерными признаками обладает намагничивание парамагнитных и ферромагнитных тел.

1. Намагничивание парамагнетиков характеризуется малыми численными значениями магнитной восприимчивости. При комнатной температуре восприимчивость ни одного из парамагнитных элементов не достигает величины порядка 10^{-3} ; обычно величина парамагнитной восприимчивости имеет порядок 10^{-4} — 10^{-6} . С другой стороны, ферромагнетики обладают необычайно большой магнитной восприимчивостью (от 10^{-3} до 10^4).

2. Намагниченность парамагнетиков в сравнительно широком интервале полей линейно зависит от поля, только в сверхсильных полях линейность нарушается, т. е. парамагнитная восприимчивость практически не зависит от поля. Наоборот, в ферромагнетиках восприимчивость является весьма сложной функцией поля. Кроме того, для ферромагнетиков характерно наличие магнитных гистерезисных явлений.

3. В большинстве парамагнетиков выполняется закон Кюри — Вейсса (линейная зависимость обратной величины парамагнитной восприимчивости от температуры). В отличие от парамагнетиков ферромагнетики имеют сложную зависимость восприимчивости от температуры.

Обратимся теперь к кривым намагничивания ферромагнетиков в переходной области. На рис. 69 и 70 приводятся серии кривых намагничивания, снятых для чистого никеля и сплава 20% Cu, 80% Ni в области $\theta_f < T < \theta_p$ (за точку θ_f принимаем, как мы уже условились, ту температуру, при которой термодинамический коэффициент α обращается в нуль).

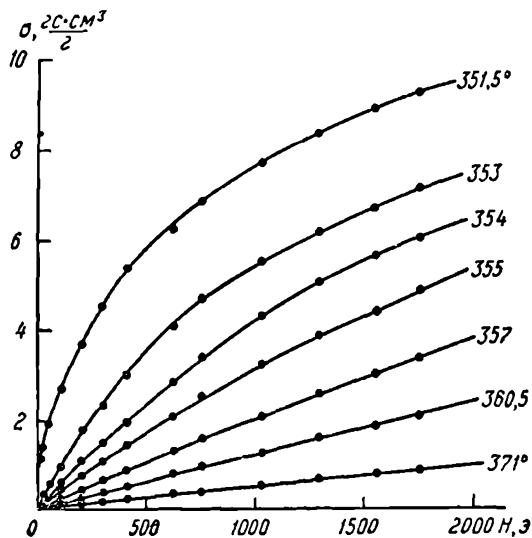


Рис. 69. Кривые намагниченности никеля в области $\theta_f < T < \theta_p$.

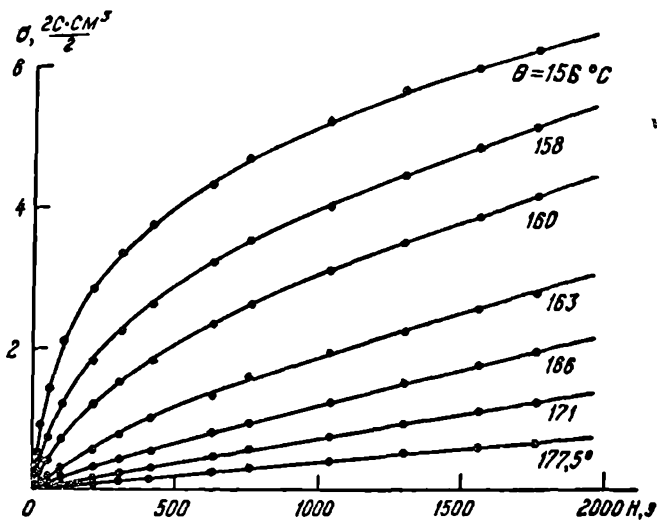


Рис. 70. Кривые намагниченности сплава 20% Cu; 80% Ni в области $\theta_f < T < \theta_p$.

Иными словами, рассмотрим намагничивание в области температур, где существуют «хвосты» самопроизвольной намагниченности.

Непосредственно вблизи точки Кюри, как видно из рисунков, со стороны высоких температур намагниченность при всех полях зависит от поля нелинейно. При возрастании температуры в области слабых полей нелинейность сохраняется, однако в сильных полях появляется линейный участок кривой намагниченности. По мере дальнейшего роста температуры линейный участок кривой распространяется в сторону слабых полей и, наконец, кривая намагниченности полностью переходит в прямую линию.

Рассмотрим, можно ли использовать термодинамическое уравнение (51) для описания кривых намагничивания, приведенных на рис. 69 и 70.

Формально для области $T > \theta_f$ из (51) следует (при $\sigma_s = 0$):

$$\alpha\sigma_i + \beta\sigma_i^3 = H. \quad (93)$$

Применение этого уравнения для описания намагничивания ферромагнетиков в переходной области с точки зрения термодинамической теории ферромагнитного превращения ничем не оправдано. Дело в том, что согласно этой теории в точке Кюри дальний порядок должен полностью исчезать и выше нее имеет место полный беспорядок в расположении спинов, т. е. ферромагнетик должен сразу превращаться в парамагнетик. Таким образом, уравнение (93) можно применять только в парамагнитной области, выше точки θ_p .

Так как в области $T > \theta_p$ намагниченность σ_i очень мала, то кубическим членом в (93) можно пренебречь и, следовательно,

$$\sigma_i = \frac{1}{\alpha} H, \quad (94)$$

т. е. кривая намагниченности представляет собой прямую, что находится в соответствии с опытом. Только в весьма сильных полях («сверхсильных») может сказаться наличие кубического члена в (93), и тогда появятся отклонения от прямой (94). Таким образом, уравнение (93) справедливо для области температур $T > \theta_p$, и использование его для описания истинного намагничивания в области $\theta_f < T < \theta_p$ также не оправдано. Нелинейность кривой намагниченности в переходной области

обусловлена совместным влиянием технического намагничивания, которое еще может существовать в области $\theta_f < T < \theta_p$ вследствие того, что здесь имеются «остатки» самопроизвольной намагниченности, и парапроцесса.

О том, что в области $\theta_f < T < \theta_p$ могут существовать процессы технического намагничивания, свидетельствуют следующие экспериментальные факты.

1. Тщательные измерения Форрера [54] показали, что для наклепанного никеля в области выше θ_f вплоть до точки θ_p существует коэрцитивная сила. К подобным же результатам пришли Кюльвейн [108] и Займовский [109]. Для сплава 50% Ni, 50% Fe Займовский нашел, что коэрцитивная сила выше температуры Кюри даже несколько возрастает. Последний факт может быть, по-видимому, объяснен тем, что выше температуры Кюри, где уже большая часть материала находится в парамагнитном состоянии, ферромагнитная фаза является сильно дисперсной. Здесь должна иметь место своеобразная однодоменная структура, поскольку в ферромагнитном состоянии находятся лишь малые и далеко друг от друга отстоящие участки образца, в результате чего коэрцитивная сила H_c должна возрасти. Остаточная намагниченность в области выше точки Кюри также существует, однако она настолько мала по величине, что Форрер, например, не смог ее обнаружить.

2. В отличие от других, «немагнитных» явлений продольный гальваномагнитный эффект, обусловленный истинным намагничиванием, всегда имеет отрицательный знак (сопротивление с ростом намагниченности уменьшается), тогда как эффект, обусловленный техническим намагничиванием, в большинстве металлов и сплавов имеет положительный знак. Это обстоятельство дает возможность путем снятия кривых $\frac{\Delta R}{R}(H)$ в области $\theta_f < T < \theta_p$ установить наличие технического намагничивания.

Опыты Пачеса [51] по измерению продольного гальваномагнитного эффекта в никеле и никелевых сплавах в области $T > \theta_f$ показали, что в никеле и сплаве никеля с кремнием в переходной области в слабых полях еще имеется положительный гальваномагнитный эффект, который, однако, перекрывается более сильными отрицательными гальваномагнитными эффектами за счет парапроцесса. По-

ложительный эффект здесь обнаруживается только по аномальному искривлению хода кривой $\frac{\Delta R}{R}(H)$.

Вероятная схема намагничивания ферромагнетика в переходной области состоит в следующем. При наложении поля вначале происходит ориентация «остатков» самопроизвольной намагниченности (техническое намагничивание), что приводит к возникновению нелинейности кривой намагничивания. В более сильных полях, где эта ориентация уже заканчивается, происходит поворот отдельных спинов и «роев» спинов, возникающих в результате флуктуаций. Благодаря повороту «роев» спинов прирост намагниченности значителен, что и обуславливает большой наклон прямолинейных участков в сильных полях (и, следовательно, большую величину магнитной восприимчивости). По мере удаления от точки θ_f в сторону высоких температур «остатков» самопроизвольной намагниченности становится все меньше и вероятность образования «роев» спинов уменьшается; поэтому нелинейность кривой в слабых полях и наклон прямолинейных участков в сильных полях также уменьшаются. Кривые намагничивания в переходной области в первом приближении можно охарактеризовать уравнением $\sigma_t = \sigma_s(H) + \chi H$, где первый член характеризует нелинейность кривой, обусловленную «остатками» технического намагничивания, а второй — процесс поворота «роев» спинов и отдельных спинов (χ — восприимчивость, не зависящая от поля).

Эта картина процесса намагничивания в переходной области качественно подтверждается кривыми, приведенными на рис. 69 и 70.

Подобно тому как в обычном газе в отдельных местах объема молекулы конденсируются в капельки жидкости (флуктуации плотности газа), в магнитном газе спинов образуются «рои» однонаправленных спинов. Эта «гетерогенная» система газ спинов — «рои» спинов в силу действия теплового движения является крайне подвижной. При каждой данной температуре в отдельных местах «рои» спинов исчезают, а в других — возникают. Об этом свидетельствуют опыты Фраунбергера [110], который показал, что выше точки Кюри время жизни «роев» (или «микродоменов») ничтожно мало. Структуру распределения «роев» спинов в переходной области, по-видимому, наблюдать невозможно.

О влиянии флуктуаций дальнего магнитного порядка на «немагнитные» свойства ферромагнетиков в переходной области. Роль флуктуаций дальнего магнитного порядка в переходной области трудно выявить только с помощью чисто магнитных измерений. Это легче сделать, если привлечь измерения «немагнитных» свойств ферромагнетиков (теплоемкость, электросопротивление и др.).

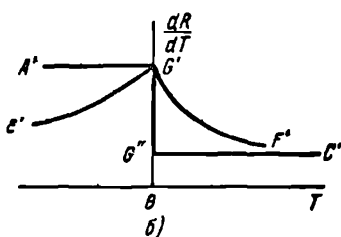
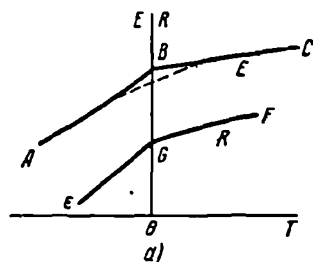


Рис. 71. К объяснению «хвостов» немагнитных свойств в области $\theta_f < T < \theta_p$.

кривую $A'G'G''C'$ (рис. 71, б) (на опыте, как известно, такой температурный ход величины $\frac{dR}{dT}$ никогда не наблюдается).

Для того чтобы получить хотя бы качественное согласие с экспериментом, необходимо учесть энергию флуктуации магнитного порядка. В результате графического дифференцирования кривой энергии (с учетом флуктуаций дальнего порядка — пунктирная часть кривой E) получаем кривую $E'G'F'$ (рис. 71, б), которая отображает температурный ход кривой $\frac{dR}{dT}(T)$ в ферромагнетиках как в области ниже

Рассмотрим этот вопрос для случая температурной зависимости электросопротивления. Пусть ферромагнетик — однородный, т. е. в нем нет флуктуаций обменного интеграла, которые приводят к «остаткам» самопроизвольной намагниченности выше точки θ_f .

Так как величина аномалии электросопротивления в точке Кюри пропорциональна энергии самопроизвольной намагниченности, то, зная температурный ход энергии, можно построить температурный ход величины $\frac{dR}{dT}$. В самом деле,

производя графическое дифференцирование кривой ABC или EGF (рис. 71, а), получаем

кривую $A'G'G''C'$ (рис. 71, б) (на опыте, как известно, такой температурный ход величины $\frac{dR}{dT}$ никогда не наблюдается).

Для того чтобы получить хотя бы качественное согласие с экспериментом, необходимо учесть энергию флуктуации магнитного порядка. В результате графического дифференцирования кривой энергии (с учетом флуктуаций дальнего порядка — пунктирная часть кривой E) получаем кривую $E'G'F'$ (рис. 71, б), которая отображает температурный ход кривой $\frac{dR}{dT}(T)$ в ферромагнетиках как в области ниже

температуры Кюри, так и выше. «Хвост» кривой $\frac{dR}{dT}$ выше точки Кюри обусловлен влиянием флуктуаций дальнего магнитного порядка. Следует заметить, что у неоднородного материала пик на кривой температурного коэффициента сопротивления должен сильно «размываться». При очень сильной неоднородности материала (например, инварные сплавы, медно-никелевые сплавы с большим содержанием меди) пик может совсем отсутствовать [63].

Итак, изучая температурную зависимость «немагнитных» свойств однородных ферромагнетиков (например, кристаллов) выше точки Кюри, можно выявить роль флуктуаций дальнего магнитного порядка в переходной области. Однако до сих пор тщательных измерений «немагнитных» свойств в ферромагнетиках в переходной области не производилось.

Ширина переходной области в сплавах. Форрер впервые измерил для различных металлов и сплавов ширину переходной области, т. е. разность $\theta_p - \theta_f$ [54]. За точку θ_f он принимал температуру, при которой исчезает остаточная намагниченность, а за θ_p — точку, которая получается на оси температур при экстраполяции прямой: обратная величина парамагнитной восприимчивости — температура. В табл. 9

Таблица 9

Ширина переходной области $\theta_p - \theta_f$
для сплавов Ni — Cu и Ni — Fe

| Ni—Cu | | | Ni—Fe | | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|
| содержание Ni, вес. % | $\theta_p - \theta_f$ | θ_f , °K | содержание Ni, вес. % | $\theta_p - \theta_f$ | θ_f , °C |
| 50,84 | 76 | 140 | 29,7 | 42 | 120 |
| 55,67 | 66 | 194 | 31,8 | 37 | 160 |
| 59,98 | 67 | 240 | 35,3 | 38 | 261 |
| 64,52 | 44 | 333 | 37,0 | 37 | 285 |
| 70,3 | 53 | 393 | 40,8 | 59 | 321 |
| 74,38 | 41 | 399 | 42,0 | 36 | 346 |
| 79,54 | 19 | 456 | 43,5 | 30 | 403 |
| 85,87 | 24 | 502 | 49,6 | 16 | 506 |
| 90,92 | 10 | 545 | 57,7 | 10 | 590 |
| 94,71 | 11 | 591 | 67,0 | 10 | 612 |
| 100,0 | 14 | 631 | 80,2 | 25 | 576 |
| | | | 87,7 | 28 | 511 |
| | | | 100,0 | 22 | 360 |

приведены данные измерений Форрера для сплавов Ni—Cu и Ni—Fe.

Для никеля Форрер получил значения $\theta_p - \theta_f$ от 14 до 22°, для кобальта — порядка 20°.

Из табл. 9 видно, что в сплавах ширина переходной области, как правило, всегда больше, чем в ферромагнитных металлах.

Волков и Чечерников [111] измерили величину $\theta_p - \theta_f$ для сплавов никеля с элементами Mo, Si, Al и Cu (результаты представлены на рис. 72). В этих опытах температура θ

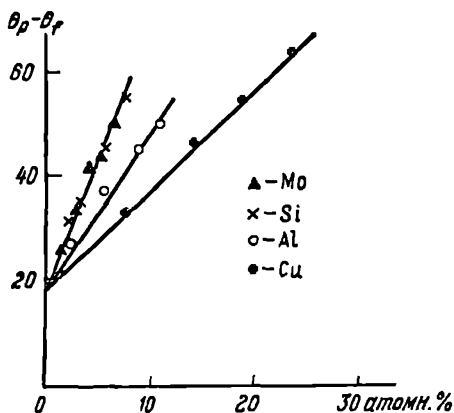


Рис. 72. Зависимость ширины переходной области $\theta_p - \theta_f$ от концентрации неферромагнитного элемента (Mo, Si, Al, Cu) в никелевых сплавах.

измерялась более точным способом: по методу термодинамических коэффициентов. Из рис. 72 видно, что при заданной концентрации неферромагнитного компонента в сплаве ширина переходной области наибольшая в сплавах Ni—Si и Ni—Mo.

Исследование намагничивания ферромагнетиков выше парамагнитной точки Кюри. В области $T > \theta_p$ ферромагнетики должны подчиняться закону Кюри—Вейсса. Этот закон может быть получен из термодинамической теории

ферромагнитного превращения. В самом деле, дифференцируя (94) по H и подставляя соотношение

$$\alpha = \alpha'_\theta (T - \theta) = \frac{2\alpha'_\theta}{\sigma_0} (T - \theta),$$

получим:

$$\chi = \frac{\sigma_0}{2\alpha'_\theta (T - \theta)}, \quad (95)$$

где

$$\chi = \frac{d\sigma_4}{dH}.$$

Согласно сказанному выше уравнение (94) может быть применено только для области, где имеет место полный беспорядок в расположении спинов, поэтому в уравнении (95) мы должны положить $\theta = \theta_p$. Таким образом,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (96)$$

где $C = \frac{\sigma_0}{2\alpha'_\theta}$ — постоянная Кюри — Вейсса. Таким образом, мы получаем закон Кюри — Вейсса в обычном виде.

К настоящему времени наиболее полные данные по изучению температурной зависимости магнитной восприимчивости выше точки θ_p имеются для никеля. Для железа и кобальта наблюдаются отступления от закона Кюри — Вейсса, связанные со структурными изменениями, происходящими в этих материалах при нагреве. Фалло, помимо чистых никеля, железа и кобальта, подробно исследовал сплавы этих металлов с неферромагнитными компонентами [112]. Было установлено, что для сплавов закон Кюри — Вейсса должен быть записан в следующем виде [113]:

$$\chi = \chi_k + \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (97)$$

где χ_k не зависит от температуры,

Наиболее полные и систематические опытные данные по исследованию магнитных свойств сплавов в области $T > \theta_p$ были получены Волковым и Чечерниковым [111]. Они показали, что даже для никеля справедлив закон (97), а не (96).

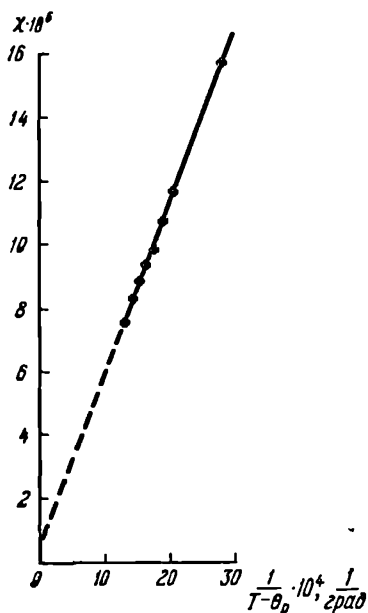


Рис. 73. Зависимость магнитной восприимчивости для никеля от $1/(T - \theta_p)$.

На рис. 73 приведена кривая зависимости χ от $1/T - \theta_p$ для никеля по данным [111]. На оси ординат отсекается отрезок χ_k , хотя и малый по величине. Аналогичные результаты были получены для большой группы никелевых сплавов.

На рис. 74 дана зависимость величины χ_k от атомной концентрации неферромагнитного компонента в никелевых сплавах. Для сплавов Ni—Cu χ_k уменьшается с увеличением содержания меди. Для других сплавов χ_k увеличивается с концентрацией неферромагнитного компонента. На рис. 74 показаны также значения χ_k для сплавов Ni—Zn, рассчитанные по данным Веллера [114].

Итак, χ_k чрезвычайно резко зависит от атомного соседства и от сорта атомов. Из рис. 73 и 74 видно, что величина χ_k близка к значению парамагнитной восприимчивости электронов проводимости щелочных металлов, рассчитанной Паули [115].

На рис. 75 дана зависимость постоянной C от концентрации. Видно, что C и χ_k (см. рис. 74) зависят друг от друга; уменьшение одной (за исключением сплавов Ni—Cu) приводит к росту другой. Отсюда следует, что в соотношении (97) χ_k нельзя рассматривать как простую аддитивную постоянную.

Власов и Вонсовский [44] постоянные C , χ_k и θ_p в законе (97) выразили через атомные константы,

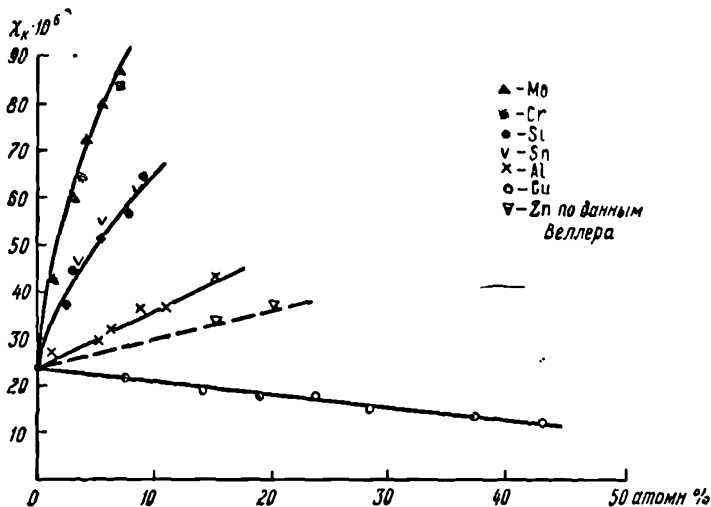


Рис. 74. Зависимость величины χ_K от содержания неферромагнитного элемента в никелевых сплавах.

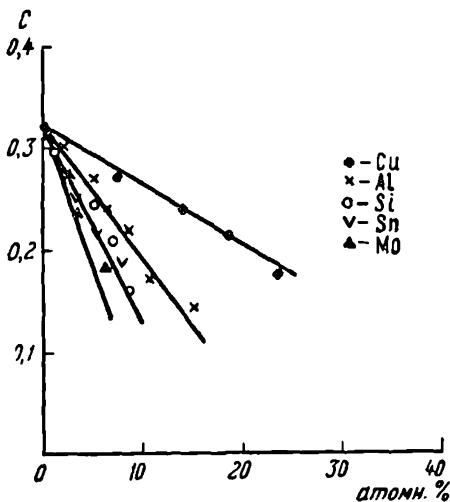


Рис. 75. Зависимость постоянной Кюри — Вейсса от содержания неферромагнитного элемента в никелевых сплавах.

Исходя из $s-d$ -обменной модели, они показали, что χ_k , C и θ_p удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned}\chi_k &= \left[1 + \frac{n_d}{n_s} \left(1 - \frac{\theta_{dd}}{\theta} \right) \right] \frac{\theta}{\theta_{dd}} \frac{3n_s}{20\beta} N\mu_B^2; \\ C &= \left(1 + x \frac{n_s}{n_d} \right) \left(1 + x \frac{n_s}{n_d} \frac{\theta}{\theta_{dd}} \right) \frac{\theta}{\theta_{dd}} \frac{n_d N\mu_B^2}{k}; \\ \theta_p &= \frac{\theta_{dd}}{1 + \frac{3\gamma^2}{10\beta b} \frac{N_s}{N_d}}.\end{aligned}$$

Здесь b — величина порядка интеграла обмена, N — число магнитно-активных атомов в 1 см^3 , $n_s = \frac{N_s}{N}$ и $n_d = \frac{N_d}{N}$ — числа элементарных моментов, обусловленных соответственно s - и d -электронами, и

$$\theta_{dd} = \frac{b}{2k}, \quad x = \frac{3}{20} \frac{\gamma}{\beta}, \quad \gamma = \alpha' - \frac{10}{3} \lambda\beta' = \frac{1}{2} A_0 - 2A \text{ — коэффициенты.}$$

ГЛАВА IV

АНТИФЕРРОМАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Неель [116] впервые указал на тот факт, что вещество может находиться в антиферромагнитном состоянии. Ландау [117] несколько позднее, исходя из термодинамических соображений, рассмотрел переход тела из парамагнитного состояния в антиферромагнитное как магнитный фазовый переход. В настоящее время считают, что этот переход, как и в ферромагнетиках, носит характер фазового превращения 2-го рода. Поскольку в антиферромагнетиках результирующая намагниченность равна нулю, то изменение макроскопических магнитных свойств при переходе через антиферромагнитную точку Кюри (которую иногда в зарубежной литературе называют точкой Нееля) наблюдают по аномальному температурному ходу магнитной восприимчивости и различных «немагнитных» свойств. На опыте антиферромагнитные переходы были наблюдаемы Трапезниковой и Шубниковым [118], Шалытом [119] и Бизеттом с сотрудниками [120]. В последние годы было исследовано большое число химических соединений переходных элементов (окислов, сульфидов, хлоридов и др.), обладающих антиферромагнитными свойствами. Число антиферромагнитных веществ очень велико, открывают все новые и новые антиферромагнетики, особенно при низких температурах. Было установлено, что элементы Mn и Cr [121] и ряд сплавов на основе Mn и Cr (например, MnAu, MnCu, CrSb) — антиферромагнетики [122]. Антиферромагнетизм представляет собой более распространенное явление, чем это казалось ранее. Свойства и формы проявления антиферромагнетизма по сравнению с ферромагнетизмом более разнообразны.

Наиболее полная сводка известных антиферромагнетиков и их свойств дана в монографии Дорфмана [15] (см. также [123]).

§ 1. К термодинамической теории антиферромагнитного превращения

Как и у ферромагнетиков, сильное обменное взаимодействие является основным фактором, устанавливающим антиферромагнитный порядок спинов. Магнитное же взаимодействие приводит к кристаллографической анизотропии магнитных свойств. Поэтому термодинамический потенциал антиферромагнетика в общем случае должен содержать как обменные, так и магнитные члены. Обменные члены содержат комбинации магнитных моментов, которые зависят лишь от их относительной ориентации, но не от общей ориентации по отношению к кристаллографической решетке. Магнитные члены зависят от направления магнитных моментов по отношению к различным направлениям в кристалле.

Первую теорию антиферромагнитного превращения дал Ландау [117] на основе термодинамической теории фазовых переходов. Он объяснил факт возрастания магнитной восприимчивости антиферромагнетика при приближении к точке антиферромагнитного превращения (точке Кюри) и сильную анизотропию этой восприимчивости. На примере дихлоридов переходных металлов Ландау рассмотрел сложную структуру расположения магнитных спинов в кристаллах этих веществ. В последних имеются атомные плоскости, в которых спины под действием обменных сил направлены вправо, а в соседних плоскостях — влево. Между соседними слоями действуют отрицательные обменные силы, в результате чего кристалл в целом не имеет в отсутствие поля результирующей самопроизвольной намагниченности (скомпенсированный антиферромагнетизм). Ниже мы воспроизводим вывод Ландау в сокращенном виде.

Если J_1 — относительная намагниченность слоев с правыми спинами, а J_2 — соответственно с левыми, то свободную обменную энергию этих слоев можно вблизи точки Кюри представить в виде разложения в ряд по четным степеням J_1 и J_2 :

$$F_1 = aJ_1^2 + bJ_1^4 + \dots \quad (98)$$

$$F_2 = aJ_2^2 + bJ_2^4 + \dots \quad (99)$$

Свободную обменную энергию соседних слоев (с правой и левой ориентациями спинов) в первом приближении можно

считать пропорциональной скалярному произведению намагниченностей этих слоев:

$$F_3 = AJ_1J_2. \quad (100)$$

Энергию магнитной анизотропии слоев в силу симметрии можно считать пропорциональной квадрату компонент намагниченностей, параллельных оси симметрии кристалла:

$$F_4 = \frac{K}{2} (J_{1x}^2 + J_{1y}^2), \quad (101)$$

$$F_5 = \frac{K}{2} (J_{2x}^2 + J_{2y}^2), \quad (102)$$

где K — константа магнитной анизотропии. Наконец, энергия относительно внешнего поля равна

$$F_6 = -J_1H, \quad (103)$$

$$F_7 = -J_2H. \quad (104)$$

Полная свободная энергия антиферромагнетика равна

$$F = \sum_1^7 F_i. \quad (105)$$

Под влиянием внешнего магнитного поля H в антиферромагнетике возникает результирующая намагниченность $J_1 - J_2$. Дифференцируя F по этой разности и приравнявая результат нулю, мы найдем выражение для минимума энергии, из которого после некоторых преобразований получаем выражения для магнитной восприимчивости в окрестности точки Кюри:

$$\chi_x = \frac{\frac{1}{2\beta}}{T - \left(\theta - \frac{2A}{\beta}\right)}; \quad \chi_x = \chi_y = \frac{\frac{1}{2\beta}}{T - \left(\theta - \frac{K+2A}{\beta}\right)} \quad (T > \theta); \quad (106)$$

$$\chi_x = \frac{\frac{1}{\beta}}{(\theta - T) + \frac{2A}{\beta}}; \quad \chi_x = \chi_y = \frac{\frac{1}{\beta}}{K + \frac{2A}{\beta}} \quad (T < \theta). \quad (107)$$

Здесь θ , A и β — численные коэффициенты. Таким образом, в антиферромагнитных веществах приходится рассматривать

две восприимчивости: одну вдоль направления легкого намагничивания $\chi_x = \chi_{\parallel}$ или вдоль H , а другую — в перпендикулярном направлении $\chi_x = \chi_y = \chi_{\perp}$.

В области $T > \theta$, где $K \approx 0$, имеет место обычный закон Кюри — Вейсса. При $T = \theta$ имеем $\chi_x = \chi_x = \chi_y = \frac{1}{2A}$, т. е. непосредственно в самой точке Кюри восприимчивость имеет конечное значение и анизотропия ее отсутствует. При дальнейшем уменьшении температуры в соответствии с опытом величина восприимчивости убывает по сравнению с ее значением в точке Кюри. При этом должна наблюдаться разная температурная зависимость для χ_{\parallel} и χ_{\perp} . Восприимчивость в перпендикулярном направлении практически не зависит от температуры, в то время как в параллельном направлении зависит от температуры (см. соотношения (107)), т. е. ниже точки Кюри должна иметь место резкая анизотропия восприимчивости. Эти выводы термодинамической теории согласуются с опытом.

В последующем рассмотрении антиферромагнетизма велось на основе модельных представлений.

§ 2. Модельные теории антиферромагнетизма

Ван-Флек [124], основываясь на представлениях Нееля [116] и Биттера [45] о магнитных подрешетках и методе молекулярного поля Вейсса, дал теорию температурной зависимости магнитной восприимчивости антиферромагнетиков. Кристаллическую решетку антиферромагнитного вещества Ван-Флек разбивает на две или несколько магнитных подрешеток, «вставленных» друг в друга; в каждой из них все магнитные спины под действием обменных сил ориентированы параллельно, а спины, принадлежащие разным подрешеткам, благодаря отрицательному обменному взаимодействию ориентированы антипараллельно. В случае простой кубической и объемноцентрированной кубической решеток это разбиение сводится к выделению двух подрешеток с антипараллельными намагниченностями; гранецентрированная подрешетка разбивается на четыре подрешетки и т. д. Необходимо заметить, что гипотеза магнитных подрешеток, которую ввел Неель [116] для рассмотрения антиферромагнетизма, в известном смысле равнозначна гипотезе о магнитной сло-

стой структуре, которую использовал Ландау. В самом деле, анализ наиболее распространенных антиферромагнетиков (MnO , FeO , MnS , MnF_2 , FeF_2 и др.) показывает, что их магнитная структура является слоистой; слои магнитных ионов металла, расположенные в октаэдрических пустотах плотнейшей упаковки ионов неметаллов, чередуются так, что магнитные моменты ионов, лежащих в соседних слоях, антипараллельны, в то время как магнитные моменты ионов одного и того же слоя параллельны друг другу.

Метод молекулярного поля состоит в том, что каждый магнитный ион рассматривается как находящийся в некотором эффективном поле, представляющем собой результирующее действие обменных сил со стороны всех окружающих магнитных ионов. По Неелю и Ван-Флеку упорядоченность магнитных спинов в подрешетках убывает с температурой согласно функции Ланжевена-Вейсса или согласно усложненной модификации ее — функции Бриллюэна. Используя разложение этой функции в ряд по намагниченности (вблизи антиферромагнитной точки Кюри) и принимая во внимание направление намагниченностей в подрешетках относительно внешнего магнитного поля, Ван-Флек нашел выражение для χ_{\parallel} и χ_{\perp} ; при этом χ_{\parallel} зависит от T , а χ_{\perp} не зависит от T , т. е. тот же результат, что и в теории Ландау, однако с тем отличием, что в формулах Ван-Флека отсутствует величина, характеризующая магнитную анизотропию. Между тем известно, что в антиферромагнетиках магнитная анизотропия может играть существенную роль и она должна быть учтена даже вблизи точки Кюри. Метод молекулярного поля весьма груб и к количественным выводам, получаемым по этому методу, необходимо относиться с осторожностью, особенно в области точки Кюри. Тем не менее применение его имело большое значение как рекогносцировочного метода, позволившего качественно понять основные явления в области антиферромагнетизма.

Попытки уточнения метода молекулярного поля не привели до сих пор к желаемым результатам. В методе молекулярного поля не учитывается обратное действие поля на окружающие ионы. Учет этого действия приводит к сложным математическим выражениям, и строгое решение задачи здесь возможно только для одномерной цепочки взаимо-

действующих ионов. Оказывается, однако, одномерная цепочка не приводит к антиферромагнетизму. Для плоской двумерной и трехмерной решеток расчет возможен только приближенный. Строгая и последовательная теория антиферромагнитного превращения, как и в случае ферромагнетизма, может быть создана только на квантовомеханической основе. При этом должно быть учтено не только изотропное обменное взаимодействие, но и анизотропное магнитное взаимодействие.

Наиболее строгий квантовомеханический расчет антиферромагнетизма может быть осуществлен в настоящее время в области низких температур [125, 126]. Так как в большинстве известных антиферромагнитных соединений магнитные ионы (Fe^{++} , Co^{++} , Cr^{++} , Mn^{++} и др.) в решетке разделены немагнитными ионами (O^{--} , Cl^- , F^- и др.), то при квантовом расчете вводится в рассмотрение так называемое сверхобменное или косвенное обменное взаимодействие, в котором немагнитные ионы являются как бы передатчиками обменного взаимодействия между магнитными ионами.

В области температур, примыкающих к антиферромагнитной точке Кюри, возможен лишь приближенный квантовый расчет. Власов [127], используя метод энергетических центров тяжести и учитывая дипольное магнитное взаимодействие, нашел следующие выражения для χ_{\parallel} и χ_{\perp} вблизи точки Кюри:

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\mu_B^2 (1 - J^2)}{k [T + \theta' (1 - J^2)]}; \quad \chi_{\perp} = \frac{1}{k} \frac{N\mu_B^2}{(\theta + \theta')}. \quad (108)$$

Здесь J — относительная намагниченность одной подрешетки, N — число спинов на один моль, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана, θ и θ' соответственно равны

$$\theta = \frac{(P - Q) + (P' - Q') \cos^2(\psi - \beta)}{k},$$

$$\theta' = \frac{(P + Q) + (P' + Q') \cos^2(\psi - \beta)}{k},$$

где P и Q — суммы интегралов, характеризующих соответственно величину электростатического и магнитного взаимодействий в решетке; P' и Q' — суммы интегралов, характеризующих только магнитное взаимодействие, причем P и P'

относятся к одной подрешетке, а Q и Q' — к другой; β — угол между направлением напряженности магнитного поля и направлением антиферромагнетизма при $H = 0$; ψ — угол между направлением напряженности магнитного поля и направлением антиферромагнетизма при $H \neq 0$.

Так же как и в термодинамической теории, в теории Власова χ_{\parallel} зависит от температуры, а χ_{\perp} не зависит, что, как уже отмечалось выше, находится в соответствии с опытом. Интересным следствием теории Власова является то, что антиферромагнитная точка Кюри оказывается зависящей от ориентации намагниченности по отношению к кристаллографическим осям (анизотропия точки Кюри). Власов также указывает на различие в эффектах влияния внешнего поля на точки Кюри ферромагнетиков и антиферромагнетиков. В случае ферромагнетиков внешнее поле вблизи точки Кюри вызывает сильный парапроцесс, в результате которого устанавливается упорядоченность спинов (ферромагнитный порядок) даже выше точки Кюри. Магнитное поле как бы «затормаживает» фазовый переход ферромагнетизм — парамагнетизм. Поэтому здесь можно говорить о точке Кюри только в отсутствие магнитного поля. В случае же антиферромагнетиков внешнее поле разрушает упорядочение спинов (антиферромагнитный порядок), т. е. поле «способствует» фазовому переходу антиферромагнетизм — парамагнетизм. Поэтому здесь о точке Кюри можно говорить и при наличии поля.

§ 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетиков

В настоящее время существует большое число экспериментальных данных по исследованию температурной зависимости магнитной восприимчивости антиферромагнетиков вблизи точки Кюри. При приближении к антиферромагнитной точке Кюри восприимчивость достигает экстремального значения, поэтому обычно по этой температурной зависимости определяют принадлежность вещества к антиферромагнетикам.

На рис. 76 дана зависимость восприимчивости от температуры для трех безводных сульфатов: NiSO_4 , FeSO_4 и CoSO_4 [128]. Для всех трех веществ, имеющих соответственно антиферромагнитные точки Кюри 37, 21 и $15,5^\circ\text{K}$, характерны максимумы восприимчивости в этих точках.

При температурах выше точки Кюри имеет место парамагнетизм. В этой области температур обратная восприимчивость изменяется линейно с температурой (т. е. соблюдается закон Кюри — Вейсса). Ниже точки Кюри восприимчивость в зависимости от температуры изменяется по более сложному закону и, кроме того, имеет место сильная анизотропия. Другой характерной чертой является зависимость восприимчивости ниже максимума (т. е. в области $T < \theta$) от магнитного поля. На рис. 77 даны результаты измерения восприимчивости безводного сульфата меди (CuSO_4), который испытывает резкое антиферромагнитное превращение при 35°K [129]. Вблизи точки Кюри восприимчивость зависит от напряженности поля. С увеличением напряженности поля восприимчивость уменьшается, а максимум ее смещается в сторону низких температур. При изменении поля от 3400

до 13 000 э величина χ_M изменяется на 10%. В других антиферромагнетиках (например, в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) зависимость восприимчивости от поля наблюдается не только вблизи точки Кюри, но и ниже нее, во всем интервале температур. Следует, однако, отметить, что встречаются такие антиферромагнетики, в которых зависимость χ от H не такая резкая, при этом часто наблюдается не уменьшение χ с ростом поля, а, наоборот, увеличение, а также гистерезис изменения χ от поля. Эти факты еще не получили исчерпывающего объяснения.

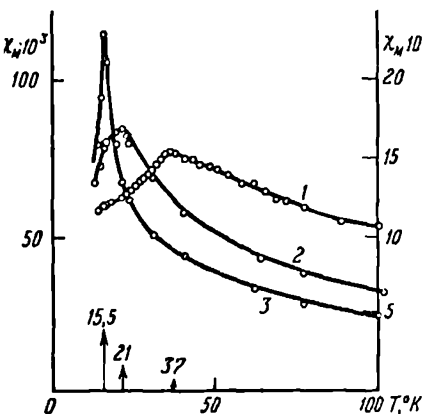


Рис. 76. Температурная зависимость молярной восприимчивости для безводных сульфатов (1 — правая шкала; 2, 3 — левая шкала).

1 — NiSO_4 ; 2 — FeSO_4 ; 3 — CoSO_4 , (стрелками указаны значения соответствующих точек Кюри).

В области ниже точки Кюри Гортер [130] наблюдал в антиферромагнитных кристаллах $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дегидрат

в области ниже точки Кюри Гортер [130] наблюдал в антиферромагнитных кристаллах $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дегидрат

хлорида меди) сильную магнитную анизотропию. Это вещество кристаллизуется в ромбоэдрической системе и имеет одно естественное направление антиферромагнетизма (вдоль

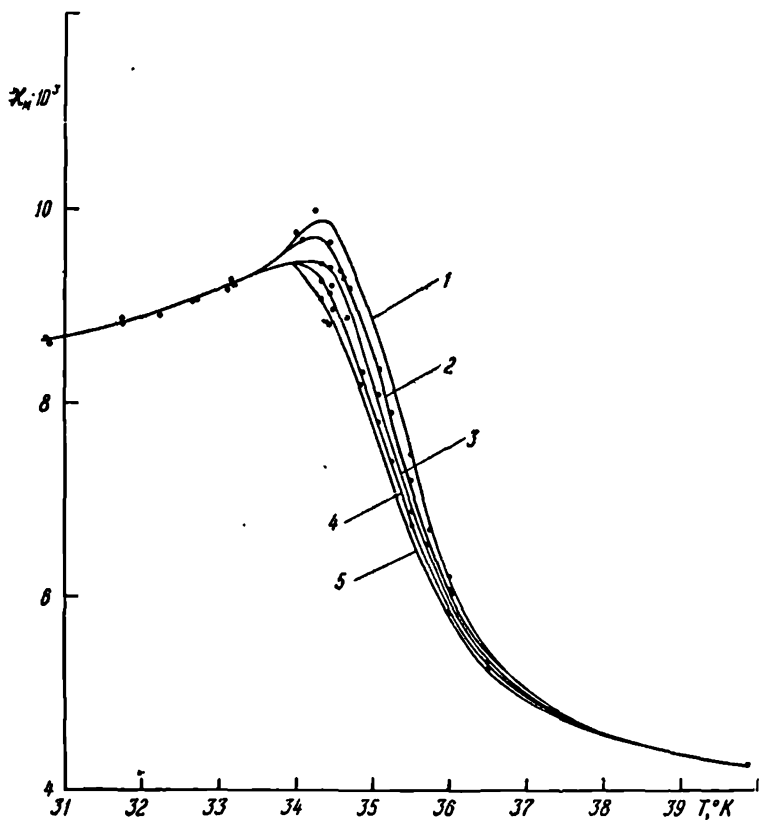


Рис. 77. Зависимость восприимчивости от температуры в области точки Кюри для CuSO_4 .

1 — $H=3370$ э; 2 — $H=6660$ э; 3 — $H=9700$ э; 4 — $H=11\,780$ э; 5 — $H=12\,900$ э.

оси a). Для таких кристаллов существует некоторое критическое поле, при котором χ_{\parallel} резко возрастает. Последний факт можно объяснить тем, что в монокристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ антипараллельно ориентированные спины располагаются вдоль

естественного направления антиферромагнетизма — аналогично направлению легкого намагничивания в ферромагнетиках. Критическое поле, которое может служить мерой магнитной анизотропии, как оказывается, увеличивается с температурой [131]. Возрастание критического поля с температурой находит свое объяснение в теории Власова [127].

§ 4. «Немагнитные» явления в окрестности точки антиферромагнитного превращения

Поскольку переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, так же как и в случае ферромагнетизма, представляет собой переход от беспорядка спинов к их упорядоченному расположению, т. е. есть фазовый переход 2-го рода, то и в случае антиферромагнетизма в точке превращения следует ожидать явлений, зависящих от четных

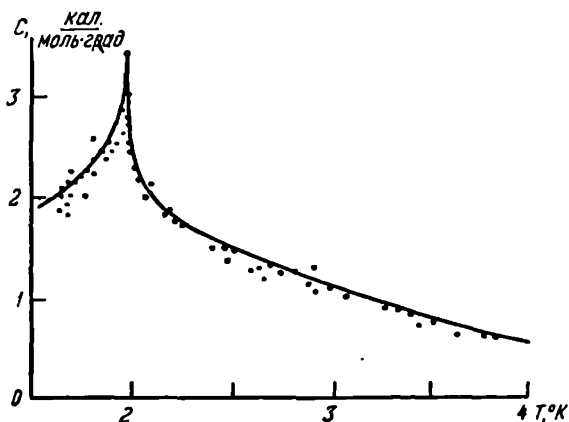


Рис. 78. Температурная зависимость теплоемкости для безводного $MnCl_2$.

степеней параметра упорядочения (квадрата намагниченности). В антиферромагнитной точке Кюри должны наблюдаться аномалии удельной теплоемкости, теплового расширения, спонтанная деформация решетки и др.

Наиболее обширные исследования температурной зависимости теплоемкости ряда антиферромагнитных веществ были

в свое время произведены Шалытом [119], который обнаружил в окрестности точки Кюри скачки теплоемкости.

Максимум на кривой зависимости восприимчивости от температуры достигается практически при той же температуре, что и максимумы теплоемкости (в литературе эту температуру обычно принимают за антиферромагнитную точку Кюри).

На рис. 78 приведены результаты измерения теплоемкости безводного $MnCl_2$ по данным [132]. В области $1,6—1,95^\circ K$ это вещество испытывает антиферромагнитное превращение, о чем свидетельствует максимум теплоемкости. Следует отметить, что «скачки» теплоемкости в точке Кюри в антиферромагнетиках гораздо больше по величине (табл. 10), чем в типичных ферромагнетиках (в никеле, например, $\Delta C_p \approx 2$ кал/град · моль).

Т а б л и ц а 10

Величины «скачков» удельной теплоемкости в антиферромагнитной точке Кюри

| Вещество | θ , °K | ΔC_p , кал/град · моль |
|----------|---------------|-----------------------------------|
| CoF_2 | 37,7 | 5 |
| NiF_2 | 73,2 | 4,2 |
| MnO | 116,0 | ~ 6,6 |
| CoO | 290,0 | ~ 6,0 |

Со стороны высоких температур (т. е. в области $T > \theta$) кривая теплоемкости имеет «хвост». Происхождение его еще не ясно; вопрос о том, связан ли он с постепенным исчезновением остатков ближнего порядка спинов или обусловлен влиянием структурных факторов, требует тщательных исследований. Максимум теплоемкости в антиферромагнитной точке Кюри в смешанных антиферромагнитных кристаллах сильно «размывается» (рис. 79) [133].

В литературе имеются указания на весьма резкие аномалии электрических свойств в антиферромагнитной точке Кюри. Так, например, было установлено, что в антиферромагнитном соединении $CrSb$ [134] зависимость электросопротивления от температуры подобна температурной зависимости

магнитной восприимчивости, т. е. на кривой $\rho(T)$ в области точки Кюри обнаруживается максимум (рис. 80). Аналогичные аномалии электрических свойств были обнаружены и

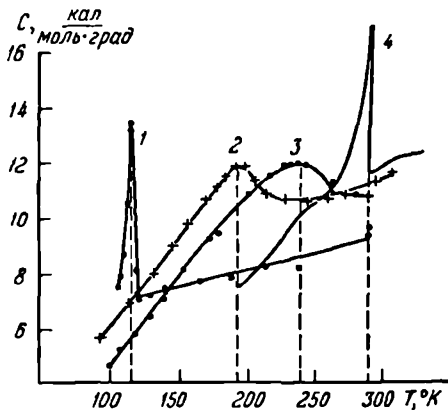


Рис. 79. Температурная зависимость теплоемкости в смешанных кристаллах $\text{MnO}-\text{CoO}$.

1 — MnO ; 2 — 0,5 MnO , 0,5 CoO ; 3 — 0,25 MnO , 0,75 CoO ; 4 — CoO .

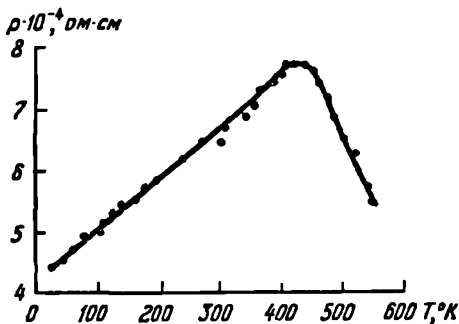


Рис. 80. Температурная зависимость удельного сопротивления антиферромагнитного соединения CrSb .

в других антиферромагнетиках (MnF_2 , MnSe). Вероятно, магнитный фазовый переход в антиферромагнетиках весьма сильно изменяет взаимодействие электронов, в результате чего изменяется даже характер проводимости. Из рис. 80.

видно, что если выше антиферромагнитной точки Кюри температурный коэффициент сопротивления имеет характерный для полупроводника отрицательный знак, то ниже нее он имеет положительный знак, что свойственно металлической проводимости. Электрические свойства антиферромагнетиков еще мало изучены.

Очень интересные данные были также получены при исследовании температурной зависимости теплового расширения антиферромагнетиков. На рис. 81 приведены результаты измерения температурной зависимости коэффициента

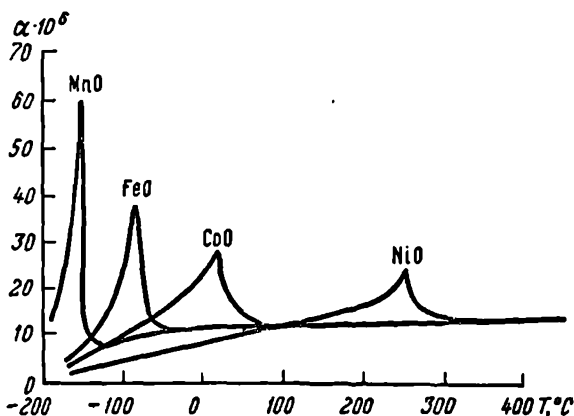


Рис. 81. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения антиферромагнетиков.

теплового расширения для некоторых антиферромагнетиков [135]. Видно, что вблизи точки Кюри имеет место очень большая аномалия теплового расширения, которая значительно превышает соответствующие значения аномалии для ферромагнетиков. Если в чистом никеле аномалия $\Delta\alpha \approx \approx + 2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{град}$, в сплаве инвар (36% Ni, 64% Fe) $\Delta\alpha \approx \approx - 10 - 12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{град}$ (максимальная аномалия для ферромагнетиков), то в MnO, как следует из рис. 81, $\Delta\alpha \approx + 50 \cdot 10^{-6} \frac{1}{град}$, в CoO $\Delta\alpha \approx + 20 \cdot 10^{-6} \frac{1}{град}$.

Точными рентгеновскими исследованиями [136] было установлено, что при охлаждении ниже антиферромагнитной точки Кюри меняется не только объем, но и симметрия решетки. Если выше точки Кюри кристаллы MnO , FeO и NiO обладают кубической симметрией, то при охлаждении ниже нее симметрия становится ромбоэдрической. В случае CoO кубическая симметрия ниже точки Кюри изменяется на тетрагональную.

Сноу, используя рентгеновский метод, изучил температурную зависимость теплового расширения в антиферромагнитном соединении $CrSb$ [137]. Результаты измерений приведены на рис. 82. Изломы на кривых приходятся на точки Кюри. Видно, что ниже точки Кюри кристалл вдоль одной оси сжимается, а вдоль другой — расширяется, т. е. наблюдается резкая анизотропия аномалии теплового расширения. Однако при этом не наблюдается никаких изменений в симметрии кристаллической решетки.

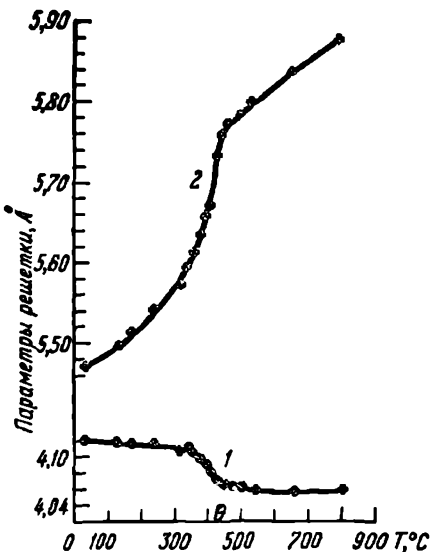


Рис. 82. Зависимость параметров решетки от температуры для $CrSb$.

1 — ось a ; 2 — ось c .

В точке антиферромагнитного превращения (ниже $675^{\circ}C$) в гематите ($\alpha-Fe_2O_3$) также происходит резкое изменение параметров решетки без изменения ее симметрии.

В большинстве антиферромагнетиков относительная деформация решетки при переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное достигает очень большой величины, значительно превосходящей величину спонтанной магнито-стрикции в ферромагнетиках вблизи точки Кюри.

Причина структурных изменений в кристаллах MnO , FeO , NiO и CoO при антиферромагнитном превращении, вероятно,

состоит в том, что магнитная структура антиферромагнетиков тесно связана с их атомной структурой. Магнитная структура, например, MnO при $T < \theta$ представляет собой последовательное чередование октаэдрических плоскостей (111) с параллельной и антипараллельной ориентацией спинов в них. При переходе через антиферромагнитную точку Кюри неизбежно меняется взаимодействие этих плоскостей, что в свою очередь приводит к значительному изменению размеров решетки и даже ее структуры. Ли Юнь-юань [138] объясняет изменение симметрии решеток при антиферромагнитном превращении

в кристаллах MnO , FeO и других спонтанной магнитострикцией, которая в указанных веществах носит анизотропный характер. Источник этой высокой анизотропии, как указывается в этой работе, необходимо искать в косвенном обменном взаимодействии $Mn-O-Mn$. Следовательно, в отличие от ферромагнетиков во многих антиферромагнетиках вблизи точки Кюри анизотропные силы могут играть существенную роль.

В заключение параграфа следует отметить, что в некоторых антиферромагнетиках в точке Кюри наблюдаются чрезвычайно резкие аномалии упругих свойств. На рис. 83 представлены по данным [139] кривые температурной зависимости модуля Юнга и коэффициента внутреннего трения для CoO . Видно, что указанные величины при приближении к точке антиферромагнитного превращения меняются более чем на 100%. В настоящее время не существует исчерпывающего объяснения этим аномалиям.

Более подробные данные по исследованию свойств антиферромагнетиков содержатся в работах [140—143].

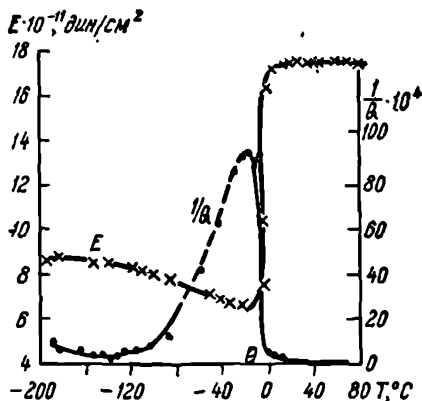


Рис. 83. Зависимость модуля упругости E и коэффициента внутреннего трения $1/Q$ от температуры для CoO .

§ 5. Резонансное поглощение

Если антиферромагнитное вещество поместить в постоянное магнитное поле H и одновременно воздействовать на него слабым высокочастотным полем, направленным перпендикулярно к постоянному магнитному полю, то векторы намагниченностей подрешеток будут прецессировать вокруг направления H . Когда частота переменного поля будет совпадать с частотой прецессии, возможно резонансное поглощение энергии.

Следует заметить, что магнитные моменты подрешеток в антиферромагнетиках имеют сильную (обменную) связь, поэтому их прецессии во внешнем поле (по крайней мере в поле меньшем, чем «поле» обменных сил) нельзя рассматривать по отдельности.

Проблема исследования антиферромагнитного резонанса сводится, таким образом, к установлению условий резонанса магнитных моментов подрешеток, находящихся не только во внешнем поле, но и в поле обменных сил и магнитной анизотропии. Успешное осуществление опытов по наблюдению антиферромагнитного резонанса в области температуры перехода парамагнетизм — антиферромагнетизм дало бы дополнительные сведения о природе антиферромагнитного состояния.

В работе [144] было проведено исследование резонансного поглощения в антиферромагнетиках при переходе из парамагнитного состояния в антиферромагнитное. Исследование проводилось на порошках с помощью микроволновой аппаратуры. На рис. 84 дана зависимость величины максимума резонансного поглощения от температуры для ряда антиферромагнитных веществ. Видно, что поглощение убывает до небольшого остаточного значения при температуре ниже точки Кюри. Спад поглощения вблизи точки Кюри особенно резок в антиферромагнетиках Cr_2O_3 и MnF_2 и менее резок в антиферромагнетиках MnS , MnTe и MnO . Авторы работы [144] считают, что это объясняется влиянием ближнего порядка. Природа небольшого остаточного поглощения ниже точки Кюри пока не может быть объяснена; возможно, она обусловлена наличием следов ферромагнитных включений. В соединениях CoO , NiO , CuO , VO_2 в антиферромагнитной области, вообще, не было обнаружено поглощения.

Итак, опыты показывают, что если в парамагнитной области резонансное поглощение наблюдается, то в антиферромагнитной области поглощение либо совсем не обнаруживается, либо имеется малое остаточное поглощение.

Теоретическое объяснение исчезновения резонансного поглощения в антиферромагнетиках было дано Киттелем [145].

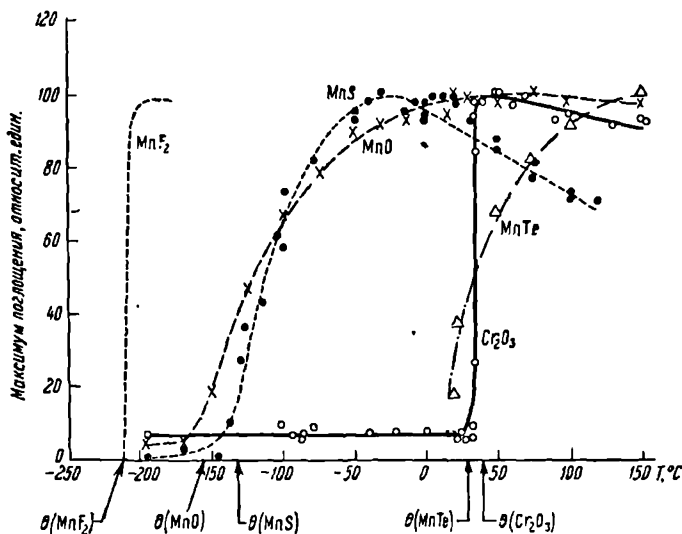


Рис. 84. Зависимость максимумов резонансного поглощения от температуры для антиферромагнетиков (стрелками указаны значения точек Кюри).

Он показал, что исчезновение такого поглощения обусловлено влиянием магнитной анизотропии и обменной энергии. Благодаря возрастанию анизотропии и обменной энергии при охлаждении ниже точки Кюри истинная резонансная частота должна быть не такой, как в области парамагнетизма; она возрастает до значений, лежащих в области миллиметровых волн. Уравнение движения намагниченностей подрешеток антиферромагнетика Киттель вывел, трактуя обменные силы как эффективное молекулярное поле и вводя по аналогии с ферромагнетиками член, учитывающий анизотропную ориентацию спинов обеих подрешеток относительно осей

кубической кристаллической решетки. Из уравнения, полученного Киттелем, вытекает:

$$\frac{\omega_0}{\gamma} = H_0 \pm [H_a (H_a + 2H_e)]^{1/2}, \quad (109)$$

где H_0 — постоянное внешнее поле, H_a — эффективное поле анизотропии, H_e — эффективное поле обменных сил, γ — магнетомеханическое отношение. Если подставить в это соотношение все значения входящих в него величин, то резонансная частота ω_0 будет лежать уже вне области частот, которые можно получить с помощью современной микроволновой аппаратуры. Если, однако, опыты проводить с антиферромагнетиками, имеющими малую величину H_e (т. е. с антиферромагнетиками, обладающими низкими точками Кюри), то антиферромагнитный резонанс наблюдать можно. Гортер с сотрудниками [146] наблюдал антиферромагнитный резонанс в антиферромагнитном соединении $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (точка Кюри вблизи 0°K).

Число работ по резонансному поглощению в антиферромагнетиках очень мало. Между тем определения ширины линий поглощения, времени релаксации и других резонансных характеристик представляет значительный интерес, ибо это дало бы ценные сведения об антиферромагнитном состоянии и механизме антиферромагнитного превращения.

Укажем еще на одну любопытную возможность использования резонансных методов для исследования антиферромагнетиков. Паулис, Гардеман и Больер [131], исследуя ядерный резонанс кристаллизационной воды в соединении $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаружили, что две антипараллельно намагниченные подрешетки оказывают разное влияние на резонанс протонов, находящихся в решетке антиферромагнитного вещества. Таким образом, протонный резонанс может служить методом изучения эффективных полей в подрешетках антиферромагнетиков.

Отметим, что при температуре ниже антиферромагнитной точки Кюри зависимость протонного резонанса от частоты переменного поля при постоянном внешнем поле, направленном по оси a кристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаруживает два максимума. Между тем выше точки перехода имеется лишь один максимум. Это следует объяснить тем, что каждому протону, испытывающему, помимо действия внешнего постоян-

ного поля H_0 , действие ближайшего иона меди Cu^{++} , может быть сопоставлен другой протон, подверженный действию другого иона Cu^{++} , магнитный момент которого направлен противоположно, т. е. принадлежащий другой магнитной подрешетке антиферромагнетика [147].

§ 6. Нейтронографические исследования

Значительные возможности для изучения антиферромагнитного превращения дает нейтронографический метод. Он позволяет изучать не только магнитную структуру антиферромагнетиков, но, что особенно важно, оценивать температурный ход самопроизвольной намагниченности в подрешетках (что нельзя сделать из магнитных измерений). Метод основан на дифракции нейтронов на магнитных ионах антиферромагнетика. В области выше точки Кюри происходит диффузное парамагнитное рассеяние нейтронов и на диаграммах будут только максимумы, соответствующие ядерному рассеянию. При охлаждении ниже точки антиферромагнитного перехода на диаграммах появляются дополнительные максимумы, соответствующие рассеянию на упорядоченной структуре магнитных моментов ионов. На рис. 85 приведены нейтронограммы дифракции для MnO , снятые при 80° и 293°K , по данным [148] (точка Кюри для MnO равна 120°K).

Появление дополнительных максимумов нельзя объяснить исходя из обычной химической элементарной ячейки, ибо их положение соответствует периоду решетки, примерно вдвое большему кристаллографического периода. Такой период характерен для расположения магнитных ионов в решетке, имеющих одно и то же направление магнитного момента (между этими ионами имеется ион с противоположным направлением магнитного момента).

В работе Шулла с сотрудниками [149] была определена интенсивность дифракционных магнитных максимумов в MnO в интервале температур от 50 до 130°K , величина которых пропорциональна самопроизвольной намагниченности подрешеток (рис. 86). Кривая на рис. 86 воспроизводит обычный вид кривых $\sigma_s(T)$; как видно из рисунка, данные этих измерений приблизительно совпадают с данными нейтронографического метода.

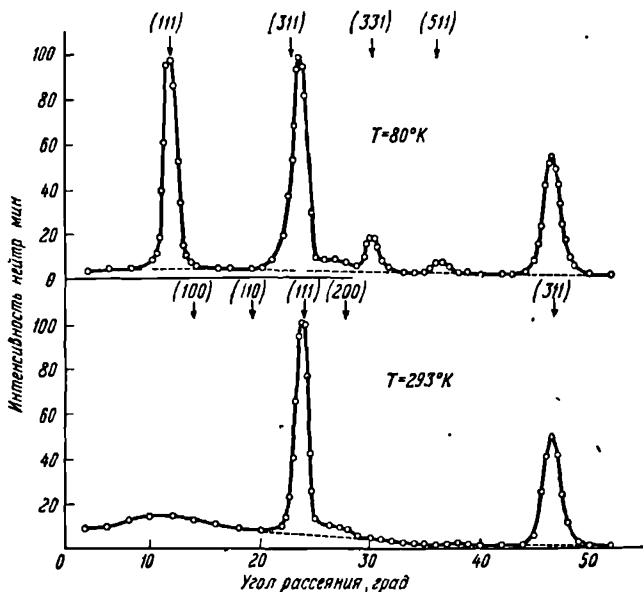


Рис. 85. Нейтронограммы для MnO , снятые ниже и выше точки антиферромагнитного превращения.

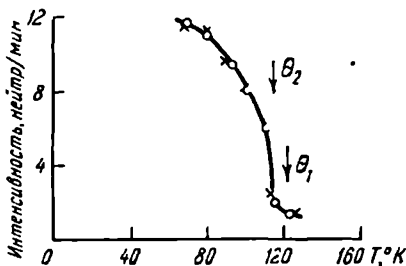


Рис. 86. Температурная зависимость интенсивности дифракционных магнитных максимумов на нейтронограммах для MnO ; стрелками указаны значения точек Кюри по данным измерений магнитной восприимчивости (θ_1) и теплоемкости (θ_2).

Эриксоном и Шуллом [150] была определена нейтронографическим методом температурная зависимость самопроизвольной намагниченности подрешеток в антиферромагнитных веществах MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 и NiF_2 (рис. 87). В

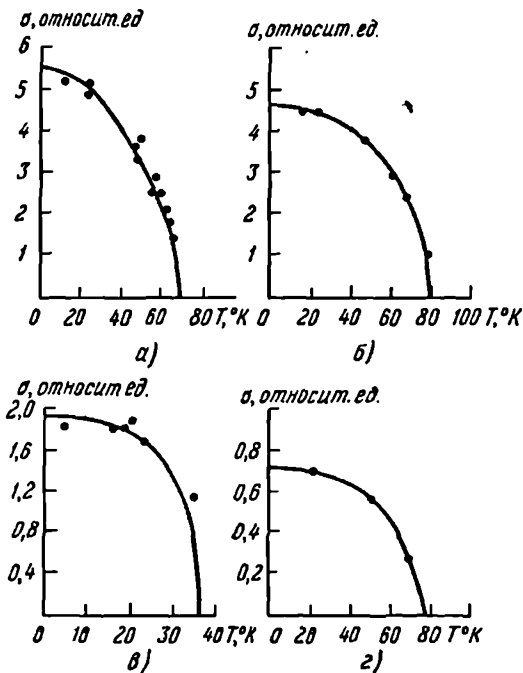


Рис. 87. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в подрешетках антиферромагнетиков.

$a - MnF_2$; $б - FeF_2$; $в - CoF_2$; $з - NiF_2$.

работах [149] и [150] наблюдалось остаточное магнитное когерентное рассеяние в области выше точки Кюри. Авторы указанных работ объясняют это влиянием ближнего антиферромагнитного порядка в расположении магнитных моментов, который может иметь место в антиферромагнетиках. Наличие остаточного когерентного рассеяния, однако, может быть обусловлено «размытостью» антиферромагнитного

превращения, вызванной флуктуациями химического состава в антиферромагнитном образце, подобно тому как это имеет место в ферромагнетиках.

§ 7. К термодинамической теории упругих и объемных аномалий в антиферромагнетиках

Пользуясь термодинамической теорией фазовых переходов 2-го рода, можно дать общее описание явлений в антиферромагнетиках, протекающих вблизи антиферромагнитной точки Кюри.

Разложение термодинамического потенциала с учетом упругих напряжений для этого случая можно записать в следующем виде ¹⁾:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha_1}{2} (\sigma_A^2 + \sigma_B^2) + \alpha_2 \sigma_A \sigma_B + \frac{\beta}{4} (\sigma_A^4 + \sigma_B^4) + \frac{\gamma_1}{2} P (\sigma_A^2 + \sigma_B^2) + \gamma_2 P \sigma_A \sigma_B - \frac{\mu P^2}{2} - H (\sigma_A + \sigma_B). \quad (110)$$

Здесь σ_A и σ_B — удельные намагниченности подрешеток, P — давление, α_1 и α_2 — коэффициенты, зависящие от T и P , γ_1 и γ_2 — магнитоэстропционные коэффициенты, μ — коэффициент упругости.

В разложении (110) не учитываются анизотропные члены, поэтому речь будет идти о магнитоэстропции, обусловленной только парапроцессом.

Из условий равновесия

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_A} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_B} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_A^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_B^2} > 0$$

получаем систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (\alpha_1 + \gamma_1 P) \sigma_A + (\alpha_2 + \gamma_2 P) \sigma_B + \beta \sigma_A^3 - H &= 0, \\ (\alpha_1 + \gamma_1 P) \sigma_B + (\alpha_2 + \gamma_2 P) \sigma_A + \beta \sigma_B^3 - H &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

Определение самопроизвольной намагниченности, точки Кюри и теплоемкости. Так как в антиферромагнетиках $(\sigma_A)_s = (-\sigma_B)_s = \sigma_s$, из (111) при $H = 0$ получаем соотно-

¹⁾ Нижеприведенные расчеты выполнены автором совместно с Р. З. Левитиним.

шение для определения самопроизвольной намагниченности подрешеток:

$$\sigma_s^2 = - \frac{\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P}{\beta}. \quad (112)$$

Из (112) следует, что

$$\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P < 0,$$

когда $\sigma_s > 0$ ($T < \theta$). При $T > \theta$

$$\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P > 0.$$

Антиферромагнитная точка Кюри ($\sigma_s = 0$) определяется из условия

$$\alpha_1 - \alpha_2 + (\gamma_1 - \gamma_2) P = 0. \quad (113)$$

Если $P = 0$, то (113) принимает вид

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 0. \quad (114)$$

Вблизи точки Кюри $\alpha_1 - \alpha_2$ можно разложить в ряд по степеням $T - \theta$. Ограничиваясь первыми степенями, можно написать:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha'_\theta (T - \theta), \quad (115)$$

где $\alpha'_\theta = (\alpha_1 - \alpha_2)'_\theta$ и θ — точка Кюри в отсутствие упругих напряжений P .

Подставляя (115) в (113) и полагая $T = \theta_p$, имеем:

$$\alpha'_\theta (\theta_p - \theta) + (\gamma_1 - \gamma_2) P = 0. \quad (116)$$

Разность $\theta_p - \theta$ — величина смещения точки Кюри антиферромагнетика под влиянием напряжения P (или ΔP):

$$\Delta\theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\alpha'_\theta} \Delta P. \quad (117)$$

Для вычисления $\Delta\theta$ необходимо иметь данные измерений магнитострикции антиферромагнетиков, которые в настоящее время отсутствуют.

Из (110) можно также вычислить скачок теплоемкости в антиферромагнитной точке Кюри. При $H = 0$ и $P = 0$

термодинамический потенциал (110) при учете соотношений (112) и (115) можно записать в следующем виде:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{2\beta} = \Phi_0 - \frac{\alpha_\theta'^2}{2\beta} (T - \theta)^2, \quad (118)$$

где $\Phi_0 = \Phi_{T > \theta}$.

Дифференцируя дважды Φ и Φ_0 по T , имеем для теплоемкости

$$C_{T < \theta} = -T \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} + T \frac{\alpha_\theta'^2}{\beta}, \quad (119)$$

$$C_{T > \theta} = -T \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2}. \quad (120)$$

Вычитая из первого уравнения второе, для скачка теплоемкости в антиферромагнитной точке Кюри получим:

$$\Delta C = \theta \frac{\alpha_\theta'^2}{\beta}. \quad (121)$$

Самопроизвольная деформация решетки и скачок теплового расширения. Дифференцируя (110) по P , получим соотношение для объемной деформации решетки ($\omega = \frac{\Delta v}{v}$)

$$\omega = -\frac{\partial \Phi}{\partial P} = -(\gamma_1 - \gamma_2) \sigma_s^2 + \mu P, \quad (122)$$

где

$$-(\gamma_1 - \gamma_2) \sigma_s^2 = \omega_{\text{антиф}} \quad (123)$$

представляет собой объемную самопроизвольную деформацию решетки антиферромагнетика, обусловленную исчезновением самопроизвольной намагниченности подрешеток при приближении к точке Кюри, $\mu P = \omega_0$ — обычная упругая (всесторонняя) деформация.

Дифференцируя по T , найдем выражение для линейного коэффициента теплового расширения:

$$\alpha_\theta = -\frac{1}{3} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\partial \sigma_s^2}{\partial T} + \frac{1}{3} \frac{\partial \omega_0}{\partial T}.$$

Принимая во внимание (112), имеем:

$$\alpha_{T < \theta} = \frac{1}{3} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\alpha_\theta'}{\beta} + \frac{1}{3} \frac{\partial \omega_0}{\partial T},$$

$$\alpha_{T > \theta} = \frac{1}{3} \frac{\partial \omega_0}{\partial T}.$$

Следовательно, для скачка коэффициента теплового расширения в антиферромагнитной точке Кюри будем иметь:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{3} (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\alpha'_\theta}{\beta}. \quad (124)$$

Из (124) видно, что знак $\Delta\alpha$ определяется знаком разности магнитострикционных постоянных $\gamma_1 - \gamma_2$. Как следует из рис. 81, для антиферромагнетиков CoO , MnO , NiO и FeO скачки α в точке Кюри имеют положительные знаки. Это означает, что указанные вещества имеют отрицательные знаки объемной магнитострикции (в (124) величина α'_θ имеет всегда отрицательный знак, а β — положительный).

Скачок коэффициента сжатия. Дифференцируя (122) по P , найдем выражение для коэффициента сжатия

$$\kappa = -\frac{\partial\omega}{\partial P} = +(\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\partial\alpha_\theta^2}{\partial P} - \mu.$$

Принимая во внимание (112), имеем:

$$\kappa_{T < \theta} = (\gamma_1 - \gamma_2)^2 \frac{1}{\beta} - \mu,$$

$$\kappa_{T > \theta} = -\mu.$$

откуда для скачка коэффициента сжатия в точке Кюри получим:

$$\Delta\kappa = \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\beta}. \quad (125)$$

Из (125) видно, что скачки коэффициента сжатия для всех антиферромагнетиков (независимо от знака $\gamma_1 - \gamma_2$) должны иметь положительные знаки.

Соотношение между скачками теплоемкости, коэффициентов сжатия и теплового расширения. Из (124) и (125) получаем:

$$\frac{(\Delta\alpha)^2}{\Delta\kappa} = \frac{1}{9} \frac{\alpha_\theta'^2}{\beta} \quad (126)$$

или, подставляя (117) и (124), имеем:

$$\Delta\kappa = 3 \frac{d\theta}{dP} \Delta\alpha, \quad (127)$$

где $\frac{d\theta}{dP}$ — величина смещения точки Кюри антиферромагнетика от давления.

Далее, подставляя (121) в (126), получаем следующее соотношение:

$$\Delta C = \frac{9\theta(\Delta\alpha)^2}{\Delta x}. \quad (128)$$

Формулы (126) — (128) устанавливают термодинамическую связь между скачками $\Delta\alpha$, Δx и ΔC .

Экспериментальная проверка этих соотношений в настоящее время не может быть произведена из-за отсутствия данных о величинах $\Delta\alpha$, Δx , ΔC и $\frac{d\theta}{dP}$ для одного и того же образца антиферромагнетика. Однако приблизительная количественная оценка может быть дана, если воспользоваться данными измерений, например, для CoO , имеющимися в литературе. Скачок коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha$ для CoO , по данным [135], равен $\Delta\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$ 1/град. Модуль растяжения [139] меняется от $E_{T < \theta} = 6,3 \cdot 10^{11}$ дин/см² до $E_{T > \theta} = 17 \cdot 10^{11}$ дин/см². Для вычисления скачка Δx воспользуемся соотношением

$$x = \frac{9}{E} - \frac{3}{G},$$

где G — модуль сдвига. Эксперимент и теоретические соображения показывают, что в точке Кюри $\Delta G = 0$. Можно отсюда положить $\Delta x = \frac{9}{\Delta E} = 0,9 \cdot 10^{-11}$ см²/дин. Подставляя $\Delta\alpha$ и Δx в (128), получим величину $\Delta C = 0,025$ кал/г·град, что по порядку величины согласуется с измерениями [133] ($\Delta C \approx 0,07$ кал/г·град). Из [127] может быть определена для CoO величина смещения точки Кюри при давлении:

$$\frac{d\theta}{dP} = 0,16 \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кг}.$$

Эта величина значительно больше, чем наблюдаемая для ферромагнетиков, $\sim 10^{-8}$ град·см²/кг (см. табл. 8). Интересно отметить, что недавно Гражданкина [143] из опытов по влиянию давления на точку Кюри MnTe получила величину $2 \cdot 10^{-8}$ град·см²/кг, т. е. такого же порядка, как и у инварных сплавов. Однако в MnTe аномалии $\Delta\alpha$ и Δx в точке Кюри имеют другой порядок величины, чем в CoO .

§ 8. О слабом «ферромагнетизме» некоторых антиферромагнетиков

Некоторые антиферромагнетики (гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, карбонаты кобальта — CoCO_3 и марганца — MnCO_3) обнаруживают слабый нескомпенсированный антиферромагнетизм, т. е. наличие слабой результирующей самопроизвольной намагниченности. Дзялошинский [77] проанализировал магнитные переходы в подобных веществах с термодинамической точки зрения и показал, что магнитные свойства их являются следствием магнитной симметрии, связанной с расположением спинов магнитных ионов в подобных антиферромагнетиках.

Рассмотрим магнитные переходы на примере гематита. Гематит изучался многими исследователями, неизменно обнаруживавшими в нем слабую самопроизвольную намагниченность. По Неелю [151] гематит является антиферромагнетиком; слабый «ферромагнетизм», по его мнению, обязан своим происхождением влиянию дефектов решетки и примесей. Антиферромагнитная природа гематита подтверждается нейтронографическими исследованиями [149]; нейтронограммы, однако, показывают, что в некоторых температурных точках магнитная структура гематита несколько изменяет свой вид. Дзялошинский, основываясь на термодинамической теории Ландау фазовых переходов 2-го рода, при написании разложения термодинамического потенциала, помимо обычной кристаллографической симметрии, учел также магнитную симметрию спинов в решетке, возникающую при магнитном переходе [77].

Магнитная симметрия — это особый класс симметрии; она определяется не только обычными поворотами, отражениями, трансляциями, как это имеет место в кристаллографической симметрии, но также и комбинациями этих элементов с преобразованием, состоящим в изменении знака «времени» или, что то же, в изменении знаков всех спинов: $\mu \rightarrow -\mu$. Если кристаллографическая симметрия является скалярной, т. е. оперирует скалярной функцией (например, $\rho(x, y, z)$ — плотность заряда в решетке), то магнитная симметрия является векторной, ибо оперирует векторной функцией $\mu(x, y, z)$.

На рис. 88 в упрощенном виде представлена антиферромагнитная структура гематита, существующая по обе сто-

роны точки низкотемпературного магнитного превращения. Дзялошинский показал, что в структуре (рис. 88, б) магнитная симметрия допускает возникновение нескомпенсированного антиферромагнетизма, так как при изменении магнитной симметрии возможен «выход» магнитных моментов из своих плоскостей (на рис. 88, б' представлен вид сверху), в результате чего геометрическая сумма магнитных

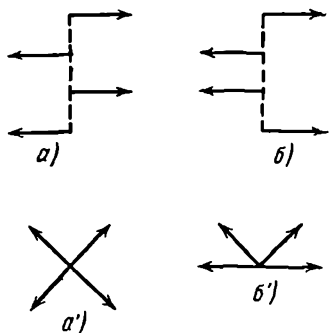


Рис. 88. К объяснению слабого ферромагнетизма гематита.

моментов не будет равна нулю. Это и вызывает наблюдаемую на опыте слабую самопроизвольную намагниченность в гематите. В структуре, изображенной на рис. 88, а, при всех возможных расположениях магнитных моментов, допускаемых магнитной симметрией, результирующий магнитный момент равен нулю (рис. 88, а'), и здесь может иметь место только скомпенсированный антиферромагнетизм. Исходя из термодинамических соображений, Дзялошинский показал, что величина самопроизвольной намагниченности в структуре, изображенной на рис. 88, б, мала, ибо она обусловлена не обменными силами, а «релятивистским» взаимодействием (магнитными силами решетки).

Энергия этого взаимодействия по порядку величины составляет $\left(\frac{v}{c}\right)^2 \sim 10^{-2} - 10^{-5}$ величины энергии обменного взаимодействия (v — скорость электронов в металле, c — скорость света), что и объясняет небольшую величину самопроизвольного намагничивания в гематите.

Теория Дзялошинского может быть применена для объяснения природы слабой самопроизвольной намагниченности в карбонатах марганца и кобальта, обнаруженной Боровиком-Романовым и Орловой [152]. Они установили, что при низких температурах в этих веществах магнитные свойства можно рассматривать как суперпозицию слабого ферромагнетизма и обычного парамагнетизма. При $H > 1000$ э кривые намагничивания $MnCO_3$ (рис. 89) и $CoCO_3$ подчиняются

соотношению

$$M = M_s + \chi H, \quad (129)$$

где M_s — самопроизвольная намагниченность, а χ — восприимчивость, не зависящая от поля. Путем экстраполяции прямых к нулевому полю можно определить значения M_s . Значения M_s при 0°K составляют 0,2% для MnCO_3 и 10% для CoCO_3 от значения величины момента, соответствующего

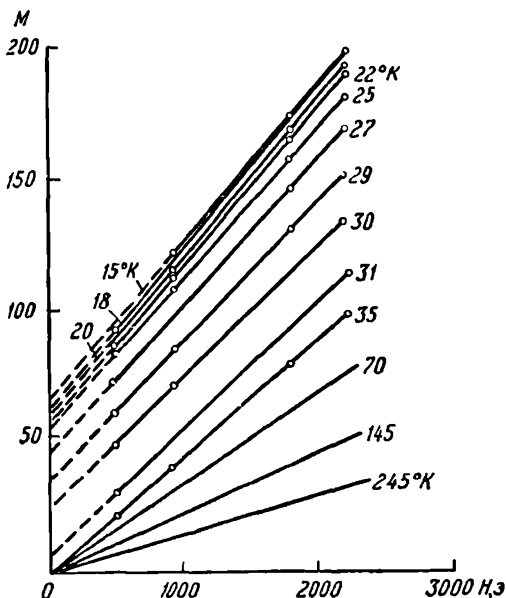


Рис. 89. Изотермы намагниченности для MnCO_3 .

полному ферромагнитному упорядочиванию. На рис. 90 дана температурная зависимость M_s для MnCO_3 .

Авторы считают, что при температурах ниже $\theta = 31,5^\circ \text{K}$ для MnCO_3 и $\theta = 17,5^\circ \text{K}$ для CoCO_3 возникает антиферромагнетизм. Однако в отличие от обычных антиферромагнетиков магнитные моменты подрешеток устанавливаются не строго антипараллельно, а повернуты на некоторый угол, в результате чего возникает отличная от нуля самопроизвольная намагниченность. В случае гематита и карбонатов

кобальта и марганца мы, таким образом, сталкиваемся с любопытным явлением — возникновением слабого ферромагнитного момента в чистых антиферромагнетиках, имеющих магнитные ионы только одного сорта.

Интересным выводом этой теории является и то, что, по-видимому, для веществ типа $\alpha\text{-Fe}_2\text{CO}_3$, FeCO_3 и других возможно существование пьезомагнетизма (возникновение намагничивания под влиянием упругих деформаций в отсутствие внешнего магнитного поля). До последнего времени в литературе встречались утверждения, что в природе вообще не может быть пьезомагнитных тел. Это заключение основывалось на том, что в термодинамическом потенциале магнетиков (формулы (71) и (110)) отсутствуют члены, линейно зависящие от магнитного поля или намагниченности. Дзялошинский [153] на основании анализа магнитной симметрии веществ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeCO_3 пришел к выводу, что вполне допустимо существование членов, линейно зависящих от намагниченности, в термодинамическом потенциале этих веществ, т. е., иными словами, возможно существование пьезомагнетизма у указанных веществ (см. также [154]). На опыте, однако, явление пьезомагнетизма еще не обнаружено.

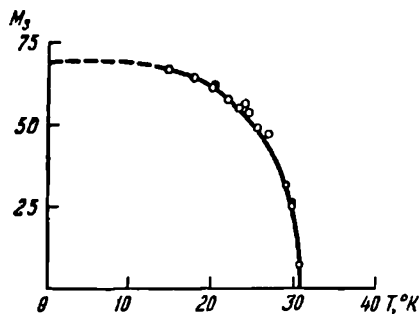


Рис. 90. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности для MnCO_3 .

магничивания под влиянием упругих деформаций в отсутствие внешнего магнитного поля). До последнего времени в литературе встречались утверждения, что в природе вообще не может быть пьезомагнитных тел. Это заключение основывалось на том, что в термодинамическом потенциале магнетиков (формулы (71) и (110)) отсутствуют члены, линейно зависящие от магнитного

поля или намагниченности. Дзялошинский [153] на основании анализа магнитной симметрии веществ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeCO_3 пришел к выводу, что вполне допустимо существование членов, линейно зависящих от намагниченности, в термодинамическом потенциале этих веществ, т. е., иными словами, возможно существование пьезомагнетизма у указанных веществ (см. также [154]). На опыте, однако, явление пьезомагнетизма еще не обнаружено.

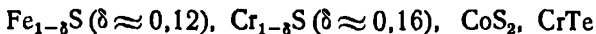
Г Л А В А V

МАГНИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФЕРРИМАГНЕТИКАХ

Ферримагнетиками называются такие вещества, в которых самопроизвольная намагниченность одной подрешетки значительно «перевешивает» намагниченность второй подрешетки. Благодаря этому ферримагнетики обладают большой результирующей самопроизвольной намагниченностью; по своим свойствам они напоминают обычные ферромагнитные металлы и сплавы, поэтому некоторые из них, например ферриты, используются в технике в качестве магнитных материалов.

Более точно ферримагнетики следовало бы называть некомпенсированными антиферромагнетиками [15], однако в литературе этот термин не получил широкого распространения. Некомпенсированный антиферромагнетизм обычно наблюдается в сложных соединениях, в которых могут возникнуть неэквивалентные в магнитном отношении подрешетки. В общем случае неэквивалентность может состоять в том, что магнитные моменты ионов, расположенные в узлах обеих подрешеток, различны по величине и число их в подрешетках также различно.

К ферримагнетикам относятся обширные группы окислов переходных элементов (как простых, так и сложных), называемых ферритами и манганитами, имеющих структуру шпинели, а также ферриты редкоземельных элементов и иттрия со структурой граната. Ферримагнитными свойствами обладают некоторые соединения переходных металлов с серой, теллуром, селеном, например:



и другие сульфиды, теллуриды и др. Лотгеринг [155] недавно показал, что имеется довольно большая группа соединений со структурой шпинелей: MeCr_2S_4 —сульфо-хромиты,

MeCo_2S_4 — сульфо-кобальтиты (символом Me обозначен двухвалентный металл). Эти соединения также обладают нескомпенсированным антиферромагнетизмом. Наконец, некоторые из сплавов на основе Mn и Cr , которые ранее считали ферромагнетиками, на самом деле являются нескомпенсированными антиферромагнетиками (например, Mn_2Sb [156]).

Антиферромагнитная природа ферритов и других ферримагнетиков доказывается нейтронографическими опытами [157], [158], а также анализом величины их ионных магнитных моментов [159].

В настоящей главе рассматриваются температурные зависимости магнитных и «немагнитных» свойств ферримагнетиков, на основании которых можно установить особенности магнитных переходов в них.

§ 1. К теории температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов

Продолжая традиции классического направления в теории магнетизма, заложенные Ланжевром и Вейссом, Неель [159]

впервые дал объяснение температурного хода самопроизвольной намагниченности веществ типа ферритов. Он распространил теорию молекулярного поля Вейсса на решетку, состоящую из магнитных ионов одного и того же сорта, но распределенных по двум типам мест, обозначаемых A и B .

Ферриты кристаллизуются в плотно упакованной кубической решетке обращенной шпинели (рис. 91). Элементарная ячейка этой структуры содержит 32 кислородных иона, между которыми внедрены 16 ионов железа в октаэдрических положениях (места B) и 8 ионов железа в тетраэдрических положениях (места A).

При этом в местах B часть ионов железа может быть в трехвалентном состоянии, а часть — в двухвалентном, в то время как в местах A ионы железа находятся только в трехвалентном состоянии.

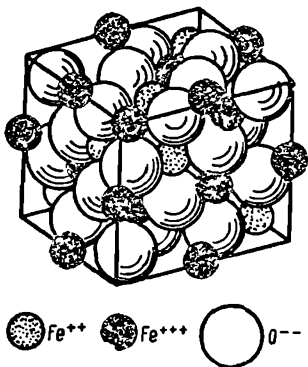


Рис. 91. Элементарная ячейка обращенной шпинели $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Места A и B образуют в ферритах магнитные подрешетки. Согласно Неелю основную роль играет отрицательное обменное взаимодействие узлов $A-B$, тогда как взаимодействия $A-A$ и $B-B$ предполагаются малыми (они могут быть как положительными, так и отрицательными). Результирующая самопроизвольная намагниченность феррита есть разность между самопроизвольными намагниченностями подрешеток.

Неель провел теоретическое исследование зависимости изменения результирующей самопроизвольной намагниченности подрешеток от температуры для различных случаев распределения ионов по местам A и B . Для нахождения температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферримagnetиков он воспользовался уравнением состояния Вейсса в модифицированной форме. Для каждой подрешетки можно написать:

$$\left. \begin{aligned} M_{sA} &= M_0 B_j \left[\frac{M_0 h_A}{kT} \right], \\ M_{sB} &= M_0 B_j \left[\frac{M_0 h_B}{kT} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

Здесь M_{sA} и M_{sB} — самопроизвольные намагниченности подрешеток, отнесенные к грамм-атому вещества, M_0 — намагниченность насыщения грамм-атома при 0°K ($M_0 = Ngj\mu_B$, где N — число Авогадро, g — фактор Ландэ, j — магнитное квантовое число, μ_B — магнетон Бора), B_j — функция Бриллюэна, имеющая вид

$$B_j = \frac{j + \frac{1}{2}}{j} \operatorname{cth} \frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) Ng\mu_B h}{kT} - \frac{1}{j} \operatorname{cth} \frac{Ng\mu_B h}{kT}$$

(где h может иметь индекс A или B); h_A — молекулярное поле, действующее на ион, находящийся в A ; это поле эквивалентно сумме двух молекулярных полей, из которых одно представляет собой взаимодействие соседних ионов типа A , пропорциональное намагниченности M_{sA} подрешетки A и относительному количеству λ ионов в A , а другое — взаимодействие ионов типа B , пропорциональное M_{sB} и относительному количеству μ ионов в B . Таким образом, можно записать:

$$h_A = n (\alpha \lambda M_{sA} - \mu M_{sB}), \quad (131)$$

где n — константа, пропорциональная сумме обменных интегралов типа $A-B$, α — отношение энергий обменных взаимодействий $A-A$ к $A-B$. Соответственно для h_B можно написать:

$$h_B = n (\beta \mu M_{sB} - \lambda M_{sA}), \quad (132)$$

где β — отношение энергий обменных взаимодействий $B-B$ к $A-B$.

Результирующая самопроизвольная намагниченность на $1 \text{ г} \cdot \text{моль}$ равна

$$M_s = \mu M_{sB} - \lambda M_{sA}. \quad (133)$$

Уравнения (130) и (133) позволяют найти вид температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов.

Как показал Неель, в зависимости от значений величин α и β и отношения λ/μ получается шесть возможных типов кривых температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, схематический вид которых дан на рис. 92.

Наиболее интересный вывод теории Нееля заключается в том, что при определенных условиях в ферритах может наблюдаться так называемая точка компенсации θ_k (кривые V и N на рис. 92). Точка θ_k не является точкой магнитного превращения в обычном смысле этого слова. Появление ее объясняется тем, что самопроизвольные намагниченности подрешеток A и B , имея различные температурные зависимости, при $T = \theta_k$ полностью компенсируют друг друга. При возрастании температуры выше θ_k компенсация нарушается и в феррите опять будет наблюдаться намагниченность; она исчезает только в истинной точке Кюри θ .

Для области выше точки Кюри путем разложения в ряд соотношений (130) можно получить (при учете H) так называемый закон Нееля для парамагнитной восприимчивости:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\delta}{T - \theta}, \quad (134)$$

где

$$\frac{1}{\chi_0} = n (2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta),$$

$$\delta = n^2 C \lambda \mu [\lambda (1 + \alpha) - \mu (1 + \beta)]^2,$$

$$\theta = n C \lambda \mu (2 + \alpha + \beta)$$

(C — постоянная).

Таким образом, закон Кюри — Вейсса для ферромагнетиков неприменим; вместо линейной зависимости $\frac{1}{\chi}$ от T , которая наблюдается в металлах и сплавах, для ферромагнетиков зависимость $\frac{1}{\chi}$ от T имеет вид гиперболы. Этот вывод теории качественно согласуется с опытом (см. ниже).

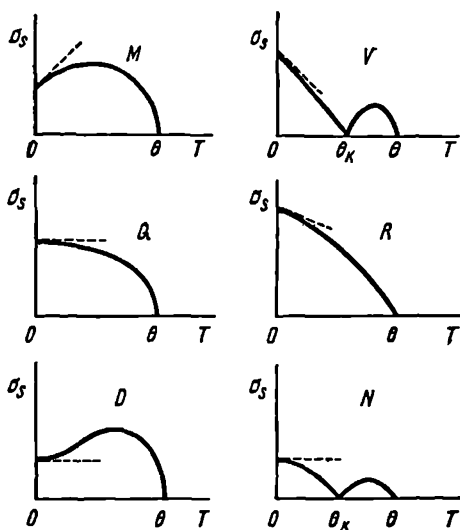


Рис. 92. Основные возможные типы температурной зависимости самопроизвольной намагниченности по Неелю (схематическое изображение).

θ — точка Кюри; θ_K — точка компенсации; M , Q , D , V , R и N — различные типы кривых.

С целью достижения количественного согласования теории с опытом Неель [32] ввел добавочный параметр γ , учитывающий температурную зависимость молекулярного поля в формулах (130). Однако такое «уточнение» теории, как уже отмечалось нами, не имеет глубокого физического смысла, ибо формула (134) получена из весьма грубой и приближенной теории.

Следующий существенный шаг в развитии теории температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферримагнетиков был сделан Власовым и Ишмухаметовым [160]. Они построили квантовомеханическую теорию (по методу энергетических центров тяжести) температурной зависимости намагниченности ферритов. Полученные ими формулы имеют примерно тот же вид, что и в теории Нееля:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= \text{th} \left[\frac{\theta_1}{T} J_1 + \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^{1/2} \frac{\theta_{12}}{T} J_2 \right], \\ J_2 &= \text{th} \left[\frac{\theta_2}{T} J_2 + \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^{1/2} \frac{\theta_{12}}{T} J_1 \right], \\ J &= \frac{N_1 J_1 - N_2 J_2}{N_1 - N_2}, \end{aligned} \right\} \quad (135)$$

где J_1 и J_2 — относительные намагниченности подрешеток, J — результирующая относительная намагниченность ферримагнетика, θ_1 , θ_2 и θ_{12} имеют размерность температуры и пропорциональны соответственно суммам обменных интегралов в первой и второй подрешетках и между подрешетками, N_1 — число спиновых магнитных моментов в первой подрешетке, N_2 — число спиновых магнитных моментов во второй подрешетке. Авторы показывают, что вблизи, а также выше точки Кюри, формулы (135) можно разложить в ряд (при учете H) по малым значениям J_1 и J_2 . Таким путем они получили закон Нееля (формулу типа (134)) и температурный ход самопроизвольной намагниченности непосредственно вблизи точки Кюри, который имеет тот же вид, что и для обычных ферромагнетиков

$$J = \frac{(N_1 N_2)^{1/2}}{N_1 - N_2} \frac{\theta^{1/2} [N_1^{1/2} (\theta - \theta_2)^{1/2} - N_2^{1/2} (\theta - \theta_1)^{1/2}] (\theta - \theta')^{1/2}}{\theta^{1/2} [N_1 (\theta - \theta_1)^2 + N_2 (\theta - \theta_2)^2]^{1/2}} \times \\ \times \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{\theta} \right)}, \quad (136)$$

где θ — температура Кюри, а θ' — второе значение корня в выражении

$$\theta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\theta_1 - \theta_2)^2}{2} \pm \theta_{12}^2}.$$

Для определения точки Кюри θ берется положительное значение корня, а для определения θ' — отрицательное значение.

Следует отметить, что теория Власова и Ишмухаметова не может дать количественного совпадения с опытом, так как она основана, как и теория Нееля, на приближенных модельных предположениях. Тем не менее она обладает преимуществом по сравнению с теорией Нееля. Слабым местом теории Нееля является то, что в ней зависимость молекулярного поля от намагниченности подрешеток, по существу, постулируется, тогда как в квантовой теории эта зависимость вытекает из расчетов. С этой точки зрения расчет Власова и Ишмухаметова может служить квантовомеханическим обоснованием теории Нееля.

Более точные квантовомеханические расчеты температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов, как показывают работы [161], [162], [163], возможны только вблизи абсолютного нуля температуры. Для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности здесь были получены тот же результат («закон $T^{3/2}$ »), что и для металлов и сплавов, а также «закон T^2 ». Как показывают расчеты, если отсутствие компенсации магнитных подрешеток обусловлено различием моментов, то получается «закон T^2 » [161]. В модели неэквивалентных (по числу узлов) подрешеток получается «закон $T^{3/2}$ » [162, 163]. На опыте, однако, трудно различить эти два закона.

Дальнейшее развитие теории ферритов по методу молекулярного поля было дано в работе Яфета и Киттеля [164]. Эти авторы, помимо взаимодействия $A-B$, учли взаимодействия $A-A$ и $B-B$. Они показали, что в случае, когда взаимодействие внутри подрешеток больше взаимодействия между подрешетками, разбиение на две подрешетки может оказаться неправомерным; тогда решетка разбивается на большее число подрешеток. Применяя тот же простой метод молекулярного поля, они показали, что подрешетка A подразделяется в свою очередь на подрешетки A' и A'' , а подрешетка B — на четыре подрешетки: B_1 , B_2 , B_3 и B_4 (в последнем случае можно приближенно считать, что существуют две подрешетки B' и B''). Яфет и Киттель показали, что в результате взаимодействия подрешеток $A'-A''$, $B'-B''$ и $A-B$ состояние с минимальной энергией при 0°K магнитных подрешеток (при некоторых определенных соотношениях в величинах обменных интегралов) будет тогда, когда векторы намагниченностей подрешеток A' и A'' или B' и B'' образуют

некоторый угол. Иными словами, даже при 0°K в феррите возможно распределение намагниченностей подрешеток, отличное от параллельного («треугольное» упорядочение). Вследствие этого, по Яфету и Киттелю, на кривых рис. 92 не должно существовать «ненулевого» наклона касательных в точке 0°K (см. кривые M , V , R); при низких температурах все касательные должны иметь «нулевой» наклон, что согласуется с теоремой Нернста.

При повышении температуры вследствие изменения взаимодействия возможно изменение взаимного расположения векторов намагниченности. На рис. 93 показаны, согласно

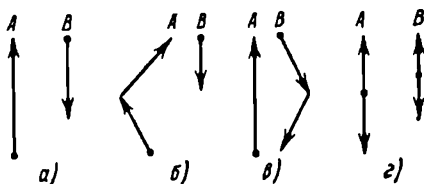


Рис. 93. Возможные ориентации вектора намагниченности в подрешетках некомпенсированных антиферромагнетиков.

Яфету и Киттелю, вероятные ориентации намагниченностей в подрешетках A и B при различных соотношениях между взаимодействиями $A-A$, $B-B$ и $A-B$: a — взаимодействия $A-A$ и $B-B$ малы по сравнению с $A-B$ (случай Нееля); $б$ — взаимодействие $A-A$ сравнимо с $A-B$, взаимодействие $B-B$ мало по сравнению с $A-B$; $в$ — взаимодействие $B-B$ сравнимо с $A-B$, взаимодействие $A-A$ мало по сравнению с $A-B$; $г$ — взаимодействия $A-A$ и $B-B$ велики по сравнению с $A-B$.

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

Таким образом, по Яфету и Киттелю, одно и то же вещество может иметь несколько точек магнитного превращения (переходы от одного типа магнитного упорядочения к другому). Следует, однако, отметить, что до сих пор на опыте не было найдено подтверждение этим выводам теории.

Как Неель, так и Яфет и Киттель считали, что в подрешетках присутствуют магнитные ионы одного рода. Если в подрешетках взаимодействуют магнитные ионы различных родов, то теория сильно усложняется. Ниссен [165], пользуясь методом молекулярного поля, разработал теорию для смешанных ферритов с двумя сортами магнитных ионов, причем ионы одного сорта занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические места, а ионы другого сорта располагаются только в октаэдрических местах. С изменением температуры, по Ниссену, меняются абсолютные величины магнитных моментов всех четырех подрешеток, а также углы между направлением моментов подрешеток. В результате возникают различные виды температурной зависимости самопроизвольной намагниченности.

§ 2. Исследование намагничивания ферритов в окрестности точки Кюри

В настоящем параграфе приведены результаты экспериментального исследования [166] кривых истинной намагниченности и температурной зависимости самопроизвольной намагниченности в ферритах вблизи точки Кюри. Такого рода данные в литературе очень немногочисленны ¹⁾. Между тем они весьма необходимы для изучения характера ферромагнитного превращения в ферритах, детали которого до конца еще не выяснены. Представляет также интерес выяснить, насколько для ферритов применима термодинамическая теория магнитного превращения для описания намагничивания ферримангнетиков вблизи точки Кюри. В работе [166] установлено, что кривые намагничивания как простых ферритов, так и смешанных вблизи точки Кюри хорошо подчиняются

¹⁾ Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности ферритов в основном исследовалась при температурах, не очень близких к точке Кюри [167, 168, 169].

тому же термодинамическому уравнению, которое было использовано для описания парапроцесса металлических ферромагнетиков (см. гл. III):

$$\alpha + \beta\sigma^2 = \frac{H}{\sigma},$$

где σ — результирующая намагниченность подрешеток феррита. Термодинамический потенциал для случая ферримагне-

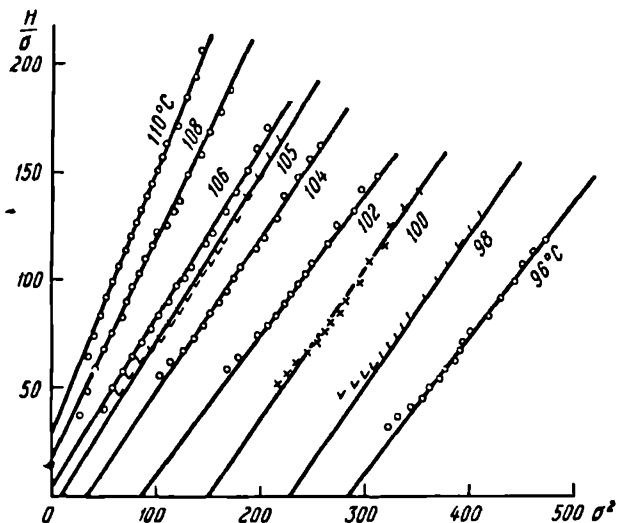


Рис. 94. Зависимость H/σ от σ^2 для феррита 28% MnO · 22,5 ZnO · 49,5% Fe₂O₃.

тиков должен быть разложен в ряд по четным степеням этой результирующей намагниченности, и поэтому конечные формулы не меняют своего вида по сравнению с формулами для ферромагнетиков.

На рис. 94 и 95 в качестве примера приведены кривые зависимости $\frac{H}{\sigma}$ от σ^2 для ферритов Mn—Zn и Ni—Zn.

Видно, что в согласии с приведенным выше уравнением графики представляют собой прямые. Отклонения от прямой линии в области слабых полей, связанные с влиянием процессов технического намагничивания, крайне невелики. Осо-

бенно хорошо уравнение выполняется в области температур, непосредственно примыкающих к точке Кюри. На рис. 96 и 97 даны температурные зависимости термодинамических коэффициентов α и β , определенные графически из кривых зависимости $\frac{H}{\sigma}$ от σ^2 . Для сравнения на этих же рисунках

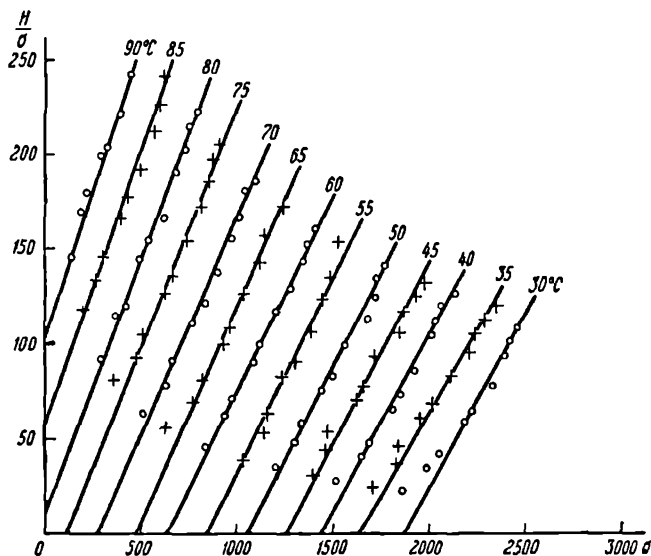


Рис. 95. Зависимость H/σ от σ^2 для феррита 14,5% NiO · 36% ZnO · 49,5% Fe₂O₃.

приведены кривые для чистого никеля. Видно, что характер зависимости α и β для ферритов приблизительно тот же, что и у металлических ферромагнетиков.

Сравнение «интенсивности» парапроцесса в ферритах можно провести вблизи точки Кюри с помощью коэффициента K :

$$\sigma_t = \frac{\sigma_0}{(4b)^{1/2}} H^{1/2} = KH^{1/2}.$$

Чем больше величина K , тем круче кривая парапроцесса в точке Кюри, тем больше «интенсивность» парапроцесса. Исследованиями установлено, что коэффициент K в ферритах

имеет тот же порядок величины, что и в металлических ферромагнетиках. Как уже отмечалось в гл. III, «интенсивность» парапроцесса определяется величиной абсолютного насыщения σ_0 , которая равна произведению величины атомных магнитных моментов на их число.

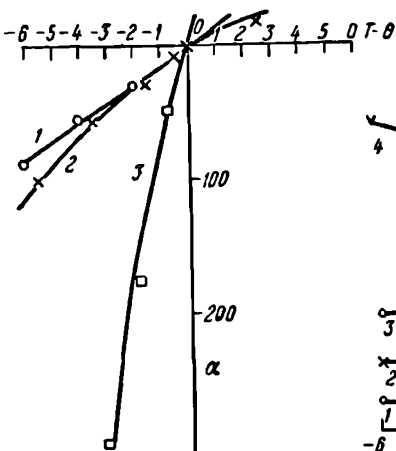


Рис. 96. Зависимость термодинамического коэффициента α от температуры для ферритов Mn—Zn и никеля.

1—23% MnO·27,5% ZnO·49,5% Fe₂O₃;
2—28% MnO·22,5% ZnO·49,5% Fe₂O₃;
3—Ni.

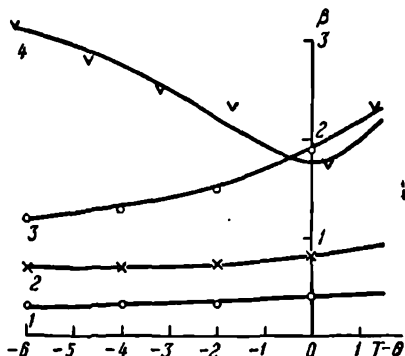


Рис. 97. Зависимость термодинамического коэффициента β от температуры.

1—23% MnO·27,5% ZnO·49,5% Fe₂O₃;
2—28% MnO·22,5% ZnO·49,5% Fe₂O₃;
3—35% MnO·15,5% ZnO·49,5% Fe₂O₃;
4—Ni.

На рис. 98 и 99 приведены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, определенные тремя способами: по методу термодинамических коэффициентов, по методу «линий равной намагниченности» и по экстраполяции изотерм намагниченности. Видно, что здесь, как и в сплавах, имеют место «хвосты» самопроизвольной намагниченности, которые, вероятно, обусловлены флуктуациями химического состава по объему образца феррита. Саксмит и Кларк [167] установили, что в простом феррите (MnO—Fe₂O₃) «хвост» короче, чем в смешанном (0,5MgO·0,5ZnO·Fe₂O₃); в монокристалле магнетита, как показал Смит [72], этот «хвост» почти отсутствует.

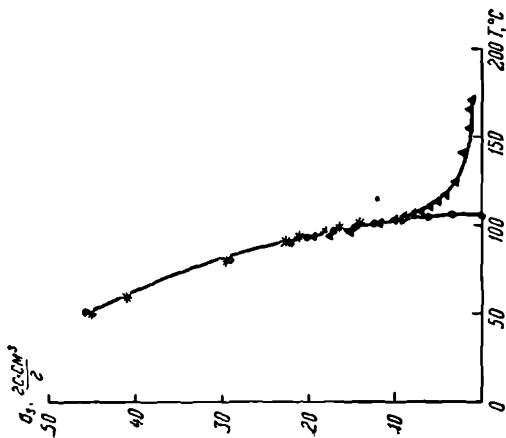


Рис. 98. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в феррите 28% MnO · 22,5% ZnO · 49,5% Fe₂O₃, определенная различными методами.

◆ — метод термодинамических коэффициентов;
 ▲ — метод линий равной намагниченности;
 * — по изотермам намагниченности.

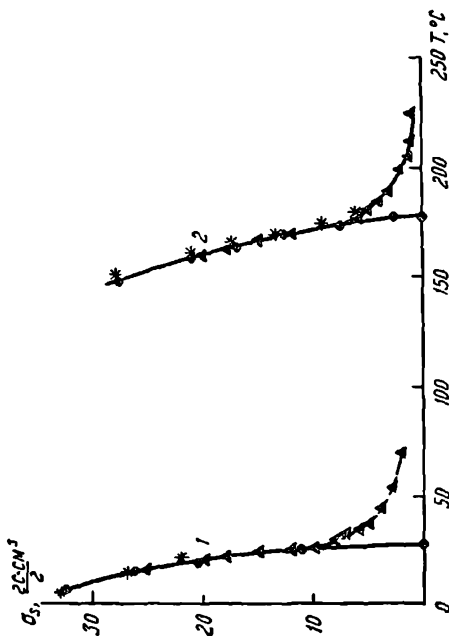


Рис. 99. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности, определенная различными методами для ферритов: 23% MnO · 27,5% ZnO · 49,5% Fe₂O₃ (кривая 1) и 35,5% MnO · 15,5% ZnO · 49% Fe₂O₃ (кривая 2).

◆ — метод термодинамических коэффициентов; ▲ — метод линий равной намагниченности; * — по изотермам намагниченности.

На рис. 100 приведены кривые зависимости σ_g^2 от температуры для ферритов Mn—Zn. Видно, что линейная зависимость σ_g^2 в соответствии с термодинамической формулой (9) и формулой (136), вытекающей из модельных представлений,

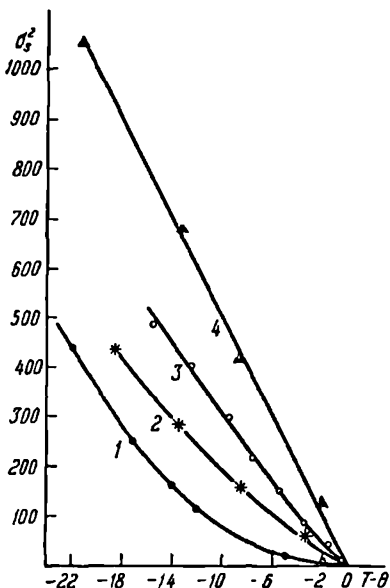


Рис. 100. Зависимость σ_g^2 от температуры для ферритов Mn—Zn. 1—40% MnO; 2—35,5% MnO; 3—28% MnO; 4—23% MnO.

подтверждается для двух составов ферритов Mn—Zn; для двух других составов не подтверждается линейная зависимость. Аналогичная ситуация имеет место и для сплавов. Для сплавов отсутствие этого согласия объясняется влиянием неоднородности концентрации. Очевидно, та же причина может иметь место и в ферритах.

К. Б. Власов сделал попытку оценить значение коэффициента ξ для ферритов по формуле (136). Он установил, что если в металлических ферромагнетиках значения ξ должны быть больше 3, то для ферритов расчет дает значения ξ значительно меньшие 3. Действительно, опыт показывает, например, что в ферритах Mn—Zn значения ξ лежат в пределах 0,1—0,7. Это говорит о том, что магнитное превращение в ферритах по сравнению с металлическими ферромагнетиками носит очень размытый характер.

На рис. 101 приведены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности для ферритов Mn—Zn в координатах σ_g/σ_0 и T/θ . Там же для сравнения даны кривые для чистого никеля и отожженного сплава 80% Ni, 20% Cu. Видно, что кривые для ферритов имеют более пологий ход. Следует отметить, что в ферритах размы-

тость обуславливается не только наличием флуктуаций концентрации химического состава, но и их подрешеточной структурой [159], [160].

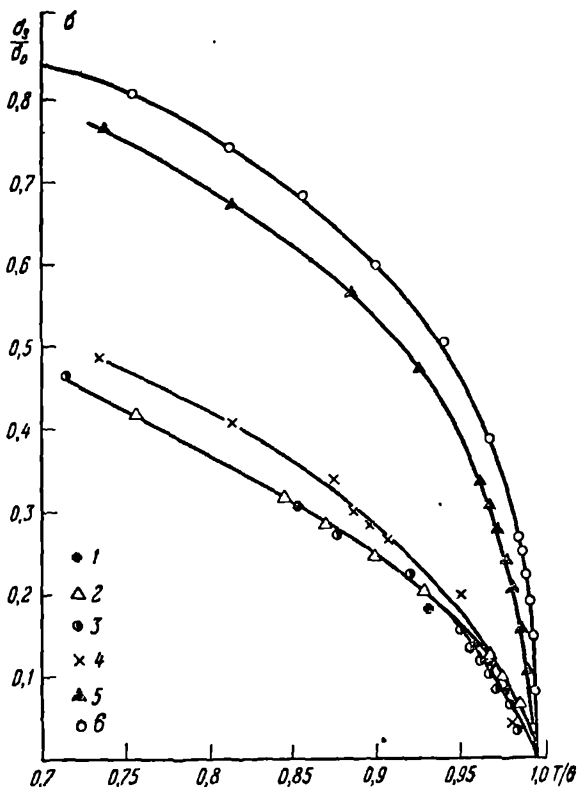


Рис. 101. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности для ферритов Mn—Zn.

1—35,5% MnO; 2—28% MnO; 3—30% MnO; 4—40% MnO;
5—80% Ni, 20% Cu; 6—Ni.

Из всего сказанного следует, что магнитное поведение ферритов непосредственно вблизи точки Кюри мало чем отличается от поведения металлических ферромагнетиков.

§ 3. Изучение температурной зависимости намагничивания ферритов, обладающих точкой компенсации

Ферриты имеют аномальный температурный ход самопроизвольной намагниченности. Наибольший интерес в этом отношении представляют ферриты, обладающие точками компенсации (θ_k). Неель [159] показал, что кривая $\sigma_s(T)$, имеющая точку компенсации, может быть характерна для ферритов, в которых разность намагниченностей подрешеток при 0°K близка к 0

$$M_B - M_A \rightarrow 0.$$

Путем частичного замещения в обращенном феррите $\text{Fe}^{3+} [\text{Me}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$ иона железа в подрешетке *B* немагнитным ионом или магнитным ионом с малым магнитным моментом можно уменьшить намагниченность подрешетки и таким способом создать феррит с мало отличающимися намагниченностями подрешеток. Если подрешетки имеют различные температурные зависимости самопроизвольной намагниченности, то для этого типа ферритов наиболее вероятны кривые, имеющие точку компенсации.

Такие ферриты впервые удалось приготовить Е. В. Гортеру [170]. На рис. 102 приведены кривые зависимости относительной намагниченности σ/σ_0 от T/θ для ферритов $0,5\text{Li} \cdot (2,5 - a) \text{Fe} \cdot a \text{CrO}_4$, где a меняется от 0 до 1,7. Видно, что для ферритов довольно широкой области составов (от $a=1$ до $a=1,7$) характерны кривые, имеющие точку компенсации.

На рис. 102 для наглядности значения намагниченности выше точки компенсации θ_k отложены в отрицательной области, чтобы подчеркнуть «перевешивание» подрешетки с обратной намагниченностью. На опыте же в присутствии поля измеряется положительная величина намагниченности.

Для наблюдения обратной намагниченности выше точки θ_k можно осуществить следующий изящный опыт, описанный в работе [171].

В образце феррита, обладающем точкой компенсации, создается остаточная намагниченность; образец подвешивается на нити в слабом поле и затем подогревается, например, в водяной ванночке. После перехода через точку компенса-

ции остаточная намагниченность меняет свое направление на обратное, в результате чего образец поворачивается на 180° .

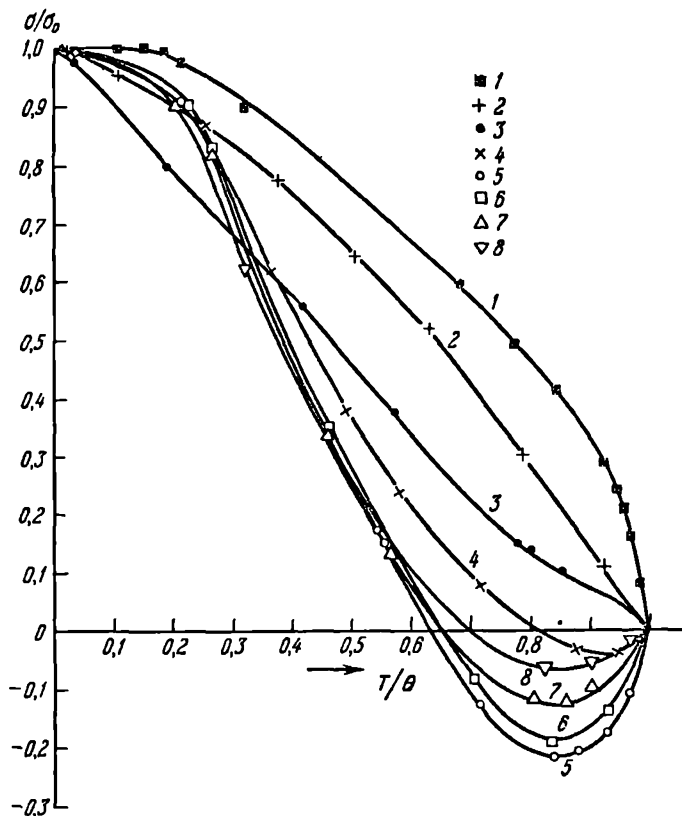


Рис. 102. Температурная зависимость намагниченности для ферритов $0,5\text{Li} \cdot (2,5 - a) \text{Fe} \cdot a \text{CrO}_4$.

1 — $a=0$; 2 — $a=0,5$; 3 — $a=0,75$; 4 — $a=1$; 5 — $a=1,25$; 6 — $a=1,5$;
7 — $a=1,6$; 8 — $a=1,71$.

Следует указать, что в других ферритах, в которых было соблюдено условие $M_B - M_A \rightarrow 0$, ожидаемая точка компенсации не была найдена. Представляет интерес поэтому более подробно исследовать ферриты $0,5\text{Li} \cdot (2,5 - a) \text{Fe} \cdot a \text{Cr} \cdot \text{O}_4$, варьируя состав и термообработку с целью выявления усло-

вий, при которых возникает точка компенсации. Кроме того, поскольку в этих ферритах наиболее ярко проявляется их «антиферромагнитная» природа, представляет интерес также более детально изучить особенности кривых намагниченности в окрестности точки компенсации и точки Кюри.

В работе [172] были изготовлены ферриты-хромиты лития, близкие по составу к тем, в которых, согласно Гортеру, наблюдаются точки компенсации. Образцы высокой степени чистоты готовились из окисей железа и хрома и углекислого лития по обычной порошковой технологии. Измерения производились в интервале температур от 4°C до температур, превышающих точку Кюри на $100\text{—}150^{\circ}$. Образцы были больших размеров, что позволило измерять их намагниченность более точным дифференциально-баллистическим методом. Самопроизвольная намагниченность определялась из кривых намагниченностей экстраполяцией кривых истинного намагничивания к нулевому полю и методом термодинамических коэффициентов (вблизи точки Кюри). Опыты установили, что во всех изготовленных ферритах наблюдалась неполная компенсация (в точке θ_k намагниченность σ_s была порядка $0,1\text{—}0,5 \text{ гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$). Термическая обработка не привела к исчезновению этой намагниченности (рис. 103).

Рассмотрим подробнее влияние термической обработки на кривую температурной зависимости самопроизвольной намагниченности.

Все образцы были подвергнуты закалке с 1000°C на воздухе (выдержка при 1000°C 40 мин.), а затем после измерения их свойств в закаленном состоянии они подвергались ступенчатым отжигам при следующих режимах: а) при 500°C 5 час., б) при 500°C 24 час, в) при 800°C 8 час.

Все указанные виды термообработки резко изменили зависимость $\sigma_s(T)$. Закалка во всех случаях привела к подавлению обратной намагниченности (намагниченность в интервале $\theta - \theta_k$) и к уменьшению θ по сравнению с ее значением в образце в исходном состоянии; наоборот, значение θ_k увеличилось, так что разность $\theta - \theta_k$ сильно уменьшилась.

В образце с наименьшим содержанием хрома ($a = 1,25$) уменьшение интервала $\theta - \theta_k$ происходит за счет сильного смещения температуры θ_k (точка θ мало меняется по сравнению с исходным состоянием). В образце с большим содер-

жанием хрома ($a = 1,6$) уменьшение $\theta - \theta_k$ происходит исключительно за счет резкого уменьшения θ , в то время как температура θ_k образца в закаленном и исходном состояниях практически одинакова. В образце с промежуточным

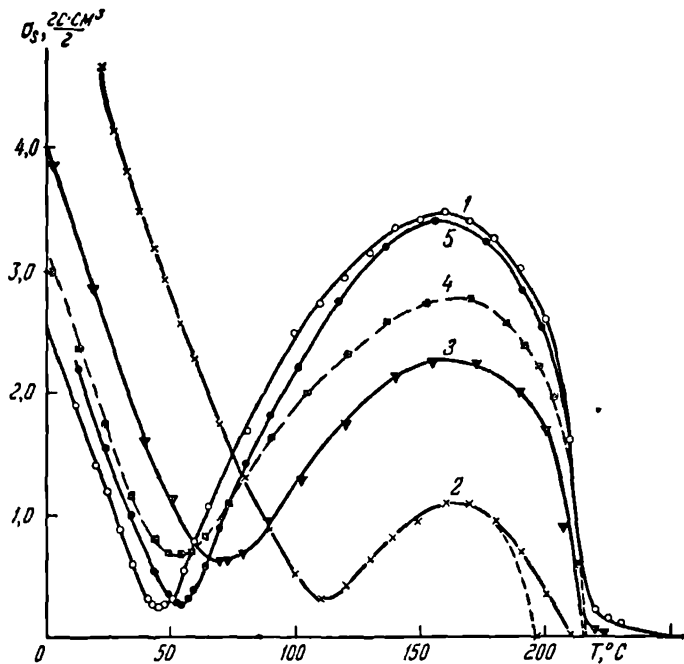


Рис. 103. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в феррите $\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ при различных термообработках.

1—исходное состояние; 2—закалка с 1000°C на воздухе; 3—отжиг 5 час. при 500°C ; 4—отжиг 24 час. при 500°C ; 5—отжиг 8 час. при 800°C (пунктирные кривые в области точки Кюри рассчитаны по методу термодинамических коэффициентов).

содержанием хрома ($a = 1,5$) уменьшение интервала температур $\theta - \theta_k$ происходит как за счет изменения θ , так и за счет изменения θ_k .

Были проведены также измерения абсолютного насыщения при температуре жидкого гелия. Закалка привела к увеличению магнитных атомных моментов в некоторых случаях

почти в полтора раза (табл. 11). Это находится в соответствии с фактом подавления обратной намагниченности в интервале $\theta - \theta_k$ (согласно теории Нееля) и уменьшения величины интервала $\theta - \theta_k$. Следует отметить, что величина намагниченности в точке θ_k практически с закалкой не изменяется.

Таблица 11

Температуры компенсации, температуры Кюри и средние магнитные моменты ферритов-хромитов лития

| Состав феррита | Температура компенсации, °C | Температура Кюри, °C | Средний магнитный момент, μ_B |
|---|-----------------------------|----------------------|---|
| $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 38 ¹⁾ | 214 ¹⁾ | 0,61 ¹⁾ |
| | 45 ²⁾ | 217 ²⁾ | 0,68 (закаленное состояние) ²⁾ |
| | | | 0,74 (отожженное состояние) ²⁾ |
| | | | 0,91 ³⁾ |
| $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ | — 16 ¹⁾ | 119 ¹⁾ | |
| | — 6 ²⁾ | 108 ²⁾ | |
| $\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,2\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 11 ¹⁾ | 167 ¹⁾ | 0,42 ¹⁾ |
| | 7 ²⁾ | 147 ²⁾ | 0,39 (закаленное состояние) ²⁾ |
| | | | 0,57 (отожженное состояние) ²⁾ |
| | | | 1,9 ³⁾ |
| $\text{Li}_2\text{O} \cdot 1,6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,4\text{Cr}_2\text{O}_3$ | 20 ¹⁾ | 155 ¹⁾ | 0,22 ¹⁾ |
| | 15 ²⁾ | 160 ²⁾ | 0,24 (закаленное состояние) ²⁾ |
| | | | 0,31 (отожженное состояние) ²⁾ |
| | | | 3,7 ³⁾ |

¹⁾ По Гортеру.

²⁾ По Белову, Большой, Елкиной и Зайцевой.

³⁾ По теории Нееля.

Кривые $\sigma_s(T)$ для отожженных после закалки образцов тем больше приближались к кривой для материала в исход-

ном состоянии, чем больше была температура отжига и его длительность (см. рис. 103), т. е. отжиг по сравнению с закалкой вызывает обратные изменения в кривых $\sigma_s(T)$. Величина намагниченности в точке θ_k несколько изменяется.

Весьма сильные изменения величин θ и σ_0 , возникающие в указанных ферритах при закалке и отжиге, заставляют предположить, что при этих видах термообработки происходят катионные перераспределения (меняется степень обращенности феррита [173]). Если феррит находится при высокой температуре, то положения ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Li^+ энергетически близки друг другу и поэтому распределение их по местам A и B подрешеток будет более или менее случайным. При резкой закалке можно зафиксировать это распределение. Наоборот, при медленном охлаждении ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и Li^+ распределяются более упорядоченно. В соответствии с этим значения θ и σ_0 для образцов в закаленном и отожженном состояниях, а также их свойства будут различными. При этом указанные свойства, как показывают измерения (см. рис. 103), можно менять более или менее обратимо, если менять степень отжига. Это тоже приводит к нарушению условия $M_B - M_A \rightarrow 0$, в результате чего изменяется величина обратной намагниченности в интервале $\theta - \theta_k$ и смещается точка θ_k .

Первоначально высказывалось предположение, что неполная компенсация связана с наличием примеси магнетита, который мог образоваться в процессе получения ферритов. С целью проверки этого предположения были проведены измерения намагниченности образца выше точки Кюри, вплоть до точки Кюри магнетита ($+578^\circ C$). Эти измерения, однако, показали отсутствие магнетитовой фазы в изучаемых ферритах. Явление неполной компенсации можно объяснить влиянием структурной неоднородности образцов ферритов. В самом деле, в таком материале окажутся участки с различными температурами компенсации, хотя и мало отличающимися от основной температуры компенсации θ_k ; это приведет к тому, что в присутствии поля всегда будет наблюдаться намагниченность, соответствующая соседним участкам, температуры компенсации которых смещены относительно θ_k ¹⁾.

¹⁾ Следует заметить, что Гортеру [170] тоже не удалось получить полной компенсации намагниченности в точке θ_k . Это наглядно видно, если кривые рис. 102 перестроить по типу кривых рис. 103.

Заслуживает внимания еще один экспериментальный результат, недавно обнаруженный Большовой и Елкиной [174], который заключается в том, что во всех исследованных ферритах-хромитах лития как в отожженном, так и в закаленном

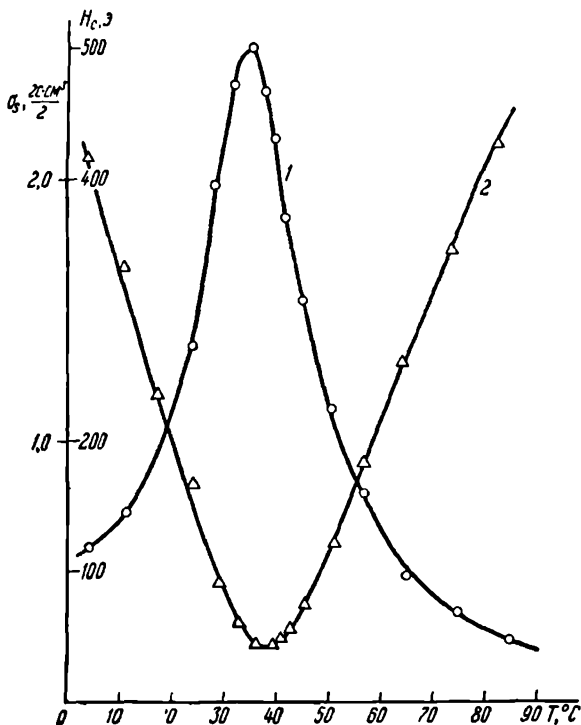


Рис. 104. Температурная зависимость магнитных свойств феррита $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ вблизи точки компенсации.

1 — коэрцитивная сила H_c ; 2 — самопроизвольная намагниченность σ_s .

состояниях в окрестности точки компенсации коэрцитивная сила возрастает. На рис. 104 в качестве примера приведены результаты измерений для феррита $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$; из рисунка видно, что в точке компенсации, где самопроизвольная намагниченность имеет минимум, коэрцитивная сила

обнаруживает максимум. Это явление может быть объяснено, по-видимому, следующим образом. С точки зрения магнитной структуры материал, обладающий неполной компенсацией в точке θ_k , представляет собой слабо магнитную среду (приближающуюся к антиферромагнитной), в которой имеются «островки» ферромагнитных «включений», соответствующих участкам с иной температурой компенсации, чем основная

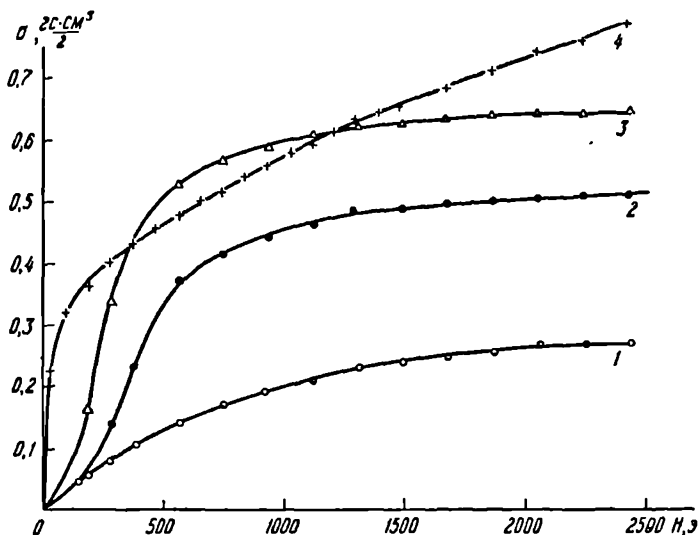


Рис. 105. Кривые намагниченности феррита $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ в окрестности точки компенсации: 1 — $\theta_k = 44^\circ \text{C}$; 2 — $T = 36^\circ \text{C}$; 3 — $T = 55^\circ \text{C}$; 4 — $\theta = 217^\circ \text{C}$.

точка компенсации θ_k . Намагничивание и перемангничивание здесь будут проходить с большим трудом, ибо они могут осуществляться только в результате процесса вращения, т. е. материал в окрестности точки компенсации будет магнитно-жестким. Это и вызывает возрастание коэрцитивной силы в окрестности точки компенсации.

Для ферритов-хромитов лития экспериментальные значения σ_0 и вычисленные по теории Нееля из катионного распределения (см. табл. 11) значительно отличаются друг от

друга. На это обстоятельство указывал Гортер [170], который объясняет это различие тем, что Неель пренебрегает взаимодействием $B-B$ (или $A-A$) по сравнению с $A-B$. Если согласно Яфету и Киттелю принять во внимание $B-B$ (или $A-A$)-взаимодействия, то магнитные

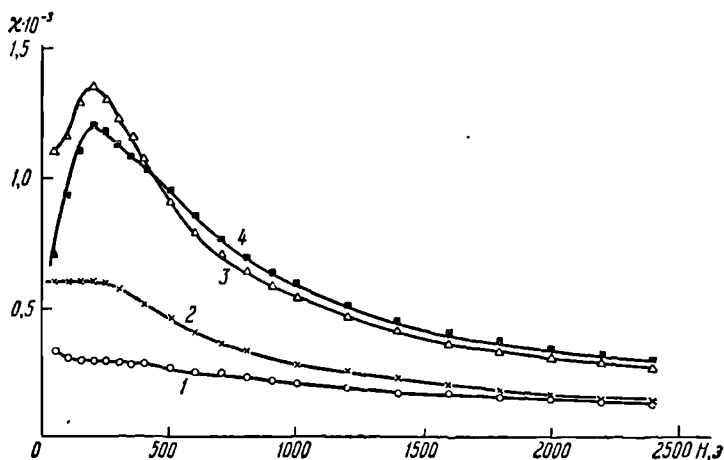


Рис. 106. Зависимость восприимчивости от поля в точке компенсации для феррита $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Cr}_2\text{O}_3$.

1 — исходное состояние; 2 — закалка с 1000°C на воздухе; 3 — отжиг 5 час. при 500°C ; 4 — отжиг 24 час. при 500°C .

моменты в подрешетках (в основном состоянии при 0°K) будут устанавливаться под углом друг к другу, что приведет к уменьшению σ_0 для этих ферритов.

Представляет интерес сравнить характер кривых намагниченности в окрестности температур θ_K и θ . Рассмотрим вначале характер намагничивания в окрестности точки Кюри θ . Поведение ферритов, обладающих точкой компенсации, по сравнению с ферритами, не имеющими их, отличается малым парапроцессом в точке Кюри. Как отмечалось в предыдущем параграфе, сравнение величин парапроцесса для различных материалов можно производить по наклону кривой $\sigma_\theta (H^{1/2})$ в самой точке Кюри (по значениям K). Измерения показали, что коэффициент при K для первых ферритов гораздо

меньше по величине, чем для вторых. Это находится в соответствии со значением их атомных магнитных моментов.

На рис. 105 даны кривые намагниченности для феррита $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Sr}_2\text{O}_3$, снятые при температуре компенсации $\theta_k = 44^\circ\text{C}$, несколько ниже и выше температуры θ_k , а также для сравнения вблизи точки Кюри (217°C). Видно, что кривые, соответствующие области θ_k , резко отличаются от кривых, соответствующих области θ . Кривые в области θ_k носят ярко выраженный «ферромагнитный» характер (см. начальные участки кривых).

На рис. 106 даны кривые зависимости восприимчивости от поля (в точке θ_k эти кривые имеют характер, общий с характером кривых Столетова).

Все указанные факты говорят о том, что точка θ_k не является точкой магнитного превращения в обычном понимании этого слова.

§ 4. Ферриты-гранаты

Явление компенсации магнитных моментов подрешеток при определенных температурах особенно характерно для ферритов со структурой граната. Так как в литературе еще очень мало описаны свойства подобного типа ферритмагнетиков, мы, прежде всего, приведем некоторые общие сведения об этих материалах.

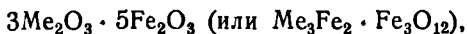
Интерес, проявляемый к новому классу магнитных материалов — ферритов-гранатов, связан с тем, что они обнаруживают свойства, которые могут быть использованы в технике сверхвысоких частот [175]. Главным преимуществом ферритов со структурой гранатов по сравнению с ферритами со шпинельной структурой является чрезвычайно узкая линия ферромагнитного резонансного поглощения. Кристаллы некоторых ферритов-гранатов дают линию поглощения в несколько десятых эрстеда [176], тогда как кристаллы ферритов-шпинелей дают ширину резонансной линии в несколько десятков эрстед.

Помимо практической стороны, изучение ферритов-гранатов представляет большой интерес для теории магнетизма и кристаллохимии, поскольку по своей структуре ферриты-гранаты полностью отличаются от хорошо изученных ферритов-шпинелей. Знание особенностей их ферромагнитных

свойств дает дополнительные сведения о природе самопроизвольной намагниченности и связи ее со структурой вещества.

Свойства ферритов-гранатов были изучены в 1956 г. Берто и Форра [177], Потене [178] и, независимо от них, в 1957 г. Геллер и Гиллео [179].

Ферриты-гранаты имеют следующий состав:

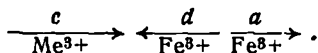


где Me — условное обозначение редкоземельного элемента (или иттрия).

Приготовление подобного рода соединений проводится по обычной керамической технологии из окисей железа и редкоземельных элементов. Кристаллы выращиваются из расплава медленным охлаждением от 1325 до $\sim 900^\circ\text{C}$, растворителем является окись свинца [180]. Иногда вместо ферритов-гранатов частично или полностью возникают ферриты со структурой перовскита ($\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), которые являются антиферромагнетиками со слабым «паразитным» ферромагнетизмом, а также немагнитные окислы редкоземельных элементов. Это приводит к «гетерогенной» структуре образцов, в результате чего магнитные свойства образцов резко искажаются. Кристаллическая решетка феррита-граната — кубическая; она содержит очень большое количество ионов, находящихся в различных кристаллографических положениях. Ввиду сложности расположения анионов и катионов такую решетку трудно изобразить. Катионы Fe^{3+} и Me^{3+} занимают пустоты между ионами кислорода, при этом могут быть 4-кратные места — $24d$ (тетраэдрические пустоты), 6-кратные — $16a$ (октаэдрические пустоты) и 8-кратные — $24c$. В местах d и a располагаются ионы Fe^{3+} , а в c — ионы Me^{3+} .

Для объяснения магнитных свойств ферритов-гранатов Неель [181] предложил рассматривать кристаллическую решетку этих веществ как состоящую из трех подрешеток (в отличие от шпинелей, в которых обычно рассматриваются две подрешетки, при этом в них октаэдрических мест больше, чем тетраэдрических). В двух из них (a и d) расположены ионы Fe^{3+} , причем тетраэдрических мест больше, чем октаэдрических. В третьей подрешетке (c) расположены ионы Me^{3+} . Согласно Неелю, между первыми двумя подрешетками (a и d) имеет место сильное отрицательное взаимодействие, благодаря которому возникает результи-

рующая намагниченность (за счет излишков тетраэдрических магнитных моментов). Ионы Me^{3+} намагничиваются слабым полем подрешеток d и a ; намагниченность в подрешетке c направлена противоположно намагниченности в подрешетке d . Расположение намагниченностей подрешеток можно изобразить схематически следующим образом (длина стрелки изображает относительные величины магнитных моментов подрешеток):



Эта схема дает возможность вычислять магнитные моменты ферритов-гранатов при $0^\circ K$. Так, для случая граната гадолиния $3Gd_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ имеем (принимая во внимание, что $Me_c = 7\mu_B$ и $M_d = Me_a = 5\mu_B$):

$$6Me_c - (6Me_d - 4Me_a) = \\ = 6 \times 7\mu_B - (6 \times 5\mu_B - 4 \times 5\mu_B) = 32\mu_B$$

(опыт дает $30\mu_B$). В случае граната иттрия — $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ поскольку Y немагнитен, имеем:

$$6Me_d - 4Me_a = 10\mu_B,$$

что также согласуется с опытом. Таким образом, анализ величин магнитных моментов в ферритах-гранатах подтверждает гипотезу «трех подрешеток» Нееля. В последнее время эта гипотеза была подтверждена опытами по дифракции нейтронов [182].

В случае ферритов-гранатов мы встречаемся с некомпенсированным антиферромагнетизмом, возникающим за счет неэквивалентности трех магнитных подрешеток.

В литературе в последнее время [183] появляется довольно много работ по замещению в стехиометрическом феррите-гранате $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ ионов железа другими ионами. Такие работы преследуют две цели: изыскание ферритов-гранатов с новыми магнитными свойствами и выявление роли подрешеток в ферримагнетизме (что осуществляется изменением числа ионов железа, введением в подрешетки немагнитных или других магнитных ионов).

Если в подрешетки вводятся ионы с различной электронной конфигурацией и атомным радиусом, то эти ионы будут иметь предпочтение к 4-, 6- или 8-кратным местам, и, следо-

вательно, тем самым можно изменить расположение атомов в структуре граната и изучить их роль в процессе намагничивания. Были произведены опыты по замещению железа в гранате иттрия ионами: Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} . Введение ионов Al^{3+} и Ga^{3+} уменьшает магнитный момент феррита иттрия. Это объясняется тем, что ионы Al^{3+} и Ga^{3+} помещаются в тетраэдрических местах (в подрешетке d), в результате чего и уменьшается результирующий магнитный момент. Ионы Al^{3+} и Ga^{3+} обладают меньшими ионными радиусами, чем ион Fe^{3+} , поэтому эти ионы стремятся занять тетраэдрические положения. Ионы Sc^{3+} и In^{3+} с большими радиусами, чем ион Fe^{3+} , предпочтительно занимают октаэдрические положения, поэтому магнитный момент феррита растет. Ион Cr^{3+} , хотя и обладает меньшим, чем ион Fe^{3+} , радиусом, может занимать тем не менее октаэдрические положения, возможно, в силу присущей ему специфической электронной конфигурации. Это приводит к сложному поведению магнитного момента в указанном феррите.

Таким образом, момент феррита-граната иттрия можно увеличить, если ион железа заместить каким-либо немагнитным ионом в подрешетке a , и уменьшить, если ион железа заместить немагнитным ионом в подрешетке d .

Следует отметить, что во всех случаях замещения иона железа другим ионом величина температуры Кюри феррита-граната иттрия уменьшается. Это является следствием того, что число магнитных взаимодействий $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$, приходящихся на один магнитный ион, в феррите-гранате уменьшается.

О магнитных свойствах ферритов-гранатов имеются следующие данные [178]. Изучена температурная зависимость самопроизвольной намагниченности в интервале от 2,2 до 750° К пондеромоторным методом для ферритов-гранатов $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, (где через Me обозначаем Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sm, Eu и Y).

У большинства ферритов зависимость намагниченности от поля подчиняется следующему соотношению:

$$\sigma_H = \sigma_s + \chi H,$$

где χ — восприимчивость в сильных полях, не зависящая от поля. Самопроизвольная намагниченность σ_s определялась

экстраполяцией прямолинейной части кривой в сильных полях к нулевому полю.

На рис. 107 приведена кривая температурной зависимости самопроизвольной намагниченности для феррита-граната гадолиния. Этот феррит имеет точку компенсации $\theta_k = 290^\circ \text{K}$ (точка Кюри $\theta = 564^\circ \text{K}$). На полученной в ранних работах Потене кривой $\sigma_s(T)$ для феррита гадолиния было две точки

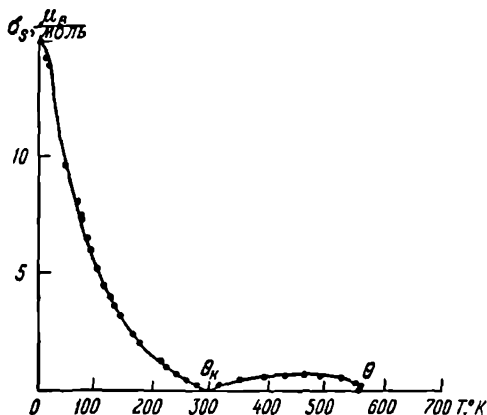


Рис. 107. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности для феррита-граната гадолиния.

компенсации; объясняется это, по-видимому, тем, что исследованный феррит представлял собой смесь: $3\text{Cd}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Cd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Исследования других редкоземельных ферритов типа граната показали, что для большинства из них (за исключением ферритов-гранатов редкоземельных элементов Y, Lu, Sm, Eu) кривые зависимости $\sigma_s(T)$ имеют точки компенсации (рис. 108). В табл. 12 даны значения температуры компенсации θ_k , точки Кюри θ и средних магнитных моментов σ_0 (в $\mu_B/\text{моль}$) для некоторых редкоземельных ферритов-гранатов.

Интересно, что все ферриты-гранаты, характеристики которых даны в табл. 12, имеют примерно одинаковую температуру Кюри, в то время как температуры компенсации и средние магнитные моменты при 0°K меняются в сравни-

тельно широких пределах. Незначительная разница в значениях точек Кюри объясняется тем, что участие ионов Me^{3+} в явлении ферромагнетизма мало; взаимодействие подрешетки c с подрешетками d и a незначительно, поэтому здесь

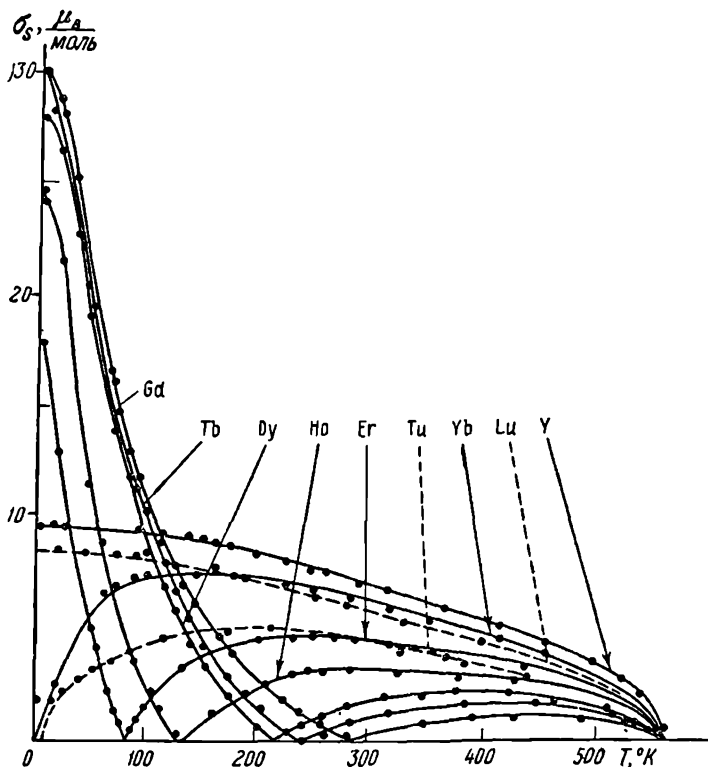


Рис. 108. Кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности для ферритов-гранатов редкоземельных элементов.

значение точки Кюри в основном определяется величиной взаимодействия между ионами железа (число которых во всех ферритах-гранатах остается примерно одинаковым).

А. В. Педько и автором был обнаружен аномальный рост H_c (рис. 109) в окрестности точки θ_k (и θ) в феррите-

Таблица 12

Температуры компенсации θ_k , точки Кюри θ
и средние магнитные моменты σ_0 (в $\mu_B/\text{моль}$)
некоторых редкоземельных ферритов-гранатов

| Характеристика | Me | | | | | | |
|----------------|------|------|------|------|-----------------------|-------------|-----|
| | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| θ_k °K | 246 | 220 | 136 | 84 | $4 < \theta_k < 20,4$ | — | — |
| θ °K | 568 | 560 | 567 | 556 | 549 | 548 | 549 |
| σ_0 | 28,3 | 29,6 | 24,7 | 18,7 | 2,0 | $0 \pm 0,3$ | 8,3 |

гранате гадолиния. Причина появления этой аномалии, вероятно, та же, что и в феррите-хромите лития.

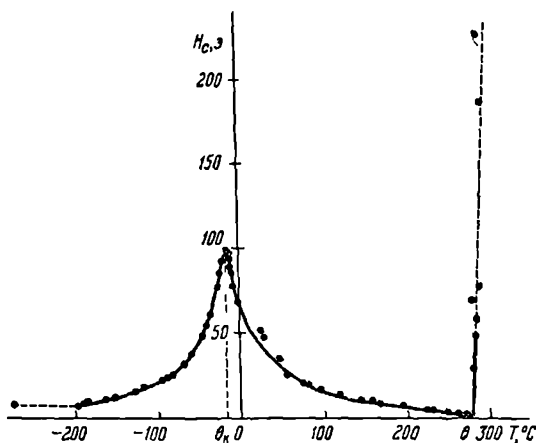


Рис. 109. Аномальный температурный ход кривой коэрцитивной силы вблизи точки компенсации θ_k и точки Кюри θ в феррите-гранате:
 $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{Fe}_2\text{O}_3, 0,2\text{Y}_2\text{O}_3$.

Резюмируя сказанное о магнитных свойствах ферритов-гранатов, следует указать, что пока мы располагаем скудными данными о магнитных свойствах (в частности, о характеристиках магнитных превращений) этих материалов. До сих пор мало известно о температурной зависимости

гистерезисных, магнитострикционных, электрических и других характеристик ферритов-гранатов. Сведения об этих свойствах необходимы для понимания природы самопроизвольной намагниченности ферритов-гранатов.

§ 5. Изучение магнитных превращений в пирротине

В последнее время проявляется большой интерес к исследованию магнитных, электрических и других свойств соединений переходных элементов с серой, теллуром и селеном [184, 185, 186, 155]. Это объясняется тем, что многие из указанных соединений принадлежат к группе веществ, в которых при определенных условиях возникает антиферромагнетизм или ферримагнетизм (ферримагнетизм возникает в веществах, состав которых отличается от стехиометрического).

Наиболее подробные данные о магнитных свойствах имеются для сульфидов железа.

Сульфид железа имеет решетку типа Ni—As. Катионы располагаются в гексагональных слоях, перпендикулярных к оси *C*. Поэтому решетка может быть подразделена на две подрешетки, А и В, образованные четными и нечетными слоями. Между катионами, лежащими в смежных слоях, устанавливается антиферромагнитное взаимодействие. В FeS стехиометрического состава подрешетки эквивалентны, вследствие чего это соединение является антиферромагнитным. В соединении FeS железо двухвалентно (Fe^{2+}), ионы серы также двухвалентны (S^{2-}). При добавлении к FeS избытка серы ($FeS_{1+\delta}$ или $Fe_{1-\delta}S$) образуется твердый раствор вычитания, т. е. не все металлические места остаются заполненными; появляются вакансии в количестве δ . Кроме того, при избытке серы неизбежно должны появляться ионы Fe^{3+} (по правилу сохранения валентности). Действительно, если записать формулу сульфида железа (имеющего избыток серы) в виде $(Fe_{1-\delta} \square_{\delta})S$, где знак \square обозначает вакансии, то видно, что $1-\delta$ ионов Fe^{2+} не смогут скомпенсировать заряд ионов S^{2-} . Следовательно, для компенсации валентности должно возникать какое-то количество ионов Fe^{3+} , при этом число Fe^{2+} уменьшится. Расчет показывает, что формулу сульфида железа с избытком серы с учетом валентности ионов железа можно записать в виде $(Fe_{1-3\delta}^{2+}Fe_{2\delta}^{3+} \square_{\delta})S$.

Таким образом, в общем случае решетка сульфида железа очень сложная, в ней имеются вакансии катионных мест, по которым размещаются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . В зависимости от того, как ионы распределяются по местам A и B в подрешетках, возникает антиферромагнетизм или нескомпенсированный антиферромагнетизм. Так как с температурой ионы

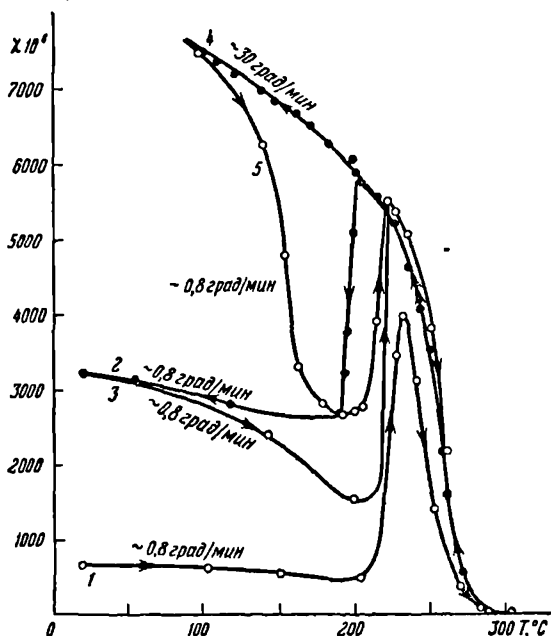


Рис. 110. Зависимость восприимчивости пирротина от температуры в интервале 20—300°С ($H = 1340$ э).

Стрелками показано направление изменения температуры, цифрами 1—5 — последовательность нагревов и охлаждений. На кривых также указана скорость изменения температуры.

будут перемещаться по вакансиям, или вакансии будут перемещаться, то можно ожидать очень сложной температурной зависимости магнитных свойств в сульфиде железа.

На рис. 110 дана зависимость $\chi(T)$ для $FeS_{1,11}$ (природный пирротин) по данным [186]. Аналогичный ход кривых был получен в работе [155] для синтетического сульфида

железа (по составу близкого к пирротину). Начиная с комнатной температуры и до 200°C восприимчивость несколько падает, а примерно при 220°C резко возрастает, обнаруживая так называемый λ -пик. При дальнейшем повышении температуры намагниченность падает по обычной кривой (кривая Вейсса) до точки Кюри. До 200°C у пирротина проявляется температурный гистерезис магнитных свойств; ход кривой восприимчивость — температура и величина λ -пика зависят от скорости нагрева и охлаждения. Из рис. 110 (кривая 4) видно, что при очень быстром охлаждении λ -пик отсутствует и кривая, начиная от комнатной температуры и до точки Кюри, носит обычный «вейссовский» характер. Причиной гистерезиса является перераспределение вакансий, возникающее в решетке пирротина ниже температуры 220°C . Это перераспределение носит диффузионный характер.

Убедительным доказательством диффузионного характера перераспределения служат кривые, приведенные на рис. 111. Поскольку существует конечное время релаксации, необходимое для изменения в расположении вакансий при переходе от одного распределения к другому, то в случае ускоренного охлаждения новое распределение полностью не успевает завершиться, и старое распределение остается частично «замороженным». Этим и объясняется отсутствие λ -пика при быстром охлаждении (см. рис. 110, кривая 4). Образование нового распределения было настолько незначительно, что вещество практически состояло целиком из «замороженного» старого распределения. При последующем, более медленном, нагревании (см. рис. 110, кривая 5), процесс диффузии проходит более свободно и ускоряется переход «замороженного» старого распределения в новое.

Исследованию пирротина выше точки Кюри посвящена работа Бенуа [187], который обнаружил резкое падение магнитной восприимчивости пирротина при 570°C . Неель [188] и другие авторы [189] предложили гипотезу, согласно которой при этой температуре исчезает упорядоченная структура вакансий. Однако последующие измерения показали, что резкое изменение восприимчивости при 570°C , по-видимому, связано с побочным явлением [186, 155].

При измерениях температурной зависимости магнитных свойств пирротина на воздухе пирротин окисляется, что сказывается на его магнитном поведении. При первоначальном

нагреве выше 300°C (рис. 112) восприимчивость в ряде случаев повышается, затем падает при 570°C . После выдержки около 600°C кривая процесса охлаждения идет выше кривой предшествующего нагрева, обнаруживая типичную для

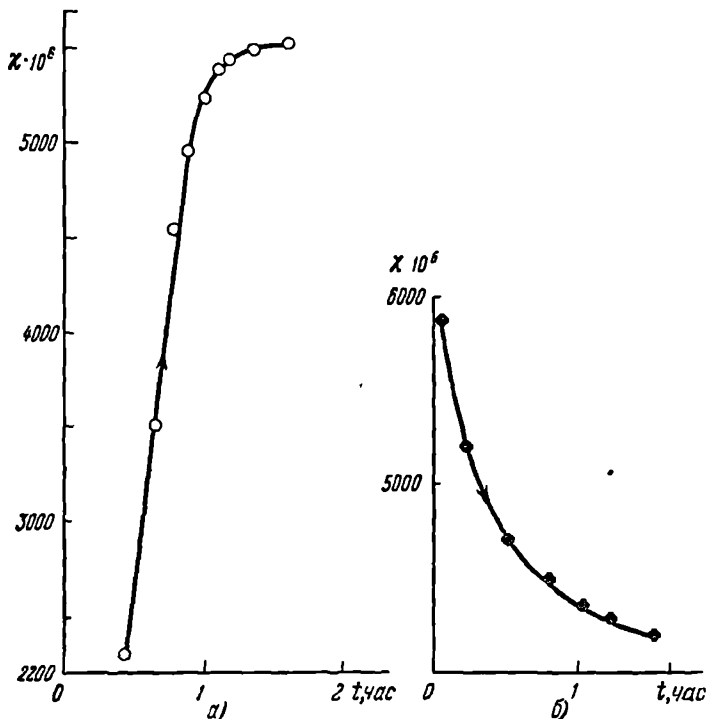


Рис. 111. Зависимость восприимчивости пирротина от времени при изотермической выдержке в поле 1340 э.

а — выдержка при 221°C в процессе нагрева; *б* — выдержка при 280°C в процессе охлаждения.

кривой двухфазного состояния форму с двумя точками Кюри. Создается впечатление, что пирротин при повышенных температурах насыщается кислородом и образует вторую ферромагнитную фазу с точкой Кюри 570°C . Такой фазой может быть Fe_3O_4 , т. е. магнетитовая фаза, которой соответствует примерно такая же точка Кюри. Маскирующее влияние

магнетитоподобной фазы было обнаружено у FeTe, принадлежащего к той же группе соединений, что и FeS.

Для проверки этого предположения было проведено исследование поведения кривых $\chi_2(T)$ в интервале температур

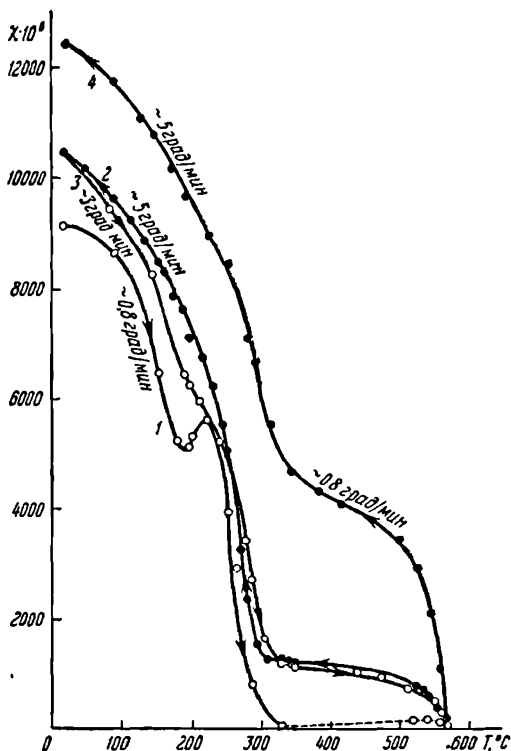


Рис. 112. Зависимость восприимчивости пирротина от температуры при нагревании на воздухе ($H = 1340$ э).

Стрелками показано направление изменения температуры, цифрами 1-5 — последовательность нагревов и охлаждений. На кривых указана также скорость изменения температуры.

20—600° С образцов, нагреваемых и охлаждаемых в ампуле без доступа воздуха. В этом случае кривые, соответствующие последовательным нагревам и охлаждениям, не имеют характерной точки при 570° С.

Сделано несколько попыток объяснить температурную зависимость намагниченности в пирротине [188, 189]. Обычно при этом рассматривают четыре температурные точки: θ_N , θ_V , θ_c и θ_n . Полагают, что при охлаждении пирротина при температуре θ_N , равной $330\text{--}340^\circ\text{C}$, происходит антиферромагнитное превращение, т. е. ниже точки θ_N в веществе имеет место антиферромагнитное упорядочение спинов. При дальнейшем охлаждении, при температуре, приблизительно равной $\theta_V \approx 320^\circ\text{C}$, начинают упорядочиваться вакансии. При определенной степени упорядочения вещество переходит из антиферромагнитного состояния в состояние нескомпенсированного антиферромагнетизма с точкой Кюри $\theta_c \approx 300^\circ\text{C}$. Однако при температуре $\theta_n \approx 220^\circ\text{C}$ порядок в расположении вакансий начинает нарушаться, и нескомпенсированный антиферромагнетизм резко уменьшается.

Остается неясным, почему в точке θ_n происходит разупорядочение вакансий. Лотгеринг [155] высказал предположение, что процессы упорядочения спинов и упорядочения вакансий не могут проходить независимо друг от друга. Третье наличие связи между ними, по его мнению, возможно, хотя бы потому, что как при процессе упорядочения спинов, так и при процессе упорядочения вакансий происходит изменение параметра решетки, которое должно приводить к изменениям как в обменном взаимодействии, так и к структурным изменениям вещества. Справедливость этого объяснения должна быть подтверждена измерениями температурной зависимости теплоемкости и теплового расширения пирротина, на основании которых можно было бы судить о величинах энергии упорядочения спинов и вакансий и степени их влияния друг на друга в точках θ_N , θ_V , θ_c и θ_n .

В работе [190] было предпринято изучение температурной зависимости теплового расширения, магнитострикции и намагниченности пирротина. На рис. 113 приведены кривые температурной зависимости указанных свойств ($H = 1000$ э). Стрелками указаны процессы нагрев — охлаждение. Для всех кривых температурный масштаб один и тот же, поэтому легко сравнить положение точек θ_n , θ_c , θ_V и θ_N .

Кривая магнитострикции примерно воспроизводит ход кривой $\sigma(T)$; величина магнитострикции мала, возникновение магнитострикции, по-видимому, связано в основном с влиянием процессов технического намагничивания. В области

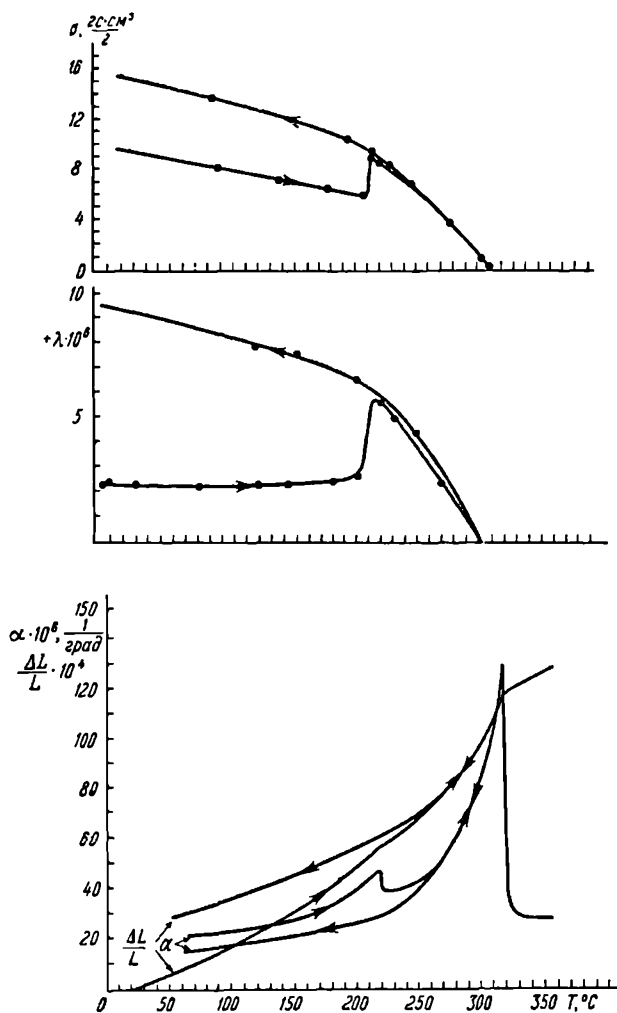


Рис. 113. Зависимость намагниченности, магнитострикции и коэффициента теплового расширения от температуры для пирротина.

точки Кюри на кривой не наблюдается характерного максимума (или минимума), соответствующего объемной магнитострикции парапроцесса. Отсюда следует, что и аномалия теплового расширения (обусловленная самопроизвольной намагниченностью) в точке Кюри должна быть мала. Наблюдающийся острый пик коэффициента теплового расширения, по-видимому, целиком соответствует разупорядочению вакансий в точке θ_V ; небольшой пик при $\sim 220^\circ \text{C}$ соответствует началу упорядочения вакансий в точке θ_N .

Следует отметить, что на кривой $\alpha(t)$ не было обнаружено пика, соответствующего точке θ_N ($\sim 360^\circ \text{C}$), хотя известно, что в антиферромагнетиках аномалия теплового расширения может достигать большой величины.

Из всего этого можно сделать вывод, что энергия разупорядочения вакансий гораздо больше по величине, чем энергия разупорядочения спинов. Поэтому в пирротине может существовать только одностороннее влияние: влияние энергии разупорядочения вакансий на магнитное состояние пирротина (а не наоборот).

§ 6. Роль магнитной анизотропии в ферритах в окрестности точки Кюри

В гл. IV мы отмечали, что в антиферромагнетиках вблизи точки антиферромагнитного превращения большую роль могут играть магнитно-анизотропные силы. Поскольку ферриты являются нескомпенсированными антиферромагнетиками, представляет интерес оценить роль магнитной анизотропии в ферритах вблизи точки Кюри. Данные по температурной зависимости констант магнитной анизотропии ферритов в литературе весьма немногочисленны.

На рис. 114 приведены кривые температурной зависимости констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 , полученные из измерений ферромагнитного резонанса [191] на монокристалле $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Видно, что K_1 и K_2 вдали от точки Кюри имеют разные знаки. Однако непосредственно вблизи точки Кюри знак обеих констант одинаков и величина их становится очень малой.

Окамура с сотрудниками [192] методом ферромагнитного резонанса определил температурную зависимость константы K_1 в монокристалле феррита-кобальта. Для этого феррита K_1 при

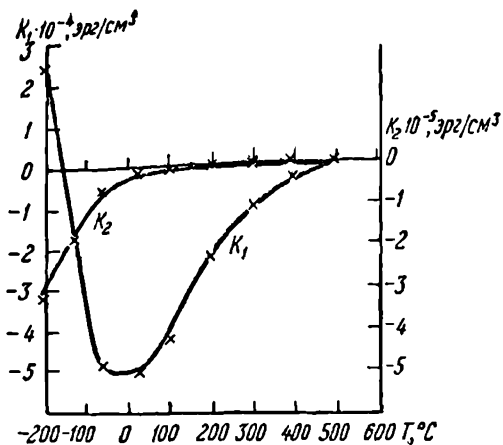


Рис. 114. Температурная зависимость констант анизотропии K_1 и K_2 для кристалла феррита $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

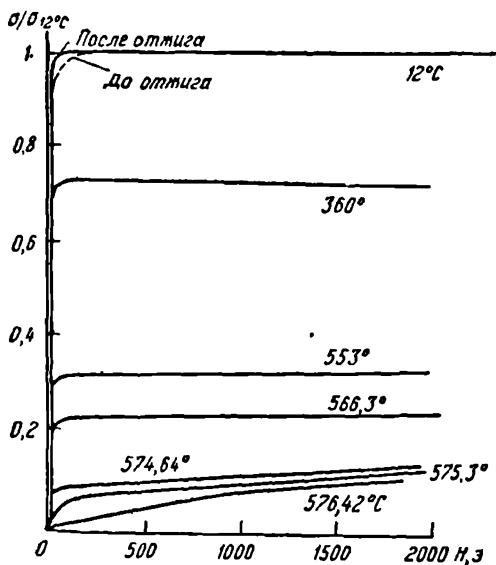


Рис. 115. Изотермы намагниченности в кристалле синтетического магнетита в направлении $[111]$.

увеличении температуры непрерывно уменьшается вплоть до точки Кюри. Аналогичный результат недавно был получен Диллоном [176] для кристалла феррита-граната иттрия. Опыты Смита [72] по измерению температурной зависимости кривых намагниченности в кристалле синтетического магнетита $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ показали, что вблизи точки Кюри по всем осям кристалла изотермы намагниченности одинаковы с почти полным «затуханием» процессов смещения и вращения. Наблюдаемая кривизна изотерм намагниченности вблизи точки Кюри почти полностью обусловлена парапроцессом (рис. 115). Иными словами, в магнетите в точке ферромагнитного превращения энергия магнитной анизотропии не играет существенной роли.

Из сказанного следует, что поведение ферритов в отношении температурного хода магнитной анизотропии вблизи точки Кюри, по-видимому, ничем не отличается от поведения металлических ферромагнетиков.

§ 7. Температурная зависимость ферромагнитного резонанса в ферритах

Результаты измерений резонанса в феррите $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [191] как в монокристаллическом, так и поликристаллическом состояниях показали, что ширина резонансной линии поглощения с повышением температуры вплоть до точки Кюри уменьшается; это находится в соответствии с температурным ходом констант анизотропии K_1 и K_2 в этих ферритах. С повышением температуры g -фактор практически остается неизменным (измерения проводились в сантиметровом диапазоне).

В работе [193] измерялась температурная зависимость ширины линий поглощения¹⁾ в кристалле феррита $0,75 \text{NiO} \cdot 0,25 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ на частоте $24\,000 \text{ Мгц}$ в направлении [111]. Оказалось, что ширина линий поглощения с повышением температуры растет (рис. 116). Увеличение ширины линии с температурой авторы приписывают потерям на вихревые токи, так как удельное сопротивление в этом феррите с повышением температуры сильно падает. То, что ширина линий в районе температуры $150\text{—}200^\circ \text{ К}$ (рис. 116) растет медленнее, связывается со временем релаксации в установлении

¹⁾ В литературе иногда применяют термин «полуширина линии».

ближнего порядка в размещении двухвалентных и трехвалентных ионов железа (электронное упорядочение, см. подробнее в § 9 настоящей главы). Существование такого превращения в изучаемых ферритах подтверждается данными измерений упругих констант.

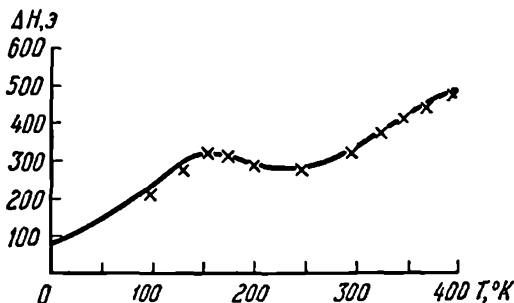


Рис. 116. Зависимость ширины резонансной линии поглощения от температуры в кристалле $0,75\text{NiO} \cdot 0,25\text{FeO} \cdot \text{F}_2\text{O}_8$ в направлении [111].

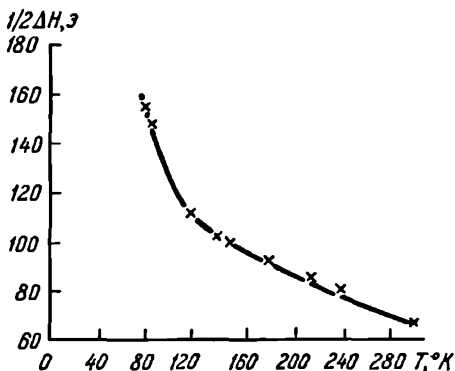


Рис. 117. Температурная зависимость полуширины резонансной линии в кристалле $0,98\text{Mn} \cdot 1,86\text{FeO}_4$.

В работе [194] изучался ферромагнитный резонанс в кристалле $0,98\text{Mn} \cdot 1,86\text{FeO}_4$ в интервале температур от 80 до 300° K. На рис. 117 даны результаты измерений зависи-

мости полуширины линии от температуры. Видно, что ширина линии для этого феррита с температурой уменьшается. Аналогичный результат был получен для ферритов $Mn-Zn$ [195] на частотах 24 000, 9100, 5600, 2800 $Mгц$.

В феррите, имевшем низкое электросопротивление (что объясняется присутствием двухвалентных ионов Fe или трех- и четырехвалентных ионов Mn) ширина резонансной линии

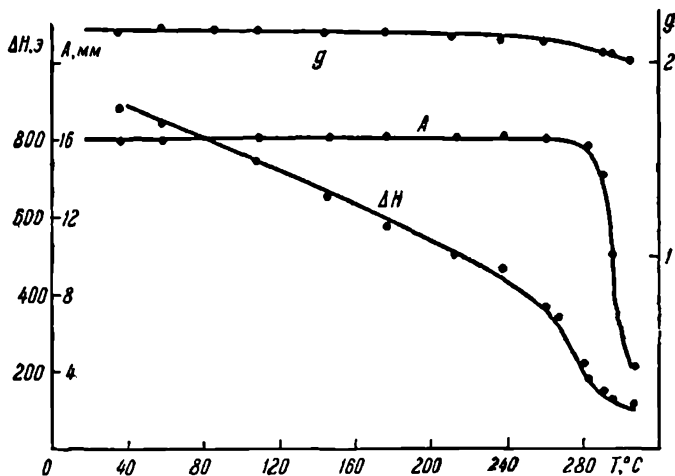


Рис. 118. Температурная зависимость ширины резонансной линии поглощения ΔH , фактора g и амплитуды резонансного максимума A в поликристаллическом феррите-гранате иттрия $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$.

с температурой, наоборот, возрастала, что находится в соответствии с работами [193, 196].

Большой интерес представляет изучение ферромагнитного резонанса в новых ферромагнетиках — гранатах редкоземельных ферритов и иттрия.

Диллоном [176] были проведены измерения температурной зависимости ширины резонансной линии на монокристалле граната иттрия на частоте 9300 $Mгц$ в интервале температур от 285 до 540° K. При комнатной температуре вдоль направления [100] наблюдалась очень узкая линия, приблизительно равная $\Delta H = 13$ э. При повышении температуры

ширина линии уменьшалась и при 540° К доходила до 8 э. Наличие такой узкой резонансной линии открывает большие возможности микроволнового применения ферритов-гранатов. Применение ферритов-гранатов имеет важное значение при конструировании высокочастотных усилителей, чувствительных к сигналу и не шумящих во всем диапазоне частот. Поэтому естественно, что в литературе стало появляться все больше работ по резонансным свойствам ферритов-гранатов.

Одновременно с изучением резонансных и магнитных свойств на монокристаллических образцах проводилось изучение этих свойств на поликристаллах. Как было устано-

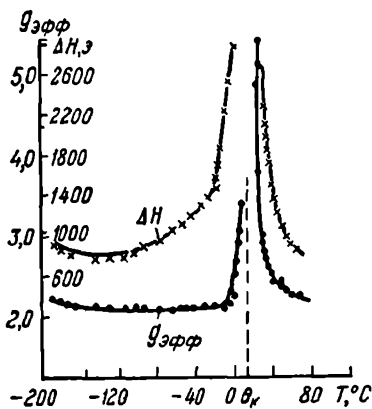


Рис. 119. Температурная зависимость ширины резонансной линии поглощения ΔH и $g_{эфф}$ в поликристаллическом феррите-гранате гадолиния ($\nu = 9479$ Мгц).

влено, поликристаллические ферриты-гранаты, обладающие плотностью меньше 4,9 (рентгеновская плотность), имеют достаточно широкие резонансные линии, превышающие 200 э.

На рис. 118 приведены кривые температурной зависимости ширины линии поглощения ΔH , g -фактора и величины резонансного максимума A для поликристаллического образца $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, по данным измерений Л. А. Малевской. При комнатной температуре ΔH составляет ~ 850 э (плотность ~ 3), по мере роста температуры ΔH быстро уменьшается.

Величина A начинает изменяться только вблизи точки Кюри; g -фактор при приближении к точке Кюри также несколько уменьшается.

В работе [197] измерялась зависимость ферромагнитного резонанса от температуры в поликристаллическом феррите-гранате гадолиния (точка компенсации при 13° С) в интервале температур от 192 до 72° С (рис. 119). Вблизи точки компенсации наблюдался максимум ширины линии и g -фа-

ктора, выше этой точки ширина линии и g -фактор с возрастанием температуры снова уменьшаются.

Возрастание g -фактора при приближении к точке компенсации наблюдалось и в других работах. В феррите-хромите лития было, например, найдено $g_{\text{эфф}} \approx 7$ [198], а в феррите гадолиния $g_{\text{эфф}} \approx 11$ [199].

Полного объяснения этому явлению еще не найдено, однако ясно, что увеличение g -фактора сверх значения, равного двум, является кажущимся; оно не определяется влиянием орбитальных магнитных моментов на g -фактор, а связано со сложным воздействием подрешеточной структуры феррита на его резонансные свойства. Следует отметить, что температурная зависимость резонанса, а также других частотных свойств ферримагнетиков еще мало изучены (см. [200]).

§ 8. «Немагнитные» свойства ферримагнетиков в окрестности точки Кюри

До сих пор имеется мало данных о различных «немагнитных» свойствах в области точки Кюри для материалов типа ферримагнетиков (теплоемкости, теплового расширения, электропроводности, гальваномагнитных явлений и других). Между тем эти данные представляют значительный интерес, ибо, используя такие данные, можно было бы получить дополнительные сведения об особенностях магнитных превращений в ферримагнетиках. Наибольший интерес представляет изучение электрических явлений в области магнитного превращения в ферритах, которые являются электронными полупроводниками. В окрестности точки Кюри, где энергия самопроизвольной намагниченности претерпевает большие изменения, следует ожидать особенно сильного влияния ее на электронное состояние изучаемого ферромагнитного полупроводника. Тщательное изучение различных электрических явлений в области температуры Кюри, таким образом, весьма существенно с точки зрения выяснения влияния ферримагнитного и антиферромагнитных состояний на энергетический спектр электронов ферримагнитного полупроводника.

Рассмотрим характер изменений хода кривой температурной зависимости удельного электросопротивления в ферритах в окрестности точки Кюри. Температурная зависимость

удельного сопротивления вблизи точки Кюри может быть описана функцией

$$\rho = A e^{\frac{\Delta E}{kT}},$$

где ΔE — энергия активации [201, 202]. На рис. 120 по данным измерений [203] дана кривая $\rho(T)$ для поликристаллического феррита 14,5 мол. % NiO · 36 мол. % ZnO · 49,5 мол. % Fe₂O₃.

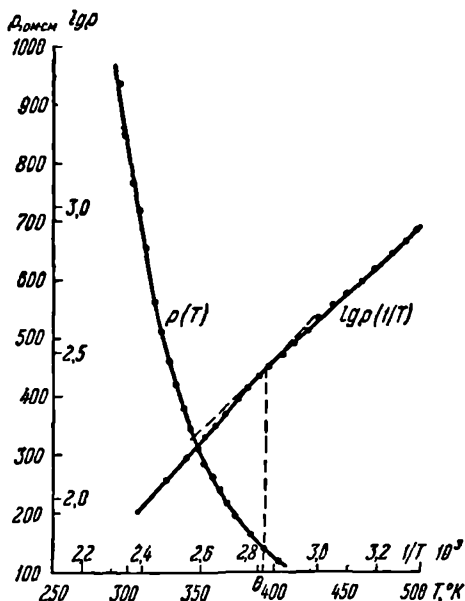


Рис. 120. Температурная зависимость электросопротивления феррита:
14,5 мол. % NiO · 36 мол. % ZnO ·
· 49,5 мол. % Fe₂O₃.

Там же дана зависимость $\lg \rho(1/T)$ для этого материала. Точке Кюри соответствует заметный излом прямой $\lg \rho(1/T)$. Похожие изломы прямых $\lg \rho(1/T)$ в точке Кюри были получены в работах [204] и [205]. Существование этих изломов обосновывается в теоретической работе Ирхина и Турова [206]. Основываясь на простейшей многоэлектронной модели, в которой магнитные и электрические свойства кристалла описываются как свойства единой системы многих взаимо-

действующих электронов, они вывели, что энергия активации и эффективная масса токовых экситонов ферромагнитных полупроводников зависят от самопроизвольной намагниченности вследствие «подмагничивающего» обменного взаимодействия внешних и внутренних электронов. Это приводит к дополнительной температурной зависимости электросопротивления, особенно резкой вблизи точки Кюри. Прямая $\lg \rho(1/T)$ при переходе через точку Кюри должна испытывать излом¹⁾. Величина излома тем больше, чем сильнее обменное взаимодействие между внешними и внутренними электронами.

Этот эффект для различных ферритов в зависимости от их структурных особенностей, а также от величины электросопротивления может иметь как большие, так и малые значения. Опыт показывает, что наибольший эффект характерен для ферритов, имеющих малое удельное сопротивление, ибо в них энергия активации ΔE сравнима с величиной энергии самопроизвольной намагниченности, «освобождающейся» в результате магнитного превращения. Согласно теории Ирхина и Турова, при переходе из парамагнитной области в ферримагнитную наклон прямой $\lg \rho(1/T)$ должен увеличиваться. Этот вывод теории подтверждается на опыте (см. рис. 120, 121).

Из теоретических соображений следует, что могут быть и такие случаи, когда при превращении из парамагнитного в ферримагнитное или антиферромагнитное состояния полупроводник переходит в некоторое «вырожденное» электронное состояние и становится в некотором отношении подобным металлу [208], а затем снова делается полупроводником. Очевидно, этим и следует объяснить сложный характер изломов (наличие «ступенек»), наблюдающихся на кривых температурной зависимости некоторых ферритов. На рис. 121 по данным работы [205], приведена зависимость $\lg \rho(1/T)$ для монокристаллического образца феррита марганца, близкого к стехиометрическому составу (50 мол. % $MnO \cdot 50$ мол. % Fe_2O_3). Видно, что в области точки Кюри наблюдается сложный излом со «ступенькой». Еще более сложные изломы, сопровождающиеся изменением

¹⁾ К этому же выводу из несколько иных представлений недавно пришел Юдин [207].

знака температурного коэффициента электросопротивления, наблюдаются в таких ферримагнетиках, как сульфид хрома [209] и манганит стронция [210].

Существование резких аномалий температурной зависимости электросопротивления при магнитном превращении в ферритах подтверждается измерениями гальваномагнитного эффекта $\frac{\Delta R}{R}$ [211]. На рис. 122 и 123 приведены кривые температурной зависимости продольного гальвано-

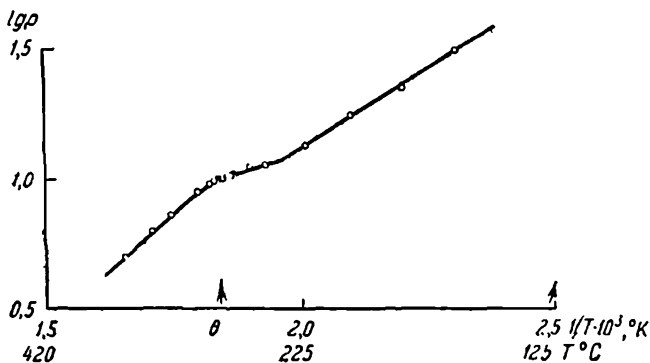


Рис. 121. Температурная зависимость электросопротивления для монокристаллического образца феррита 50% $\text{MnO} \cdot 50\% \text{Fe}_2\text{O}_3$.

магнитного эффекта, полученные в окрестности точки Кюри соответственно для поликристаллического феррита 14,5% $\text{NiO} \cdot 36\% \text{ZnO} \cdot 49,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ [203] и монокристалла марганцевого феррита [211], близкого по составу к стехиометрическому. Гальваномагнитный эффект (сопутствующий парапроцессу) сильно возрастает, обнаруживая вблизи точки Кюри резкий максимум. Это возрастание $\frac{\Delta R}{R}$ находится в соответствии с фактом существования излома на прямых $lg \rho(1/T)$. Природа обоих явлений одна и та же — влияние изменения ориентации спинов на проводимость; в первом случае ориентация вызывается внешним полем, а во втором — внутренним молекулярным полем.

Следует отметить, что величина максимума кривой $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\theta(T)$ в точке Кюри в ферритах того же порядка или

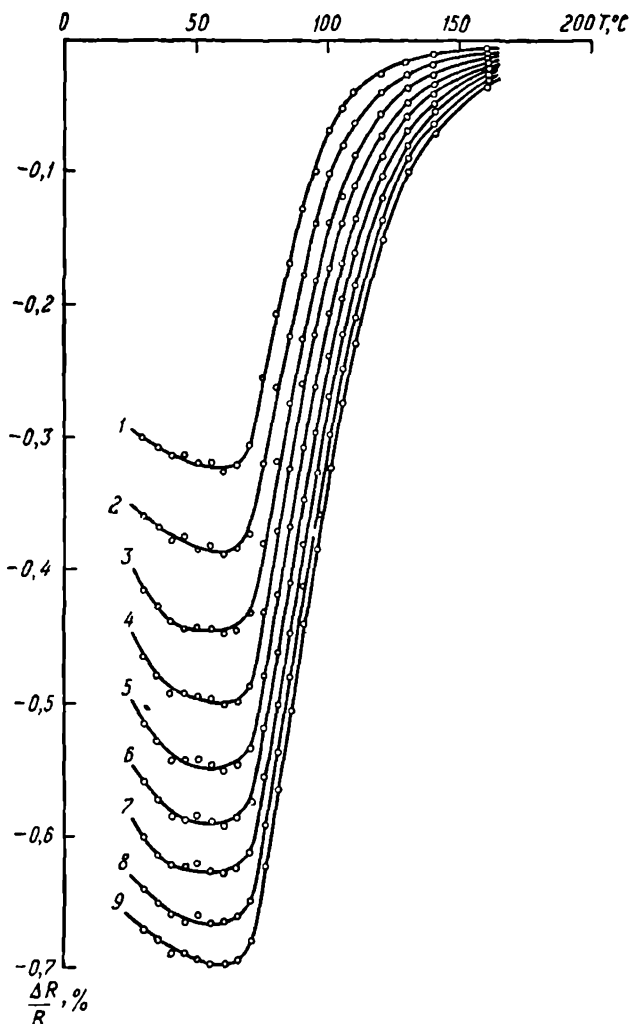


Рис. 122. Температурная зависимость гальваномагнитного эффекта в феррите $14,5\% \text{NiO} \cdot 36\% \text{ZnO} \cdot 49,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ при различных магнитных полях.

1 — $H=2000$ э; 2 — $H=2500$ э; 3 — $H=3000$ э; 4 — $H=3500$ э; 5 — $H=4000$ э;
6 — $H=4500$ э; 7 — $H=5000$ э; 8 — $H=5500$ э; 9 — $H=6000$ э.

даже больше, чем в металлических ферромагнетиках. Для монокристаллических образцов максимум гораздо более острый, чем в поликристаллических ферритах, так как в монокристаллах магнитное превращение протекает в очень узком

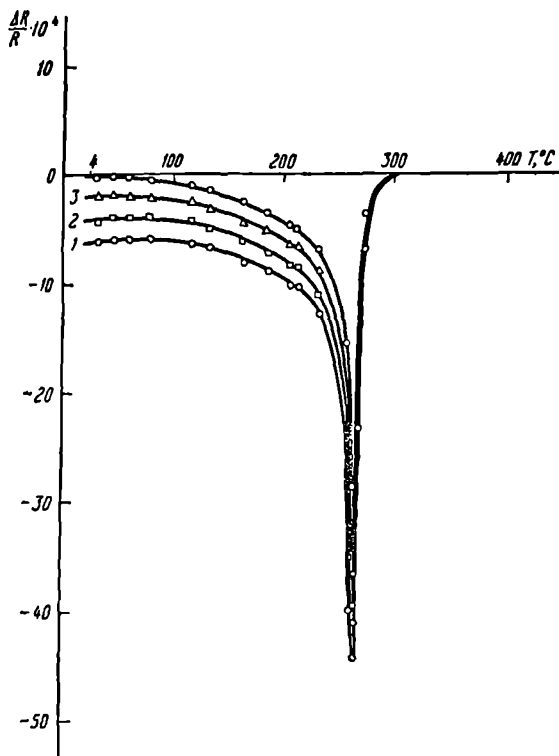


Рис. 123. Температурная зависимость гальваномагнитного эффекта в монокристалле марганцевого феррита.

1 — $H=1960$ э; 2 — $H=1700$ э; 3 — $H=1439$ э; 4 — $H=1178$ э.

температурном интервале, тогда как в поликристаллах оно всегда более или менее размыто по температурному интервалу. В остальном зависимость $\frac{\Delta R}{R}$ от H , σ и T в ферри-

тах в области магнитного превращения носит тот же характер, что и в металлических ферромагнетиках (см. гл. III, § 13). В качестве примера на рис. 124 приведены кривые $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\theta (H^{2/3})$ для никель-цинкового феррита [203]. Линейная зависимость $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\theta$ от $H^{2/3}$ и здесь хорошо выполняется.

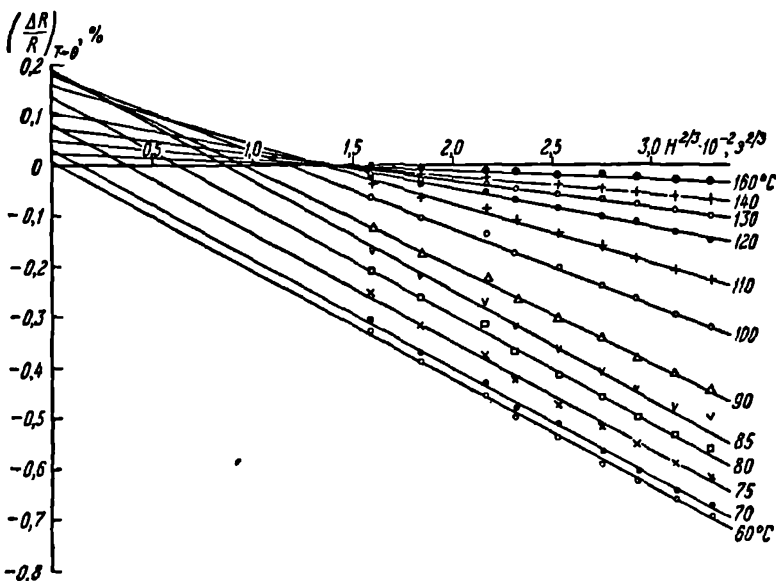


Рис. 124. Зависимость $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{T \rightarrow \theta}$ от $H^{2/3}$ для феррита
14,5% NiO · 0,36% ZnO · 49,5% Fe₂O₃.

Из других «немагнитных» аномалий в ферритах вблизи точки Кюри наблюдались аномалии теплоемкости [212], термоэлектродвижущей силы [213] и теплового расширения [214].

Анализ поведения «немагнитных» свойств ферритов затруднителен ввиду малочисленности экспериментальных данных.

§ 9. Низкотемпературные превращения в магнетите и других ферритах

В некоторых ферритах в области низких температур (обычно в интервале от нуля до температуры жидкого азота) обнаруживаются аномалии температурного хода проницаемости, электропроводности, модуля упругости и других «немагнитных» свойств. Наиболее подробно эти аномалии были изучены в феррите железа — магнетите Fe_3O_4 . На

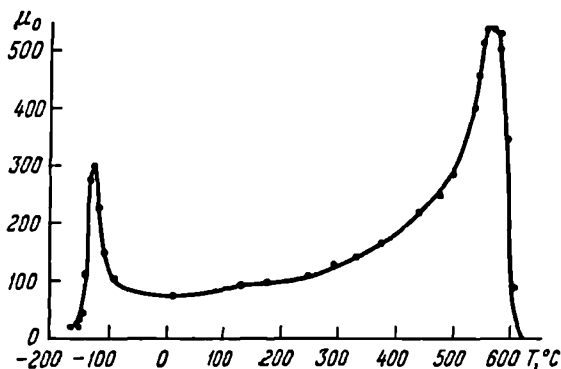


Рис. 125. Температурная зависимость начальной проницаемости μ_0 в магнетите.

рис. 125 приведены результаты измерений начальной проницаемости в функции температуры в поликристаллическом магнетите [215]. Максимум проницаемости при высоких температурах соответствует точке Кюри, максимум при низких температурах обычно лежит при температурах 111—117°K (от —162 до —156°С). На эту же область температур приходится резкое изменение электрической проводимости [216, 217] (рис. 126), теплоемкости, теплового расширения, упругих и других свойств.

На рис. 127 и 128, по данным измерений [218], показано изменение модуля растяжения и коэффициента внутреннего трения в кристалле магнетита в области температуры —160°С. Видно, что в некоторых направлениях кристалла изменения указанных характеристик имеют минимумы и

максимумы. При этом магнитное поле практически их не уничтожает, т. е. они не обусловлены механострикционными процессами.

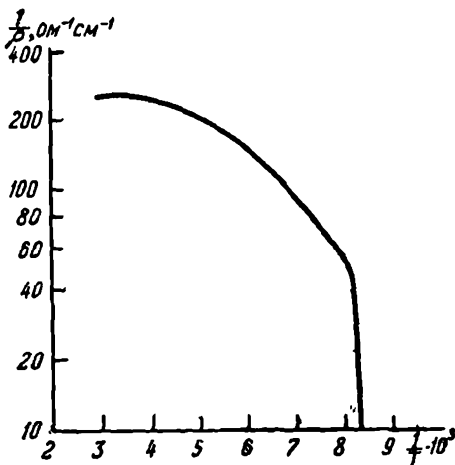


Рис. 126. Электропроводность магнетита вблизи низкотемпературного превращения.

Интересно отметить, что все перечисленные аномалии распространяются на некоторый интервал температур и происходят без термического гистерезиса при нагреве и охлаждении. Иными словами, мы имеем здесь дело как бы с фазовым переходом 2-го рода.

Следует заметить, что долгое время не удавалось обнаружить изменения конфигурации решетки магнетита при низкотемпературном фазовом переходе. В последующем тщательными рентгеновскими исследованиями [219] было показано, что ниже точки превращения шпинельная кубическая решетка переходит в орторомбическую. После этого стали более

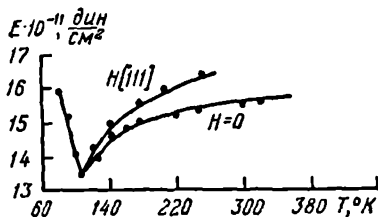


Рис. 127. Температурная зависимость модуля растяжения в кристалле магнетита в направлении [111].

понятными наблюдавшиеся ранее весьма своеобразные магнитно-анизотропные свойства магнетита в области низкотемпературного превращения. Эти свойства состоят в следующем.

Монокристалл магнетита, охлажденный в сильном магнитном поле ниже температуры превращения ($\sim -160^\circ\text{C}$), приобретает одноосную магнитную анизотропию (выше точки

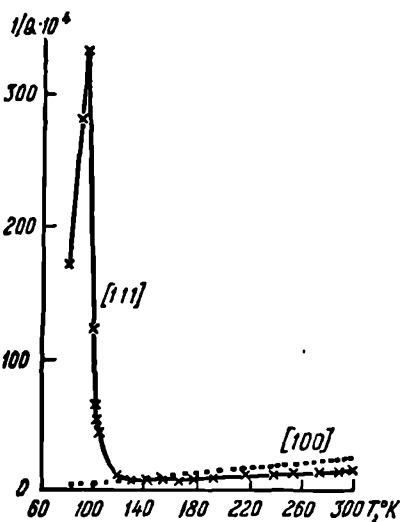


Рис. 128. Температурная зависимость коэффициента внутреннего трения в кристалле магнетита в направлениях $[111]$ и $[100]$.

превращения анизотропия — трехосная, соответствующая шпинельной кубической решетке). Ось c орторомбического кристалла совпадает с ребром исходной кубической решетки (ближайшим к направлению поля) и становится осью легкого намагничивания. Оси a и b орторомбического кристалла совпадают с диагоналями грани исходного куба; они перпендикулярны к оси c и не являются осями легкого намагничивания.

Таким образом, при охлаждении ниже точки превращения в присутствии магнитного поля ось c устанавливается в кристалле вдоль направления поля. При этом ось c может быть смещена в новое положение сильным магнитным полем.

В работе Бикфорда [220] было обнаружено влияние одностороннего давления, аналогичное влиянию поля. Им было показано, что образец кристалла магнетита в форме стержня с осью, параллельной оси $[100]$, намагничивается в области ниже точки превращения более легко, если при охлаждении через температуру превращения он сжимается вдоль оси стержня. Этот эффект не наблюдается в стержнях, вырезанных вдоль направлений $[110]$ и $[111]$.

Анизотропные свойства магнетита в области низкотемпературного превращения подробно исследованы в работах

[221, 222, 223, 224]. Качественная интерпретация характера низкотемпературного превращения в магнетите была впервые дана Вервеем с сотрудниками [225, 226].

Магнетит относится к группе ферритов, которые имеют решетку обращенной шпинели. Для этой структуры характерно, что атомы двухвалентного и трехвалентного железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) в элементарной ячейке распределены таким образом, что половина всех ионов Fe^{3+} занимает кристаллографические места одной категории (тетраэдрические места), а вторая половина ионов Fe^{3+} и все ионы Fe^{2+} занимают места другой категории (октаэдрические места).

Вервей предположил, что выше температуры перехода легко может происходить обмен электронами между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , находящимися в октаэдрических местах. Это объясняется тем, что ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} распределены по этим местам беспорядочно и положения их в энергетическом отношении почти равноценны. Далее он положил, что при температуре превращения статическое распределение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим местам сменяется упорядоченным и обмен электронами сильно тормозится. Таким образом, по Вервею, в точке низкотемпературного превращения магнетита происходит новый вид упорядочения — электронное упорядочение, при котором в решетке ионам не нужно меняться местами, а достаточно обмениваться электронами. В результате такого обмена электронами распределение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в решетке будет упорядоченным, т. е. ионы одного и того же сорта располагаются правильным образом в плоскостях решетки. При этом структура решетки меняется в сторону возникновения одноосной симметрии (превращается в орторомбическую). Упорядоченное расположение ионов железа в магнетите ниже точки превращения и является причиной возникновения указанных выше своеобразных анизотропных магнитных и «немагнитных» свойств. Внешнее поле, действующее при охлаждении, может способствовать направленному перемещению электронов между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и тем самым создавать дополнительную магнитную анизотропию.

Наиболее интересным является изучение электрических свойств в точке низкотемпературного превращения магнетита, ибо оно может дать материал для подтверждения справедливости гипотезы Вервея. Известно, что магнетит в отличие

от других ферритов в области выше точки превращения обладает весьма высокой проводимостью ($\sigma \approx 200 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в то время как в других ферритах проводимость на несколько порядков ниже. Высокую проводимость магнетита можно объяснить обменом электронами между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимися в октаэдрических местах. Однако при охлаждении ниже точки превращения, где электронный обмен затрудняется (подвижность электронов уменьшается), проводимость резко падает (см. рис. 126); кроме того, здесь обнаруживается резкая анизотропия проводимости.

В работе [217] была подробно изучена анизотропия проводимости в магнетите ниже точки превращения ($119,4^\circ \text{K}$) в зависимости от кристаллографических направлений и направления магнитного поля, приложенного во время охлаждения образца. Полученные результаты полностью подтвердили гипотезу Вервея.

Низкотемпературные превращения в других ферритах изучены еще очень мало. Есть указания, что в феррите кобальта в области температур от 85 до 93°K (от -180 до -188°C) имеют место аномалии магнитных свойств [227]. Кривые температурной зависимости электросопротивления здесь также обнаруживают аномалии. Авторы работы [227] считают, что эта аномалия по своей природе близка к той, которая наблюдалась в магнетите.

В работе [228] были обнаружены низкотемпературные аномалии в ферритах никеля и марганца. В ферритах марганца область превращения очень растянута; она начинается при комнатной температуре и заканчивается при температуре -200°C . На это указывают данные измерения намагниченности в ферритах марганца в слабых полях (рис. 129). Здесь при понижении температуры намагниченность не увеличивается, а резко уменьшается. В работе [229] изучалась температурная зависимость модуля упругости E и коэффициента внутреннего трения (акустическим методом) в монокристаллах Mn-Zn -ферритов. В кристаллографических направлениях $[111]$ и $[110]$ при $11,4^\circ \text{K}$ (для $5\% \text{ Zn}$) и при 14°K (для $2,6\% \text{ Zn}$) обнаружены пики коэффициента внутреннего трения; соответственно при этих температурах кривые $E(T)$ имеют изломы, а удельная намагниченность ниже этого излома (в сторону низких температур) уменьшается. Авторы предполагают, что обнаруженное ими пре-

вращение в Mn—Zn-ферритах связано с электронным упорядочением.

Следует отметить, что если природа низкотемпературного превращения в магнетите изучена подробно, то в

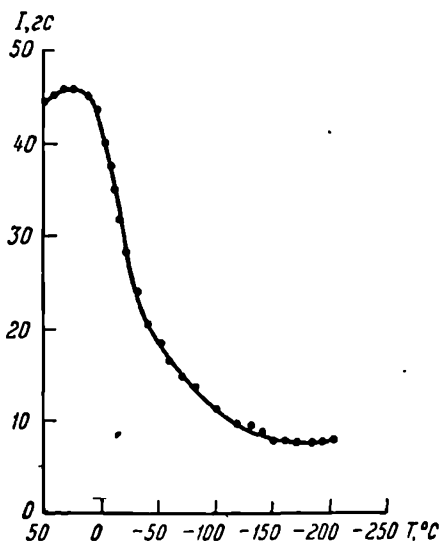


Рис. 129. Температурная зависимость намагниченности в слабом поле марганцевого феррита в области низких температур.

других ферритах низкотемпературные превращения еще плохо исследованы.

§ 10. Ферриты в области выше точки Кюри

В области выше точки Кюри ($T > \theta_p$) ферриты обнаруживают очень сложную зависимость магнитной восприимчивости от температуры, эта зависимость описывается законом Нееля. Присутствие в выражении для закона Нееля члена $\frac{\delta}{T - \theta}$ делает линейную зависимость обратной магнитной восприимчивости в ферритах (как это имеет место в металлах и сплавах) гиперболической.

Причина усложнения закона температурной зависимости восприимчивости для ферритов по сравнению с законом Кюри—Вейсса лежит в том, что ферриты имеют более сложную, чем металлы и сплавы, магнитную структуру — нескомпенсированный антиферромагнетизм.

При надлежащем выборе параметров δ , θ , χ_0 , C (см. формулу (134)) закон Нееля удовлетворительно описывает результаты опытов как в простых, так и в смешанных ферритах.

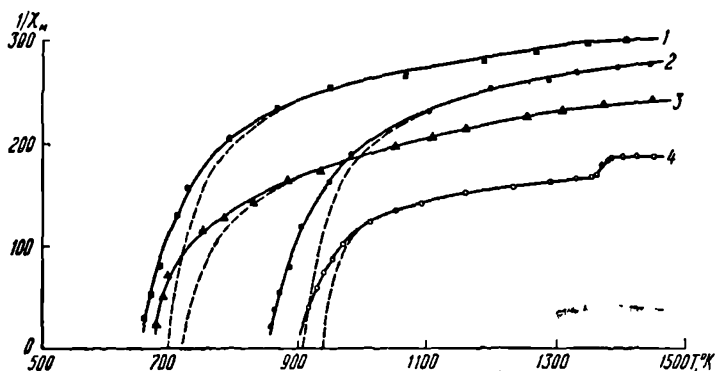


Рис. 130. Зависимость обратной величины парамагнитной восприимчивости от температуры для различных ферритов.

1 — $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 3 — $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 — $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Пунктиром указаны теоретические кривые, представляющие собой графики формулы (134).

Закон Нееля экспериментально был подтвержден на магнетите [230], феррите кобальта [231], феррите-гранате иттрия [232] и на других простых и смешанных ферритах [233].

На рис. 130 и 131 приведены кривые $\frac{1}{\chi_M}(T)$ (χ_M — молярная восприимчивость) для некоторых ферритов. Константы δ , C , θ , $\frac{1}{\chi_0}$ приходится подбирать методом последовательных приближений. Константа C может быть найдена из уравнения асимптоты $\frac{1}{\chi_M} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C}$, остальные константы определяются по методу, указанному в работе Нееля

[159]. Значения перечисленных констант для некоторых ферритов даны в табл. 13.

Таблица 13

Значения констант, входящих в формулу Нееля

| Феррит | c | $\frac{1}{\chi_0}$ | δ | θ , °К | θ_p , °К | θ_f , °К | $\theta_p - \theta_f$ |
|---|------|--------------------|----------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| Fe_3O_4 | 14,2 | 103,2 | 15100 | 777 | 869 | 847 | + 22 |
| $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 23,2 | 231 | 11200 | 868 | 905 | 843 | + 62 |
| $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ | 50,0 | 30 | 990 | 570 | — | — | — |
| $1,3\text{NiO} \cdot 0,7\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 10,0 | 143 | 49500 | 320 | 570 | 295 | + 275 |

Из таблицы видно, что константы сильно меняются при переходе от одного феррита к другому.

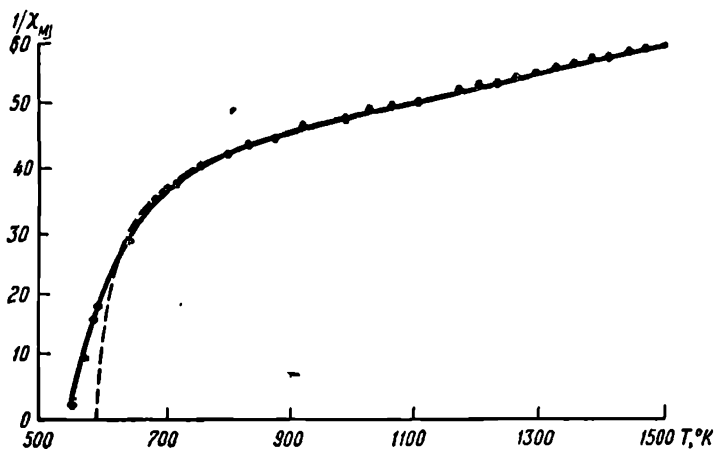


Рис. 131. Зависимость обратной величины парамагнитной восприимчивости от температуры для феррита-граната иттрия (пунктирная кривая — закон Нееля).

Из рис. 130 и 131 следует, что закон Нееля соблюдается в широком интервале температур, за исключением области, непосредственно примыкающей к точке Кюри. В ферритах, как и в обычных ферромагнетиках, при магнитном превращении имеется переходная область $\theta_f < T < \theta_p$, где намаг-

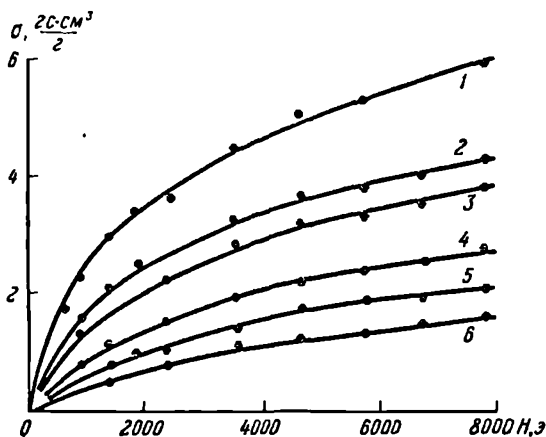


Рис. 132. Изотермы намагничивания для феррита $MnO \cdot Fe_2O_3$ в области $\theta_f < T < \theta_p$.

1 — $T = 631^\circ \text{C}$; 2 — $T = 140^\circ \text{C}$; 3 — $T = 646^\circ \text{C}$; 4 — $T = 654^\circ$;
5 — $T = 668^\circ$; 6 — $T = 672^\circ \text{C}$.

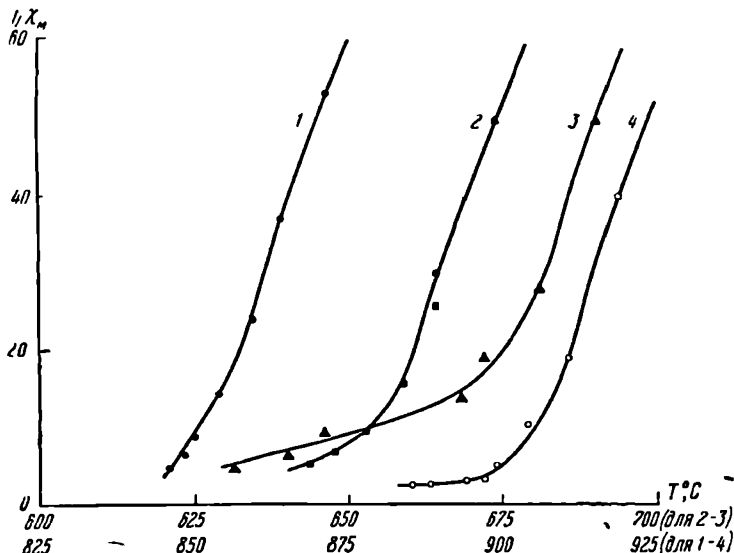


Рис. 133. Зависимость обратной величины восприимчивости от температуры в области $\theta_f < T < \theta_p$.

1 — $NiO \cdot Fe_2O_3$; 2 — $MgO \cdot Fe_2O_3$; 3 — $MnO \cdot Fe_2O_3$; 4 — $Li_2O \cdot Fe_2O_3$.

ниченность зависит не только от T , но и от H (рис. 132). Наличие переходной области может быть также выявлено по сильному отклонению температурного хода восприимчивости от закона Нееля (рис. 133 по данным измерений [233]). Только при достаточном удалении от точки θ_f в сторону высоких температур зависимость σ от H становится линейной.

Волков и Чечерников [233] подробно исследовали переходную область в простых и смешанных ферритах и нашли, что в этой области кривые намагниченности достаточно хорошо могут быть описаны эмпирическим соотношением

$$A\sigma + B\sigma^3 + C\sigma^5 = H,$$

где A , B , C — постоянные.

Наличие переходной области, как и в металлических ферромагнетиках, связано в основном с неоднородностью состава исследуемых образцов. Протяженность переходной области можно охарактеризовать разностью $\theta_p - \theta_f$. В табл. 13 даны значения $\theta_p - \theta_f$ для некоторых ферритов; особенно велика переходная область в смешанных ферритах [233].

ГЛАВА VI

ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ И «НЕМАГНИТНЫХ» ЯВЛЕНИЙ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ КЮРИ

Вблизи точки Кюри намагниченность и сопутствующие ей различные «немагнитные» явления обычно малы по величине и поэтому требуют разработки специальных и более точных методов измерения. Более высокие требования должны быть также предъявлены к параметрам нагревательной печи и стабилизации температуры. Дело в том, что в области точки Кюри, где самопроизвольная намагниченность исчезает, малейший градиент температуры по длине образца может привести к искажению результатов измерения температурного хода намагниченности и «немагнитных» свойств (отдельные части образца в случае ферромагнетиков могут находиться и в ферромагнитном, и в парамагнитном состояниях). В случае ферритов, которые имеют обычно малую теплопроводность, могут легко возникнуть, кроме того, градиенты температуры, если не приняты меры для достижения стационарного теплового режима при нагреве образца. Здесь необходимо значительно большее время для установления теплового режима, чем в металлических ферромагнетиках.

§ 1. Методы измерения намагниченности

Индукционный метод. На рис. 134 показано схематическое устройство установки [234] для измерения температурной зависимости намагниченности и восприимчивости ферромагнетиков и ферримангнетиков вблизи точки Кюри. Образец 1 в виде стержня помещается внутри электропечи 5 с бифилярной обмоткой, с водяной рубашкой 4, поверх

которой надевается система измерительных катушек 7, включенных дифференциально; они обеспечивают высокую чувствительность при измерениях малых изменений намагниченности. Катушки надеты друг на друга и имеют разное число витков. Благодаря специальному подбору сечений катушки не реагируют на изменения поля намагничивающего соленоида (без образца). При помещении образца в катушки в них

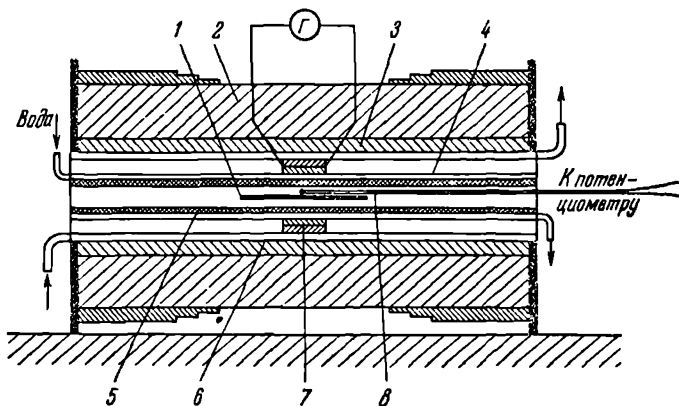


Рис. 134. Схематическое устройство для измерения температурной зависимости намагниченности и восприимчивости индукционным методом.

1 — образец; 2 — соленоид; 3 — дополнительная обмотка; 4 — водная рубашка; 5 — печь; 6 — водная рубашка соленоида; 7 — система баллистических катушек; 8 — термопара.

возникает разностный импульс ЭДС индукции, который измеряется баллистическим гальванометром. По значениям ЭДС вычисляется намагниченность образца.

В окрестности точки Кюри вследствие аномалий теплового расширения и объемной магнитоэлектрики поперечное сечение исследуемого образца изменяется, причем это изменение трудно проконтролировать (особенно сильное изменение поперечного сечения может быть в инварных сплавах, в которых объемные эффекты в области точки Кюри чрезвычайно велики). Чтобы исключить влияние объемных эффектов на результаты измерения намагниченности, необходимо магнитный момент образца относить не к объему образца, а к его массе.

При дифференциальном включении индукционных катушек намагниченность на 1 г вещества может быть вычислена по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{C' \rho l}{4\pi m (n_1 - n_2)} \alpha,$$

где C' — баллистическая постоянная установки, ρ , l , m — соответственно плотность, длина и масса образца, $n_1 - n_2$ — разность числа витков в измерительных катушках, достигающая обычно нескольких тысяч.

Система измерительных катушек находится (см. рис. 134) между водяными рубашками 4 и 6 (намагничивающего соленоида 2); это предохраняет катушки от нагревания печью и соленоидом. Разогревание катушек привело бы не только к изменению электросопротивления, но и к термическому изменению размеров их, что нарушило бы компенсацию. Так как обе катушки 7 находятся примерно в одних и тех же условиях, то сдвиг по фазе ЭДС индукции в них обычно незначителен и его удастся сравнительно легко устранить подключением параллельно одной из катушек емкости.

Следует указать, что метод «вставленных друг в друга катушек», строго говоря, применим только для измерения намагниченности достаточно длинных образцов. Для коротких образцов было бы неправильным рассчитывать намагниченность в образце с помощью обычных формул, так как поток в воздухе от концов образца будет «засекать» витки измерительных катушек; это приведет к тому, что рассчитанная по обычной формуле намагниченность образца окажется меньше истинной. Поэтому необходимо провести градуировку установки, т. е. найти опытным путем коэффициент пропорциональности между баллистическим отбросом гальванометра и намагниченностью образца. Для этого применяется однослойная воздушная катушка — тонкий провод, намотанный на каркас той же формы и тех же размеров, как и образец. Она помещается точно на месте образца и через нее пропускается ток определенной величины.

Магнитный момент катушки можно рассчитать и, таким образом, осуществить градуировку установки.

Дифференциальная восприимчивость $\chi = \frac{\Delta\sigma}{\Delta H}$ измеряется следующим образом. Сначала включается поле H , а затем

с помощью подмагничивающей обмотки (см. рис. 134) включается поле ΔH и измеряется $\Delta\sigma$. Для измерения малых изменений намагниченности может быть также применен катодный вольтметр с соответствующими усилительными устройствами [69]. Особое внимание должно быть обращено на то, чтобы градиент температуры по длине образца был минимальным. Температурное поле внутри печи выравнивается с помощью дополнительных нагревательных обмоток печи, помещения в печь медных цилиндров и регулированием тока воды через водяную рубашку. Печь обычно питается от сети переменного тока через стабилизатор напряжения (феррорезонансный или электронный), обеспечивающий поддержание температуры с точностью 0,1 °С. Относительная ошибка при измерениях намагниченности описанным методом составляет 1,5—2%.

Пондеромоторный метод. Этот метод обладает высокой чувствительностью, однако уступает по точности индукционному методу. Он обычно применяется при измерениях слабых ферромагнетиков, а также антиферромагнетиков и незаметим при измерениях парамагнитной восприимчивости (в области $T > \theta_p$). Образцы в форме эллипсоидов, дисков и цилиндров размерами в несколько миллиметров подвешиваются на кварцевой нити в печи с бифилярной обмоткой, которая в свою очередь размещается между полюсами электромагнита или в соленоиде, создающих неоднородное магнитное поле. Величина магнитной восприимчивости определяется по силе вытягивания образца в неоднородное поле по формуле

$$\chi = \frac{F}{mH \frac{dH}{dx}},$$

где F — сила вытягивания, m — масса образца, $\frac{dH}{dx}$ — градиент поля.

Сила вытягивания может быть определена с помощью микровесов, крутильных подвесов или специальных пружинных динаметров. Произведение $H \frac{dH}{dx}$ может быть проградуировано по веществам с известной восприимчивостью. Напряженность поля определяется с помощью небольшой катушки, присоединенной к баллистической установке. Раз-

магничивающее поле образца в окрестности точки Кюри, где намагниченность невелика, ничтожно мало, и его практически можно не учитывать.

Относительная ошибка в измерениях восприимчивости ферромагнетиков пондеромоторным методом обычно составляет около 5%. Ввиду малости образца требования к однородности температурного поля печи гораздо меньшие, чем в случае измерений длинных образцов при индукционном методе.

§ 2. Тепловое расширение и магнитострикция

В литературе описаны многочисленные методы измерения теплового расширения и магнитострикции: механооптический, dilatометрический, интерференционный, радиотехнический, метод, основанный на гидравлическом способе увеличения перемещений, и др. Однако применение многих из этих методов при измерениях в области магнитного превращения ограничено, так как они не дают необходимой точности. Другие методы, хотя и дают достаточную точность, но сложны в работе.

В последнее время получает широкое распространение для измерения стрикции и теплового расширения способ наклеивания на образец проволочных датчиков. Этот способ весьма прост, но имеет существенные недостатки: разброс характеристик датчиков приводит к неоднозначности показаний, и датчики нельзя применять при высокотемпературных измерениях. Эти недостатки не позволяют получить достаточную точность и чувствительность.

Для температурных измерений метод проволочных тензометрических датчиков в последнее время усовершенствован. Был применен так называемый «выносной» проволочный датчик [235]. При этом способе проволочный тензомер с испытываемым образцом связывается не непосредственно, а через промежуточный стержень, благодаря чему датчик не нагревается. На рис. 135 показано схематическое устройство установки. В кварцевую трубку 1 помещается образец 2, который сверху прижимается другой кварцевой трубкой 3 с грузиком 4. Грузик необходим для того, чтобы образец плотнее был прижат ко дну трубки 1. Между точками *a* и *б* припаивается (к металлическим хомутикам) нихромовая про-

волочка диаметром 15—20 мк. Концы проволоочки присоединяются к чувствительной мостовой схеме. Все устройство помещается в печь и соленоид. При включении поля образец изменяет свою длину, проволоочка испытывает натяжение и изменение ее сопротивления фиксируется мостиком. Относительное удлинение при наложении поля или при нагреве (тепловое расширение) может быть рассчитано по формуле

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{R_0}{kR\alpha_0} \frac{L}{l} \alpha,$$

где k — тензочувствительность, R — сопротивление проволоочки, R_0 — сопротивление градуировочного эталонного сопротивления, включенного последовательно с R , α_0 — отклонение гальванометра, находящегося в нулевой цепи при закорачивании сопротивления R_0 , α — отклонение гальванометра при включении H , L — длина проволоочки, l — длина образца. На данном приборе была достигнута чувствительность к измерению относительных удлинений $1 \cdot 10^{-8}$ при ошибке измерений 5%.

Дальнейшее усовершенствование метода выносного датчика было осуществлено в работе Левина [236]; им сконструирована специальная установка для измерения магнитоэлектрики и теплового расширения в широком интервале температур с весьма чувствительным «выносным» проволоочным датчиком. На рис. 136 дано схематическое устройство установки. В намагничивающий соленоид 2 вмонтирована электропечь 4 с бифилярной обмоткой 3. Для выравнивания температуры внутри печи помещена латунная труба 5. Образец 7 устанавливается внутри кварцевой трубы 6. Нижний его конец посредством цанги, латунной гайки 9, латунной трубки 10 и гайки 11 жестко связан с нижней частью трубы 6. Верхний

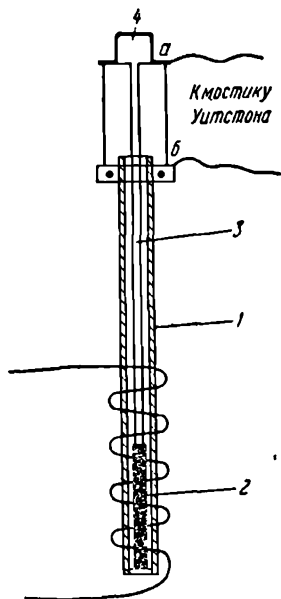


Рис. 135. Схематическое устройство выносного проволоочного датчика.

конец образца с помощью другой цанги и гайки 9 крепится с латунной трубкой 14, которая в свою очередь связана с тензометром, расположенным в головке 1. Верхняя часть кварцевой трубы 6 жестко связана с головкой. В средней

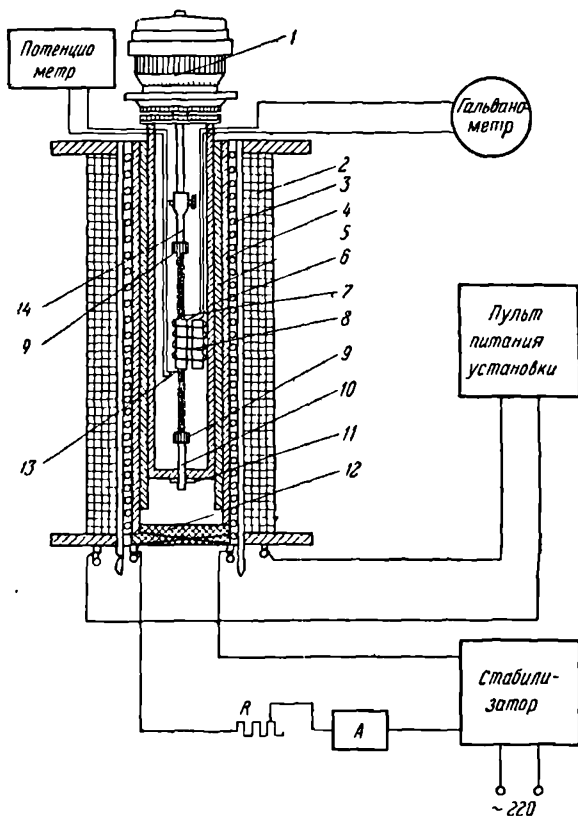


Рис. 136. Установка для измерения теплового расширения и магнитострикции методом «выносного» проволочного датчика.

части помещена дифференциальная баллистическая обмотка 8 (для измерения намагниченности) и термопара 13 (для измерения температуры). Между стенками соленоида и печью циркулирует вода. Нижний конец печи закрыт пробкой 12,

Для измерений при низких температурах магнито-стрикционное устройство монтируется в специальном криостате (рис. 137). Для получения непрерывного интервала температур, например от азотной до комнатной, используется

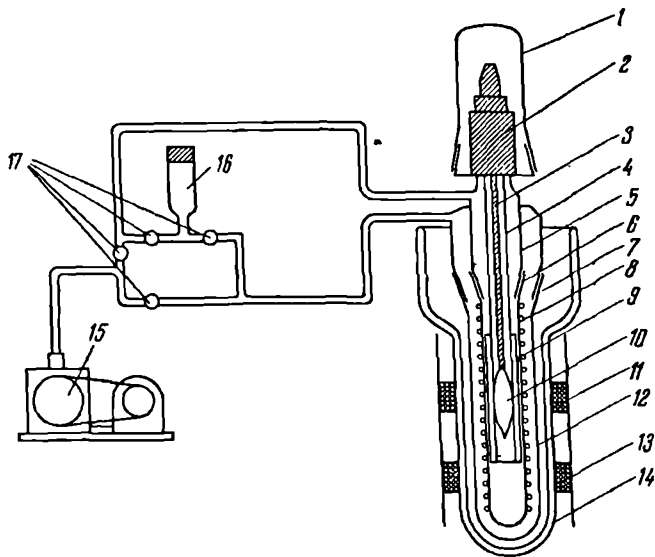


Рис. 137. Криостат для измерения магнитных и магнито-стрикционных свойств ферромагнетиков и антиферромагнетиков.

1—стеклянный колак; 2—магнито-стрикционная головка; 3—кварцевый стержень; 4—кварцевая ампула; 5—стеклянная трубка; 6, 7—шлиф; 8—нагревательная спираль; 9—медная трубка; 10—образец; 11—баллистическая катушка; 12—стеклянная трубка; 13—компенсирующая баллистическая катушка; 14—сосуд Дьюара; 15—форвакуумный насос; 16—термо-парная лампа для контроля вакуума; 17—вакуумные краны.

нагревательная спираль 8, которая размещается внутри дьюара 14 с жидким азотом. В пространстве, где расположен образец 10, с помощью насоса 15 можно создавать различную степень вакуума, благодаря чему регулируется поступление теплоты (от спирали) к образцу и тем самым устанавливается необходимая промежуточная температура. Дьюар с печью вставляется в намагничивающий соленоид (на рисунке не показан).

Аналогичный криостат может быть использован для изучения температурной зависимости восприимчивости антиферромагнитных веществ [129, 152]. В этом случае внутри криостата монтируется одно из устройств для измерения силы втягивания образца в неоднородное магнитное поле (криостат помещается между полюсами электромагнита), по величине которой вычисляется магнитная восприимчивость.

§ 3. Модули упругости и коэффициент внутреннего трения

Для изучения аномалий в температурном ходе упругих свойств ферромагнетиков, антиферромагнетиков и ферримагнетиков в точке Кюри необходимо измерять модули с более высокой точностью, чем это делается в существующих сейчас установках.

Ниже описывается установка, позволяющая измерять $E(T)$ с повышенной точностью [237]. При использовании резонансных методов измерения упругих свойств главная трудность состоит в фиксировании момента резонанса. Предпочтительнее применять метод автоколебательного возбуждения образца, так как в этом случае колебания автоматически устанавливаются точно в резонансном режиме при всех изменениях состояния образца. Наибольшая доля ошибки измерения модулей связана с неточностью определения частоты, так как волномеры и частотомеры дают невысокую точность. Новые возможности дает применение пересчетных устройств, предназначенных для счета числа электрических импульсов. Впервые этот метод был использован для измерения упругих модулей в работе [238].

Схема установки приведена на рис. 138. К выходу усилителя звуковых частот 2 подключен электродинамический возбудитель 3 (электродинамик), на оси подвижной катушки которого прикреплен подвес из тонкой нихромовой проволоки 6. Другой конец образца (цилиндра) 5 подвешен на такой же проволоке 6 и прикреплен к элементу из титаната бария — приемник колебаний 4, который включен на вход усилителя 1. При достаточной величине амплитуды напряжения на выходе усилителя образец от малых случайных толчков постепенно возбуждается на резонансной частоте основного тона изгибных колебаний до стационарного авто-

колебательного режима. Амплитуда основных колебаний контролируется электронным осциллографом 7, также

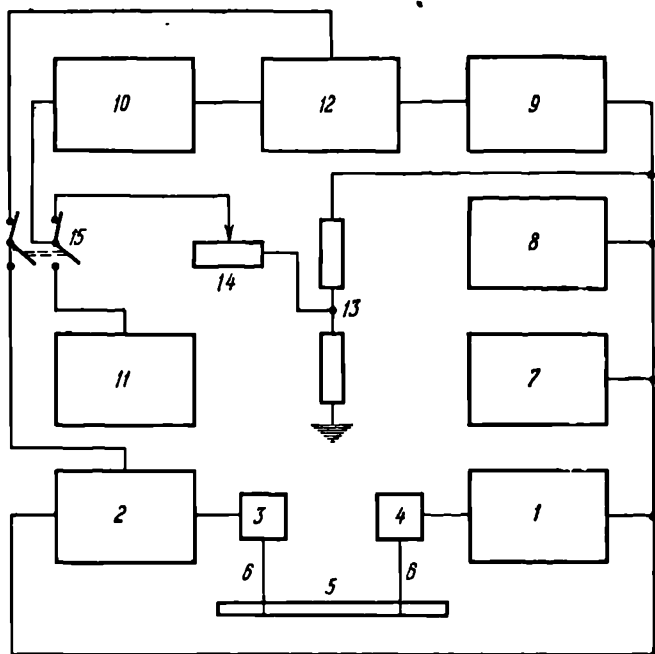


Рис. 138. Блок-схема установки для измерения модулей упругости и внутреннего трения с использованием пересчетных устройств.

1 — усилитель с коэффициентом усиления 10^5 — 10^6 (с настраиваемым фильтром); 2 — катодный усилитель; 3 — электродинамический возбудитель; 4 — сегнетоэлектрический приемник; 5 — образец; 6 — нити подвесов; 7 — электронный осциллограф; 8 — катодный вольтметр; 9 — пересчетное устройство; 10 — пересчетное устройство «кварцевых часов»; 11 — кварцевый генератор на 50 кгц; 12 — электронный коммутатор; 13 — делитель выходного напряжения; 14 — переменное сопротивление для уравнивания порогов пересчетных устройств; 15 — двоянный переключатель (указано положение для измерения декремента затухания).

соединенным с выходом усилителя. К последнему же подключено и пересчетное устройство 9, имеющее четыре декады с неоновыми лампочками-индикаторами и электро-механическим счетчиком (коэффициент пересчета 10 000,

типа ЛП). Это устройство считает килогерцевые гармонические частоты с точностью одного (неполного) колебания.

Для подсчета колебаний необходимо знать время и число колебаний. Однако для прецизионных измерений учет времени колебаний образца по секундомеру имеет совершенно недостаточную точность, если это время не очень велико. Поэтому в данной установке применяется еще одно пересчетное устройство 10, вход которого соединяется с кварцевым генератором 11, дающим определенную фиксированную частоту (50 кГц). Вход пересчетных устройств можно запирает постоянным напряжением. Специальный электронный коммутатор (типа ЛС) 12 служит для одновременного записывания и отпираания входов обоих пересчетных устройств. Таким образом, за одно и то же время пересчетное устройство 10 отсчитывает n' колебаний, даваемых кварцевым генератором (частота f'), и пересчетное устройство 9 дает n колебаний искомой частоты f . Отсюда

$$f = \frac{n}{n'} f'.$$

Модуль Юнга E для круглого цилиндрического образца вычисляется по формуле

$$E = 1,6388 \cdot 10^{-8} \left(\frac{l}{d} \right)^4 \frac{m}{l} f^2 \text{ кг/мм}^2,$$

где l — длина, d — диаметр, m — масса образца, f — резонансная частота.

Для температурных измерений образец помещается в печь (рис. 139) с продольными щелями для подвесных проволок. Поверх него надевается соленоид, также имеющий щели. В печи имеется медный экран и специальная дополнительная обмотка для выравнивания температуры печи. Точность измерения упругих модулей здесь составляет 0,1%, а их изменения — 0,004%.

Эта установка может быть также использована для измерения температурной зависимости коэффициента внутреннего трения. Для этого необходимо считать число колебаний после выключения усилителя, т. е. число колебаний при их затухании.

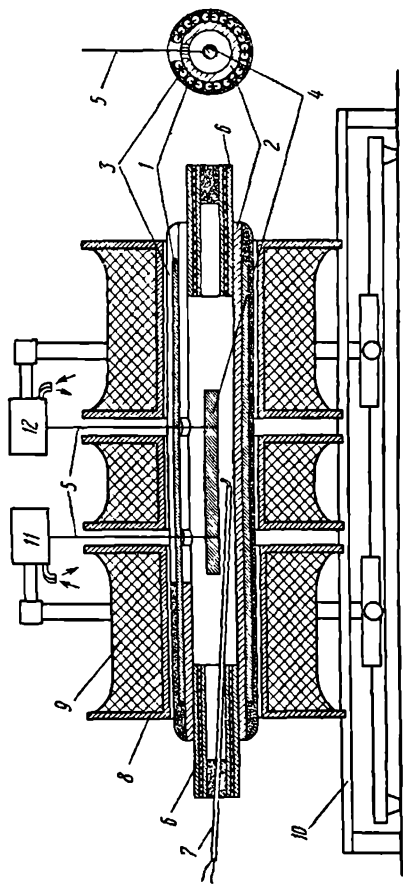


Рис. 139. Нагревательная печь и соленоид к установке для измерения модулей упругости и коэффициента внутреннего трения.

1 — нагревательная обмотка печи в фарфоровых трубках; 2 — латунная труба с продольной щелью; 3 — шамотная обмазка и асбестовая теплоизолирующая печь; 4 — образец в петлях подвесов вблизи узлов его изгибных колебаний; 5 — провололочные подвесы, диаметром 0,1—0,05 мм; 6 — дополнительные нагревательные обмотки; 7 — термопара мель — константан; 8 — латунный каркас трехсекционной намагничивающей катушки; 9 — намагничивающая обмотка с выравнивающими слоями в жаростойкой кремнийорганической изоляции; 10 — направляющие намагничивающей катушки; 11, 12 — кожухи возбуждателя и приемника.

§ 4. Гальваномагнитные явления

Методика исследования гальваномагнитных явлений в металлических ферромагнетиках неоднократно описывалась в литературе (см., например, [63]). Здесь мы коснемся только вопроса об измерении этих эффектов в ферримагнитных полупроводниках. Изучение гальваномагнитных эффектов в материалах этого типа, по существу, только начинается.

Гальваномагнитные эффекты как продольные, так и поперечные (в том числе и эффект Холла) измеряются сейчас в основном на ферримагнитных полупроводниках, имеющих сравнительно небольшие электросопротивления (магнетит, феррит марганца, манганит стронция и др.). В этом случае методика измерений почти ничем не отличается от той, которая применяется при изучении металлических ферромагнетиков (потенциометрический и мостовой методы на постоянном токе). Наиболее трудным вопросом является создание надежных электрических контактов для подводки тока.

Существует несколько способов нанесения контактов на торцы образцов ферритов: вжигание серебряной пасты, катодное напыление металла в вакууме, электролитический способ и др. Практика применения этих способов показала, что наиболее надежным является метод вжигания серебряной пасты, хотя он и связан с некоторыми неудобствами (нагрев образца до 500°C) [205, 211].

При работе с ферримагнитными полупроводниками, как уже отмечалось выше, очень существенным является более длительная температурная выдержка образца перед каждым измерением, необходимая для установления стационарного теплового режима. В случае измерения эффекта Холла при выборе формы образца необходимо учесть два основных требования: образец должен иметь наименьший размагничивающий фактор в направлении поля и должна быть обеспечена однородность линий электрического тока в образце, которая необходима для правильного расчета плотности тока j (входит в расчетные формулы эффекта Холла).

Опыт показал, что наиболее рациональной формой образца для изучения эффекта Холла в ферритах является стержневой, с «разрезами». На рис. 140 показан схематический вид такого образца (феррит). Поле направлено вдоль образца, так как в этом случае образец имеет наименьший размагни-

чивающий фактор. Электрический ток подводится к поверхностям *a* и *b* кубика, вырезанного из образца. В зазоры вставляются тонкие листики слюды, и образец хорошо склеивается (кремнеорганическим клеем). Таким образом обеспечивается электрическая изоляция кубика от остальных частей образца, а магнитный контакт и размагничивающий фактор практически не меняются (опыты показали, что кривая намагниченности до разрезывания образца и после склеивания остается почти неизменной). На верхнюю и нижнюю поверхности кубика вжигается серебряная паста, а затем к ним припаиваются токоподводящие электроды *a* и *b*. Проводники *в* и *г* снимают ЭДС Холла; к образцу они прикрепляются также вжиганием серебра.

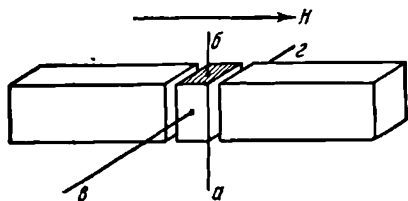


Рис. 140. «Разрезанный» образец для измерения эффекта Холла в ферромагнитных полупроводниках.

Аналогичный способ измерения эффекта Холла для металлических ферромагнетиков (с «разрезанным» образцом) описан в работе [239].

§ 5. Резонансное поглощение

Блок-схема установки для изучения температурной зависимости ферромагнитного резонанса показана на рис. 141. На исследуемый образец накладывается слабое радиочастотное и сильное постоянное магнитные поля. Источником радиочастотного поля служит клистронный генератор 2. Энергия по волноводному тракту поступает в поглощающую ячейку 7, состоящую из короткозамкнутой волноводной секции, на торцевой стенке которой крепится с помощью держателя 6 образец в виде маленького шарика. Образец приклеивается к концу стержня и вставляется через отверстие в «закороченной» стенке. Постоянное магнитное поле, создаваемое электромагнитом, направлено перпендикулярно к магнитному вектору радиочастотного поля; в этом случае получаются оптимальные условия для резонансного поглощения энергии. Отраженная от короткозамкнутой секции энергия радиочастотного поля через направленный ответвитель поступает

в детекторную секцию 10, откуда подается на осциллограф 11. При резонансе часть высокочастотной мощности в короткозамкнутой секции поглощается образцом, и детектор с осциллографом обнаружит падение мощности. Вентиль 3, работающий на принципе эффекта Фарадея, служит для устранения влияния отраженной волны на генератор. В данной

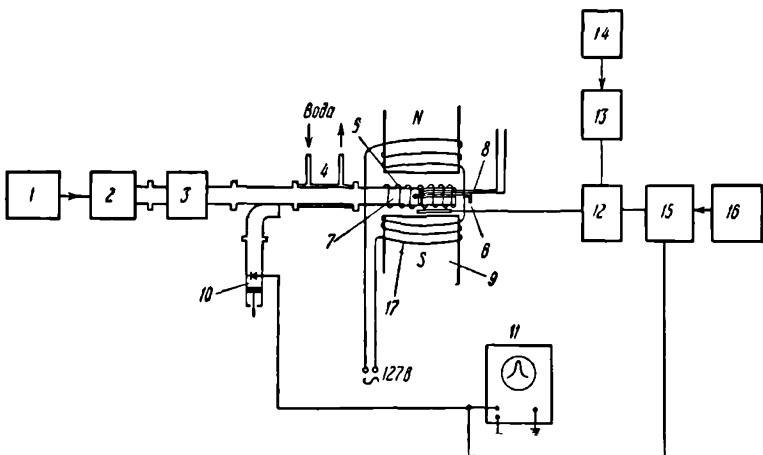


Рис. 141. Блок-схема установки для изучения температурной зависимости ферромагнитного резонанса.

1 — блок питания; 2 — клистронный генератор; 3 — вентиль; 4 — волноводная секция с охлаждающей рубашкой; 5 — нагревательная спираль; 6 — держатель с исследуемым шариком феррита; 7 — поглощающая ячейка; 8 — терпара; 9 — электромагнит; 10 — детектор; 11 — осциллограф; 12 — протонный измеритель напряженности поля; 13 — генератор; 14 — блок питания; 15 — усилитель; 16 — блок питания; 17 — модулирующие обмотки на полюсах электромагнита.

установке генератор настраивается на фиксированную частоту, прохождение же линии резонансного поглощения через эту частоту осуществляется изменением внешнего магнитного поля. Для этого на постоянное магнитное поле накладывается переменное поле низкой частоты (50 гц) с тем, чтобы периодически смещать резонансную линию поглощения относительно источника радиочастотного поля. Эта модуляция магнитного поля осуществляется дополнительными катушками 17, надетыми на полюса электромагнита. Линию поглощения можно наблюдать прямо на экране осциллографа,

так как развертка луча синхронизирована с частотой модулирующего поля.

Величина постоянного поля определяется измерителем напряженности поля 12, работающим на принципе протонного магнитного резонанса. Протонный датчик (вещество, содержащее водород; например вода, парафин) помещается в поле электромагнита. Возникающий резонансный сигнал через усилитель 15 подается на те же пластины осциллографа, что и отраженный сигнал от изучаемого образца. Измеряя частоту протонного резонанса, можно с очень большой точностью определить напряженность магнитного поля (до 10^{-4} — 10^{-5} э).

Для температурных измерений резонанса короткозамкнутую волноводную секцию помещают в бифилярную нагревательную спираль 5 или дьюар с жидким азотом (водородом или гелием). Спираль надевается так, чтобы образец находился точно посередине спирали. Для того чтобы волноводный тракт не разогревался, между направленным ответвителем и закороченной секцией помещена волноводная секция 4 с водяной рубашкой.

Для измерения температуры служит термopара 8, спай которой касается торцевой стенки закороченной секции волновода с внешней стороны. Хорошая теплопроводность стенок волновода позволяет использовать такой метод измерения температуры.

Для исследования резонансного поглощения в монокристаллах стержень 6, к которому приклеивается образец, снабжается отсчетным лимбом; он позволяет вращать монокристалльный образец относительно постоянного и перпендикулярного к нему высокочастотного поля.

ДОПОЛНЕНИЯ ПРИ КОРРЕКТУРЕ

К гл. III, § 15. Расчеты, проведенные в последнее время на основе общей теории фазовых переходов второго рода с учетом релаксационных явлений [240] (см. также [241]), показали, что в однодоменном ферромагнетике вблизи точки Кюри модуль Юнга E и логарифмический декремент затухания δ , характеризующий поглощение энергии при упругих колебаниях, могут быть выражены следующими релаксационными формулами:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{\Delta_E}{1 + \omega^2 \tau^2} \right); \quad \delta = \pi \Delta_E \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Здесь E_0 — модуль Юнга без учета ферромагнитного взаимодействия, ω — угловая частота колебаний; τ — время релаксации; Δ_E — степень релаксации модуля; τ и Δ_E выражаются через магнитные параметры ферромагнетика следующим образом:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_0 \left(\frac{H}{\sigma} + 2\beta\sigma^2 \right)}; \quad \Delta_E = \frac{E_0 \gamma^2 \sigma^2}{\frac{H}{\sigma} + 2\beta\sigma^2}.$$

Из приведенных выражений следует, что в статическом случае $\omega = 0$ в точке Кюри при $H = 0$ должен наблюдаться скачок модуля Юнга, равный

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\gamma^2}{2\beta} E_0.$$

Наложение магнитного поля, а также увеличение частоты колебаний приводят к уменьшению скачка модуля Юнга и «размытию» его зависимости от температуры, причем в самой точке Кюри скачок модуля Юнга уменьшается в зависимости от поля по следующему закону:

$$\frac{1}{\Delta E} = \frac{3\beta}{\gamma^2 E_0^2} + \frac{\omega^2 \beta^{1/2}}{3\gamma^2 \gamma_0^2 E_0^2} H^{-1/2}.$$

Внутреннее трение при условии $\omega\tau = 1$ имеет максимум несколько ниже точки Кюри. Этот максимум при наложении поля должен расплываться и сдвигаться ближе к точке Кюри.

Указанные эффекты должны быть велики в веществах с резкой зависимостью обменного взаимодействия от межатомного расстояния,

т. е. обладающих большой магнитоэлектрической постоянной парапроцесса γ (в сплавах инварного и элинварного типа). Опыт дает результаты, качественно подтверждающие приведенную теорию.

На рис. 142 показана температурная зависимость модуля Юнга, снятая на размагниченном образце и в различных полях для отожженного сплава 33,1% Ni, 7,4% Cr, 59,5% Fe. В окрестности точки

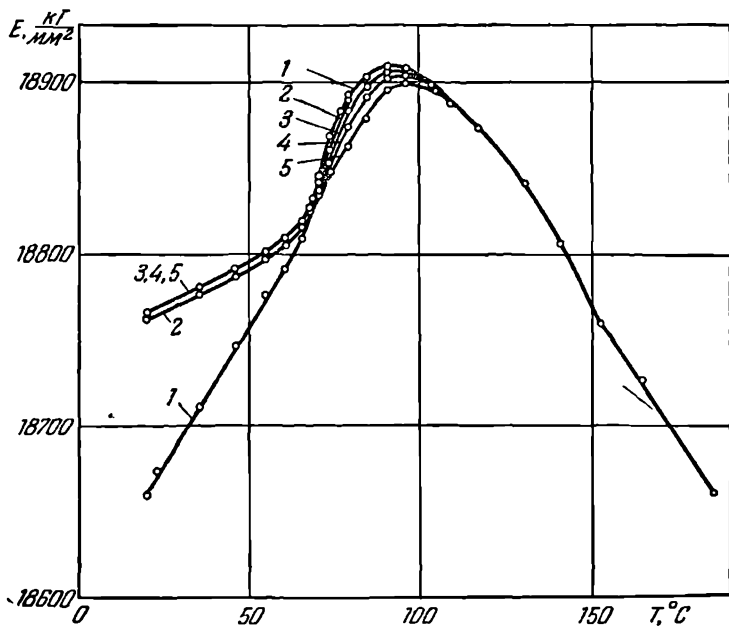


Рис. 142. Температурная зависимость модуля Юнга для сплава 33,1% Ni, 7,4% Cr, 59,5% Fe.

1 — без поля, 2 — $H=84$ э, 3 — $H=252$ э, 4 — $H=503$ э, 5 — $H=1006$ э.

Кюри (около 75° C) хорошо заметны размытый скачок модуля (примерно 0,5% от E) и уменьшение модуля в магнитном поле [240].

На рис. 143 вблизи точки Кюри ($\sim 110^\circ$ C) обнаруживается острый максимум внутреннего трения отожженного сплава 53,5% Co, 8,7% Cr, 37,8% Fe, уменьшающийся при увеличении магнитного поля [240].

К гл. IV, § 8. Используя теорию фазовых переходов Ландау и наиболее общее выражение для магнитной энергии, допускаемое

симметрией кристалла, Туров [242] недавно произвел теоретическое исследование слабого ферромагнетизма кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и MnCO_3 вдали от точки Кюри (при низких температурах). Им

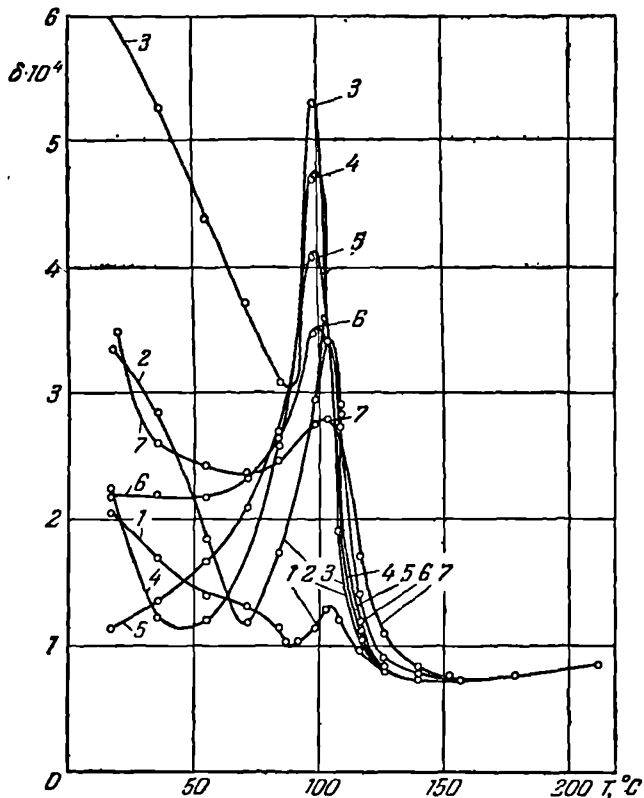


Рис. 143. Температурная зависимость внутреннего трения ($\delta = \frac{\pi}{Q}$) в сплаве: 53,5% Co, 8,7% Cr, 37,8% Fe.

1 — без поля, 2 — $H=4,2$ э, 3 — $H=8,4$ э, 4 — $H=34$ э, 5 — $H=63$ э, 6 — $H=168$ э, 7 — $H=503$ э.

рассмотрены случаи «поперечного» и «продольного» слабого ферромагнетизма (в первом случае самопроизвольная намагниченность перпендикулярна, а во втором — параллельна оси антиферромагнетизма) и рассчитаны энергия спиновых волн, намагниченность в зависимости от температуры и спиновая часть теплоемкости.

К гл. V, § 4. Исследования, проведенные в последнее время [243], выявили новые интересные особенности в магнитном поведении феррита гадолия со структурой граната. На рис. 144 приведены изотермы продольной (λ_{\parallel}) магнитострикции. Оказалось, что если в области выше точки компенсации (θ_k) кривые магнитострикции ведут себя «нормально», т. е. обнаруживают насыщение, то в области ниже θ_k картина меняется, появляется большая положительная составляющая магнитострикции; в сильных полях на

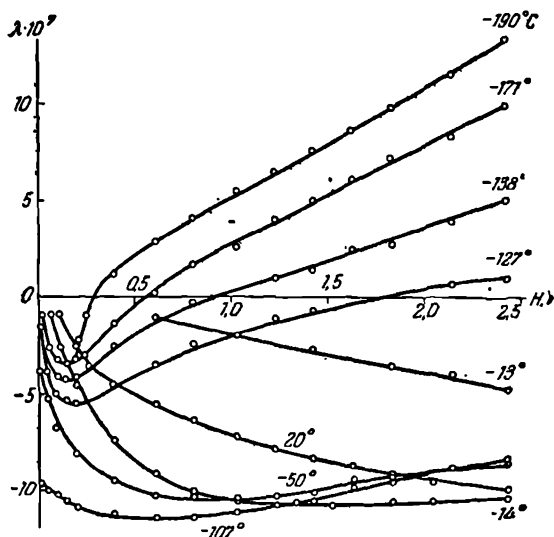


Рис. 144. Изотермы магнитострикции в феррите-гранате: $3 \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 0,2 \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{Fe}_2\text{O}_3$.

кривых насыщения не обнаруживается. Ясно, что с понижением температуры (ниже θ_k) сильно возрастает объемная магнитострикция парапроцесса. Эти опытные данные заставляют предположить, что подрешетка Gd (подрешетка c) и подрешетки Fe (подрешетки a и d) проявляют себя по-разному в отношении магнитострикции. Большая магнитострикция парапроцесса свойственна подрешетке Gd (по-видимому, это связано с тем, что обменное взаимодействие между ионами Gd очень резко зависит от межатомного расстояния). Наоборот, подрешеткам Fe свойственна очень малая магнитострикция парапроцесса. При понижении температуры (ниже θ_k) возрастает доля намагниченности подрешетки Gd в общей намагниченности феррита-граната, поэтому наблюдается рост магнитострикции парапроцесса, что и является аномалией (ранее не наблюдавшейся в ферромагнетиках).

В ряде образцов ферритов-гранатов гадолиния в области азотных температур обнаружена своеобразная магнитная сверхвязкость. Время установления равновесной намагниченности исчисляется сотнями минут. Причина этого явления связана, по-видимому, также с особым поведением ионов Gd в подрешетке с.

К гл. V, § 8. До сих пор имеются очень скудные данные по исследованию эффекта Холла в ферритах. Между тем изучение этого явления представляет большой

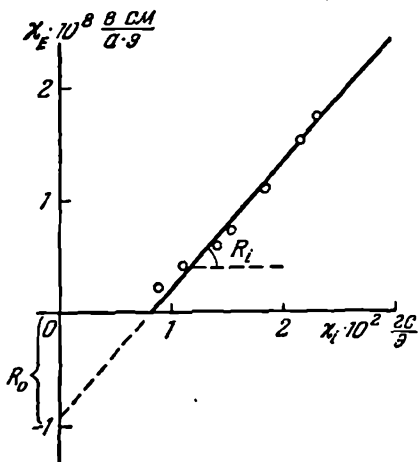


Рис. 145. Зависимость «восприимчивости» ЭДС Холла от восприимчивости парапроцесса (в области точки Кюри) для феррита 37,5% NiO, 12,5% ZnO, 50% Fe₂O₃.

интерес с точки зрения выяснения природы проводимости ферритов и взаимосвязи их магнитных и электрических свойств. В работе [244] были проведены измерения ЭДС Холла в зависимости от намагниченности и температуры в области точки Кюри в никель-цинковом и марганцевом ферритах (на поли- и монокристаллах). Для описания эффекта Холла вблизи точки Кюри было использовано следующее соотношение:

$$E = R_0 H + R_s I_s + R_i I_i,$$

где R_0 и R_s соответственно «обыкновенная» (или классическая) и «спонтанная» постоянные Холла, R_i — постоянная Холла, соответствующая парапроцессу, I_s и I_i — самопроизвольная и

$$\frac{\partial E}{\partial H} = R_0 + R_i \frac{\partial I_i}{\partial H},$$

где $\frac{\partial E}{\partial H} = \chi_E$ — «восприимчивость» ЭДС Холла (определяется из кривых $E(H)$) и $\frac{\partial I_i}{\partial H} = \chi_i$ — восприимчивость парапроцесса. На рис. 145 представлена зависимость χ_E от χ_i для одного из никель-цинковых ферритов (при 12° С). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает величину $R_0 \approx -0,9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{в} \cdot \text{см}}{\text{а} \cdot \text{э}}$, а наклон прямой определяет постоянную $R_i = +1,10^{-6} \frac{\text{в} \cdot \text{см}}{\text{а} \cdot \text{гс}}$. Отрицательный знак R_0

свидетельствует об электронной проводимости в никель-цинковом феррите. Оценка числа носителей электричества может быть произведена по формуле $R_0 = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{en}$, где n — концентрация электронов.

Для никель-цинкового феррита $n = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Зная концентрацию n и удельное электросопротивление (при 12°C), можем оценить подвижность, она равна для данного феррита $0,08 \frac{\text{см}^2}{\text{в} \cdot \text{сек}}$. При-

близительно такие же значения были найдены в других ферритах. Эти величины согласуются с теми, которые были получены для неферромагнитных оксидных полупроводников. Таким образом, применение описанного метода обработки результатов измерений эффекта Холла вблизи точки Кюри дает возможность анализировать электрические свойства ферромагнитных полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Curie, Journ. de Phys. 4, 197, 263 (1895).
2. W. Gilbert, Amsterdam (1651); J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. 44, 317 (1888).
3. P. Weiss et R. Forrer, Ann. d. Phys. 5, 153 (1926).
4. W. Gerlach, Z. Electrochem. 45, 151 (1939); УФН 23, 368 (1940).
5. Д. А. Рожанский, ЖРФХО 7, 25 (1926).
6. H. Potter, Proc. Roy. Soc., Lond. A 146, 362 (1934).
7. W. Stücksmith, J. Phys. Rad. 12, 430 (1951).
8. R. Becker und W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin, 1939.
9. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, 1951; Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 19, 627 (1937); Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ 11, 269 (1941).
10. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР (серия физ.) 11, 485 (1947).
11. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 17, 833 (1947).
12. В. К. Семенченко, ЖФХ 21, 1461 (1947); 25, 121 (1951).
13. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948.
14. Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, ОНТИ, 1939.
15. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955.
16. P. Ehrenfest, Comm. Leiden Suppl. 756 (1933).
17. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945).
18. Г. А. Смоленский и Н. В. Кожевников, ДАН 76, 519 (1951).
19. Ю. Б. Румер, УФН 53, вып. 2, 245 (1954).
20. К. П. Белов, ФММ 11, 447 (1956).
21. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1953.
22. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 1232 (1937).
23. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1948.
24. Г. М. Бартнев, ЖФХ 23, 1077 (1949); 24, 1437 (1950); В. Ю. Урбах, Кандидатская диссертация, физ. фак. МГУ, 1955.
25. Л. Д. Ландау и И. М. Халатников, ДАН СССР 96, 469 (1954).
26. Я. И. Френкель, Zs. f. Phys. 49, 31 (1928).
27. W. Heisenberg, Zs. f. Phys. 49, 619 (1928).
28. H. Potter, Phil. Mag. 13, 233 (1932).

29. M. Kornetzki, Z. Physik. 98, 289 (1935).
30. W. Jellinghaus und H. Schlechtweg, Ann. d. Phys. 2, 161 (1948).
31. G. Guillard, Compt. Rend. 233, 1110 (1946); G. Guillard, M. Roux, Compt. Rend. 229, 1133 (1949).
32. L. Neel, J. Phys. Rad. 12, 258 (1951); M. Fallot et P. Maroni, J. Phys. Rad. 12, 256 (1951).
33. W. Sücksmith and R. Pearse, Proc. Roy. Soc., Lond. 167, 189 (1938).
34. F. Bloch, Zs. f. Phys. 61, 206 (1936); T. Holstein and H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940).
35. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 251, 256 (1949).
36. Е. И. Кондорский и А. С. Пахомов, ДАН СССР 106, 1139 (1954).
37. E. Dyson, Phys. Rev. 102, 1217, 1230 (1956) (см. Пробл. современной физики, № 2, 1958).
38. H. Kramers and G. Wannier, Phys. Rev. 60, 252 (1941).
39. Ф. Канер, ЖЭТФ 10, 670 (1940).
40. A. Montroll, Journ chem. Phys. 9, 706 (1942).
41. P. R. Weiss, Phys. Rev. 74, 1493 (1948).
42. Л. С. Стильбанс, ЖЭТФ 9, 432 (1939).
43. С. В. Вонсовский и К. Б. Власов, ЖЭТФ 25, 327 (1953).
44. К. Б. Власов и С. В. Вонсовский, ФММ 2, 403 (1956).
45. F. Bitter, Phys. Rev. 54, 79 (1938).
46. С. В. Вонсовский, ЖТФ 18, 131 (1948).
47. А. П. Комар, Изв. АН СССР (серия физ.) 11, 497 (1947).
48. Е. И. Кондорский и А. С. Пахомов, ЖЭТФ 32, 323 (1957).
49. К. П. Белов и А. Н. Горяга, ФММ 2, 441 (1956).
50. К. П. Белов и И. К. Панина, ДАН 111, 985 (1956).
51. Я. Пачес, Кандидатская диссертация, физ. фак. МГУ, 1956; Чехослов. физич. журн. 7, 729 (1957).
52. К. П. Белов и Я. Пачес, ФММ 4, 48 (1957).
53. А. Н. Горяга, Кандидатская диссертация, физ. фак. МГУ, 1958.
54. R. Forger, J. Phys. 1, 49 (1930); 4, 109, 86, 427, 501 (1933).
55. J. Went, Physica 17, 596 (1951).
56. W. Sücksmith, J. Phys. Rad. 12, 430 (1951).
57. A. Simpson and R. Tredgold, Proc. Phys. Soc. B67, 38 (1954).
58. J. Grangl, Phil. Mag. 46, 499 (1955).
59. К. П. Белов и А. Н. Горяга, Изв. АН СССР (серия физ.) 21, 1038 (1957).
60. A. Kussman, A. Schulze, Phys. Z. 38, 42 (1937).
61. Д. И. Волков и В. И. Чечерников, ЖЭТФ 27, 208 (1954).
62. С. В. Вонсовский, ДАН 27, 650 (1940).
63. К. П. Белов, Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, 2 изд., Гостехиздат, 1957.
64. М. И. Захарова и Н. А. Хатанова, Кристаллография 3, вып. 3, 378 (1958).

65. А. П. Комар и И. И. Портнягин, ДАН СССР 60, 569 (1948); Р. Г. Аннаев, Магнето-электрические явления в ферромагнитных металлах, Изд-во АН Туркм. ССР (1952).
66. E. Larr, Ann. de Phys. 10, 422 (1929).
67. H. Klinghardt, Ann. d. Phys. 84, 167 (1927).
68. Р. Бозорт, Ферромагнетизм, ИЛ, 1956.
69. Л. Пал и Т. Гарноци, Изв. АН (серия физ.) 21, 1055 (1957).
70. G. Guillaud, Journ. de Phys. 12, 223 (1951).
71. М. В. Дехтяр, ФММ 3, вып. 1, 55 (1956).
72. D. Smith, Phys. Rev. 102, № 4, 959 (1956).
73. H. Ebert und A. Kussmann, Phys. Z. 38, 437 (1937).
74. К. П. Белов, ДАН 91, 807 (1948).
75. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 19, 36 (1949); УФН 38, вып. 4 (1949).
76. Б. М. Вул и Л. В. Верещагин, ДАН 48, 662 (1945); Г. А. Смоленский, Р. Е. Пасынков, ДАН 79, 431 (1951); Л. П. Холоденко и М. Я. Ширококов, ЖЭТФ 21, 1250 (1951); Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехиздат, 1949; Е. В. Синяков и И. А. Ижак, ДАН 100, 243 (1955).
77. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 33, 807 (1957).
78. И. С. Желудев и Л. А. Шувалов, Кристаллография 1, вып. 6 (1956).
79. Р. В. Телеснин и Е. Ф. Курицына, ДАН 65, № 6, 797 (1950).
80. К. П. Белов и А. М. Кадомцева, Вестн. Моск. унив., № 2, 133 (1958).
81. В. В. Парфенов и В. П. Ворошилов, Изв. АН СССР (серия физ.) 21, № 9, 1334 (1957).
82. И. К. Панина, Кандидатская диссертация, физ. фак. МГУ (1957); К. П. Белов и З. Д. Сирота, ЖЭТФ 36, 1058 (1959).
83. Г. П. Дьяков, Изв. АН СССР (серия физ.) 11, 667 (1947); Л. В. Киренский и А. Я. Власов, Изв. АН СССР (серия физ.), № 6 (1952); Д. И. Волков, В. И. Чечерников и В. Б. Цейтлин, Вест. Моск. унив. № 2, 21 (1956).
84. R. Fowler and P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A124, 1 (1929).
85. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 10, 761 (1940).
86. А. А. Гусев, ЖЭТФ 29, 181 (1955); 29, 895 (1955).
87. L. Patrick, Phys. Rev. 93, 384 (1954).
88. К. П. Белов и Г. А. Зайцева, ФММ 1, 404 (1955).
89. К. П. Белов, Е. П. Свирина и Ю. В. Белоус, ФММ 6, вып. 4, 621 (1958).
90. Н. Л. Брюхатов и Л. В. Киренский, ЖЭТФ 8, 198 (1938).
91. H. Williams and R. Buzorth, Phys. Rev. 56, 837 (1939).
92. Л. А. Шубина, Изв. АН СССР (серия физ.) 11, 527 (1947); В. И. Дрожжина и Я. С. Шур, Изв. АН СССР (серия физ.) 11, 539 (1947).
93. R. Buzorth, Journ. Phys. 8, 575 (1937).
94. K. Honda, H. Mosumoto and S. Kaya, Sci. Rep. Toh. Univ. 17, 111 (1928).

95. K. Honda, H. Masumoto and I. Shirakawa, *Sci. Rep. Toh. Univ.* 24, 391 (1935).
96. И. М. Пузей, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 21, 1088 (1957).
97. M. Wilkinson and C. Schull, *Phys. Rev.* 103, 516 (1956).
98. Г. В. Спивак и Т. Н. Домбровская, *ДАН СССР* 106, 39 (1956); Л. В. Киренский и И. Ф. Дегтярев, *ЖЭТФ* 35, 584 (1958).
99. Я. Кацзер, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 21, 1170 (1957).
100. И. А. Яковлев, Т. С. Величкина и К. Н. Баранский, *ЖЭТФ* 32, вып. 4 (1957); 32, № 9 (1957); И. А. Яковлев и Т. С. Величкина, *УФН LXIII*, вып. 2, 411 (1957).
101. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, *Sov. Phys.* 8, 153 (1935).
102. Ch. Kittel, *Phys. Rev.* 71, 270 (1947); 73, 155 (1948); 76, 743 (1949).
103. J. Van-Vleck, *Phys. Rev.* 78, 266 (1950).
104. В. К. Аркадьев, *ЖРФХО*, часть физ. 45, 312 (1913); *Phys. Z. S.* 14, 928 (1913).
105. J. Griffiths, *Nature* 158, 670 (1946).
106. Е. К. Завойский, *ЖЭТФ* 17, 883 (1947).
107. N. Bloembergen, *Phys. Rev.* 78, 572 (1950).
108. H. Kühlewein, *Wiss. Veröf. Siemens-Werke*, вып. 1, 124 (1932).
109. А. С. Займовский, *Бюллетень ВЭИ* 2, 1 (1941).
110. F. Fraunberger, *Z. S. Naturforsch.* 5a, 129 (1950).
111. Д. И. Волков и В. И. Чечерников, *Изв. АН СССР (серия физ.)*, 21, № 8, 1111 (1957).
112. M. Fallot, *J. Phys. Rad.* 5, 153 (1944).
113. G. Gustafsson, *Ann. d. Phys.* 28, 121 (1937); G. Manders, *Ann. d. Phys.* 5, 167 (1937).
114. M. Wheeler, *Phys. Rev.* 56, 1137 (1939).
115. W. Pauli, *Zs. f. Phys.* 41, 81 (1927).
116. L. Neel, *Ann. d. Phys.* 17, 6 (1932); 5, 232 (1936).
117. Л. Д. Ландау, *Sov. Phys.* 4, 675 (1933).
118. О. Н. Трапезникова и Л. В. Шубников, *Sov. Phys.* 6, 66, 255 (1935).
119. С. С. Шалыт, *ЖЭТФ* 8, 518 (1938); *Nature* 143, 799 (1939).
120. H. Bizette, C. Squire, B. Tsai, *Compt. Rend.* 207, 449 (1938).
121. L. Patrick, *Phys. Rev.* 93, 370 (1954).
122. A. Meyer, P. Taglang, *Compt. Rend.* 239, № 23, 1611 (1954); A. Kussmann und E. Raub, *Naturwissenschaften* 42, № 14, 411 (1955).
123. Антиферромагнетизм, Сб. статей под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, Москва, 1956.
124. J. Van-Vleck, *Journ. chem. Phys.* 9, 85 (1941).
125. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, *ЖЭТФ* 19, 256 (1949); С. В. Тябликов, *ФММ* 2, 193 (1956); А. Ц. Амадуни, *ФММ* 3, 409 (1956).
126. М. И. Каганов и В. М. Цукерник, *ЖЭТФ* 34, 106 (1958).
127. К. Б. Власов, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 18, 339 (1954).

128. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, ЖЭТФ 31, 20 (1956).
129. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, ЖЭТФ 33, 1119 (1957).
130. C. Gorter, Rev. Mod. Phys. 25, 332 (1953).
131. N. Poulis, G. Hardemann, Bölgel, Physica 18, 429 (1952).
132. М. О. Кострюкова, ДАН 96, 959 (1954).
133. J. Hölzl, Z. S. f. Phys. 151, 220 (1958).
134. И. Г. Факидов и А. Я. Афанасьев, ФММ 6, вып. 1, 176 (1958).
135. M. Foex, Compt. Rend. 227, 193 (1948).
136. N. Tombs and H. Rooksby, Nature 165, 442 (1950).
137. A. Snow, Rev. Mod. Phys. 25, 127 (1953).
138. Li Y. Y., Phys. Rev. 100, № 2, 627 (1955).
139. M. Fine, Nature 166, 523 (1950).
140. H. Bizette, Journ. de Phys. 12, 161 (1951).
141. M. Trombe, Journ. de Phys. 12, 170 (1951).
142. C. Gorter, Journ. de Phys. 12, 275 (1951).
143. Н. П. Гражданкина, ЖЭТФ 33, № 6, 1524 (1957).
144. L. Maxwell, T. Mc. Cuire, Rev. Mod. Phys. 25, 279 (1953).
145. Ch. Kittel, Phys. Rev. 82, 555 (1951).
146. J. Ubbink, J. Poulis, A. Gerritsen, C. Gorter, Physica 18, 361 (1951).
147. C. Gorter, Rev. Mod. Phys. 25, 332 (1953).
148. C. Shull, S. Smart, Phys. Rev. 75, 1008 (1949).
149. C. Shull, W. Strauser, E. Wollan, Phys. Rev. 83, 333 (1951); Р. П. Озеров, УФН XLVII, 445 (1952); Дж. Бекон, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.
150. R. Erickson and C. Shull, Phys. Rev. 83, 208 (1951).
151. L. Neel, Ann. de Phys. 4, 249 (1949); Rev. Mod. Phys. 25, 58 (1953).
152. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, ЖЭТФ 31, 579 (1956).
153. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ 33, 3 (9), 807 (1957).
154. Б. А. Тавгер, Кристаллография 3, вып. 3, 342 (1958).
155. F. Lotgering, Philips Reports 11, № 3, 190; № 4, 337 (1956); УФН 66, вып. 2, 247 (1958).
156. C. Guiland, Thèse Strasbourg (1943).
157. J. Hastings and L. Corliss, Rev. Mod. Phys. 25, 114 (1953).
158. C. Shull, E. Wollan, W. Koehler, Phys. Rev. 84, 912 (1951).
159. L. Neel, Ann. de Phys. 3, 137 (1948).
160. К. Б. Власов и Б. Х. Ишмухаметов, ЖЭТФ 27, 73 (1954).
161. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов, Изв. АН СССР (серия физ.) 18, 319 (1954).
162. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов и Т. Шиклош, ДАН СССР 109, 931 (1956).
163. С. В. Тябликов, ФММ 3, 3 (1956).
164. J. Jafet and Ch. Kittel, Phys. Rev. 87, 290 (1952).

165. K. Niessen, *Philips Res. Reports* 9, 197 (1954).
166. К. П. Белов, К. М. Большова и Т. А. Елкина, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 21, 1047 (1957).
167. W. Sisksmith, C. Clark, *Proc. Roy. Soc. A* 225, 147 (1955).
168. G. Guiland, *J. Rech. C. N. R. S. Lab. Bellevue* 12, 113 (1950).
169. R. Pauthenet, *Ann de Phys.* 7, 710 (1952).
170. E. W. Gorter, *Philips Res. Reports* 9, 295—320, 321—365, 403—493 (1954); *УФН LVII*, вып. 2, 279, вып. 3, 435 (1955).
171. E. W. Gorter and Shulkes, *Phys. Rev.* 90, 487 (1953).
172. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина, М. А. Зайцева, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 22, № 10, 1282 (1958).
173. А. Н. Мень и А. Н. Орлов, *ФММ* 1, № 3, 410 (1955).
174. К. М. Большова и Т. А. Елкина, *Вестн. МГУ*, вып. 4, (1959).
175. А. Л. Микаэлян, *Радиотехн. и электрон.* 3, 1323 (1958).
176. J. Dillon, *Phys. Rev.* 105, № 2, 759 (1957); В. Calhoun, J. Overmeyer and W. Smith, *Phys. Rev.* 107, № 4, 993 (1957); J. Paulevé, *Compt. Rend.* 244, № 14, 1908 (1957); 245, № 19, 1604 (1957).
177. F. Bertaut and F. Forrat, *Compt. Rend.* 242, 382 (1956).
178. R. Pauthenet, *Compt. Rend.* 242, 1859 (1956); A Léonard, Barbier and R. Pauthenet, *Compt. Rend.* 242, 2531 (1956); R. Pauthenet, *Compt. Rend.* 243, 1499 (1956); R. Pauthenet, *Compt. Rend.* 243, 1737 (1956); Л. Неель, Ф. Берто, Ф. Форра, Р. Потене, *Изв. АН СССР (серия физ.)* 21, № 6, 904 (1957).
179. S. Geller and M. Gilileo, *Acta Cryst.* 10, ч. 3, 239 (1957).
180. J. Nielsen, *J. Appl. Phys.* 29, № 3, 390 (1958).
181. L. Néel, *Compt. Rend.* 239, 8 (1954).
182. A. Harpin et P. Mériel, *J. Phys. Rad.* 18, № 6, 32 (1957).
183. G. Villers et J. Lories, *Compt. Rend.* 245, № 23, 2033 (1957); R. Pauthenet, *J. Appl. Phys.* 29, № 3, 253 (1958); M. Gilileo and S. Geller, *J. Appl. Phys.* 29, № 3, 380 (1958).
184. Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов, *ДАН СССР* 93, 429 (1953); *ДАН СССР* 102, 957 (1955); Ф. С. Смирнов *ЖТФ* 23, 50 (1953).
185. T. Hirone, S. Maeda, N. Tsuya, *J. Phys. Soc. Japan* 9, 496 (1954); E. Uchida, *J. Phys. Soc. Japan* 10, 517 (1955).
186. К. П. Белов, А. В. Залесский и А. С. Львова, *Кристаллография* 1, 696 (1956).
187. R. Venoit, *Compt. Rend.* 234, 2175 (1952).
188. L. Neel, *Proc. Phys. Soc. A* 65, 869 (1952); *Rev. Mod. Phys.* 25, 60 (1953).
189. E. Uchida and K. Kondoh, *J. Phys. Soc. Japan* 10, 357 (1955).
190. К. П. Белов и А. В. Залесский, *Кристаллография* 3, вып. 3, 388 (1958).
191. D. Healy, *Phys. Rev.* 86, 1009 (1952).

192. Т. Okamura, Y. Kojima, Phys. Rev. 86, 1040 (1952).
193. J. Galt, W. Jeger, F. Merritt, Phys. Rev. 93, 1119 (1954).
194. J. Dillon, S. Geschwind and V. Jaccarino, Phys. Rev. 100, 750 (1955).
195. P. Tappenburg, Phys. Rev. 100, № 6, 1713 (1955).
196. S. Krupička, Чехослов. журн. 7, 344 (1957).
197. B. Calhoun, J. Overmeyer and W. Smith, Phys. Rev. 107, 993 (1957).
198. J. Van-Wieringen, Phys. Rev. 90, 488 (1953).
199. J. Paulevé, Compt. Rend. 241, № 6, 548 (1955).
200. Л. А. Фоменко, УФН LXIV, вып. 4, 669 (1958).
201. Г. А. Смоленский, Изв. АН СССР (серия физ.) 16, 728 (1952).
202. А. С. Мильнер и О. П. Кириченко, ДАН УССР, № 3, 258 (1955).
203. А. Н. Горяга и Л. И. Королева, Вестн. МГУ, № 3—4 (1959).
204. А. П. Комар и В. В. Ключин, Изв. АН СССР (серия физ.) 18, 400 (1954).
205. К. П. Белов и Е. В. Талалаева, Научные доклады высшей школы, физ. матем. науки, № 2, 220 (1958); К. П. Белов, А. А. Попова, Е. В. Талалаева, Кристаллография 3, вып. 6, 733 (1958).
206. Ю. П. Ирхин и Е. А. Туров, ФММ 4, 7 (1957).
207. А. А. Юдин, ЖЭТФ 33, вып. 4 (10), 873 (1957).
208. Ю. П. Ирхин, Кандидатская диссертация, УФАН (1958).
209. Н. П. Гражданкина и И. Г. Факидов, Изв. АН СССР (серия физ.) 21, № 8, 1116 (1957).
210. J. Volger, Physica 20, 49 (1954).
211. К. П. Белов и Е. В. Талалаева, ЖЭТФ 33, 1517 (1957).
212. L. Bouchérol, Compt. Rend. 232, 1474 (1951).
213. С. А. Варченья и Я. Г. Дорфман, Радиотехника и электроника № 3, 345 (1957).
214. L. Weil, Compt. Rend. 231, 122 (1950).
215. Я. Сноек, Исследования в области новых ферромагнитных материалов, ИЛ, 1949.
216. П. А. Халилеев, Sow. Phys. 7, 108 (1935).
217. B. Calhoun, Phys. Rev. 94, № 6 (1954).
218. M. Fine and N. Kenney, Phys. Rev. 94, № 6, 1573 (1954).
219. S. Abrahams and B. Calhoun, Acta Cryst. 6, 105 (1953); H. Rooksby, B. Willis, Acta Cryst. 6, 565 (1953).
220. L. Bickford, Rev. Mod. Phys. 25, № 1, (1953).
221. Ching Hglen Li, Phys. Rev. 40, 1002 (1932).
222. H. Williams, R. Bozorth, M. Goertz, Phys. Rev. 91, 1107 (1953).
223. Н. Л. Брюхатов, Изв. АН СССР (серия физ.) 21, № 9, 1268 (1957); Н. П. Наровская, Кристаллография 3, вып. 3, 346 (1958).
224. Н. С. Королевская и А. С. Мильнер, ФММ 3, 186 (1956).
225. E. Verwey and M. Heilmann, Journ. Chem. Phys. 15, 174 (1947).

226. E. Verwey, P. Naaymann and F. Romeijn, Journ. Chem. Phys. 15, 181 (1947).
227. G. Guillard, H. Creveaux, Compt. Rend. 230, 1256 (1950).
228. T. Okamura and J. Simoizoka, Phys. Rev. 83, 664 (1951).
229. D. Gibbons, J. Appl. Phys. 28, 810 (1957).
230. M. Fallot, J. Phys. rad. 12, 256 (1951).
231. M. Fallot et P. Maroni, J. Phys. rad. 12, 256 (1956).
232. R. Aleonard, J. Cloube Barbier et R. Pauthenet, Compt. Rend. 242, № 21, 2531 (1956).
233. Д. И. Волков и В. И. Чечерников, Научные докл. высш. школы, физ. матем. науки, № 2, 210 (1958).
234. К. П. Белов, учен. зап. МГУ, вып. 162, 21 (1952).
235. К. П. Белов и В. В. Шмидт, ЖТФ 23, 44 (1953); А. В. Залесский, Приборы и техника эксперимента, № 4, 71 (1958).
236. Л. С. Левин, Измерительная техника, № 5, (1956).
237. Г. И. Катаев, Заводская лаборатория, вып. 10, 1258 (1958).
238. F. Forster, Industrie Anzeiger 77, № 64 (1955).
239. Н. В. Волькенштейн и Г. В. Федоров, ФММ 2, вып. 2, 377 (1956).
240. К. П. Белов, Г. И. Катаев, Р. З. Левитин, ЖЭТФ 37, вып. 10 (1959).
241. В. М. Шматов, ФММ, вып. 3 и 5 (1959).
242. Е. А. Туров, ЖЭТФ 36, 1254 (1959).
243. К. П. Белов, М. А. Зайцева, А. В. Педько, ЖЭТФ 36, 1672 (1959).
244. К. П. Белов, Е. П. Свирина, ЖЭТФ 37, вып. 11 (1959).
-

Белов Константин Петрович

Магнитные превращения.

Редактор А. Л. Черняк.

Техн. редактор Е. А. Ермакова.

Корректор Л. О. Сечейко.

Сдано в набор 25/V 1959 г. Подписано к
печати 26/IX 1959 г. Бумага 84×108/32.
Физ. печ. л. 8,125. Условн. печ. л. 13,33.
Уч.-изд. л. 13,40. Тираж 7000 экз. Т-06400.
Цена книги 8 р. 70 к. Заказ 461.

Государственное издательство
физико-математической литературы.
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.