

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИТОГИ НАУКИ

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
НАУКИ

4

ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА
1 9 6 2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ФЕРРИТЫ

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
Я. Г. ДОРФМАН



ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА
1 9 6 2

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема антиферромагнетизма — одна из важнейших проблем современной физики магнитных явлений. Исследования последних десятилетий показали, что антиферромагнетизм представляет собой столь же фундаментальное свойство некоторых классов твердых тел, как и ферромагнетизм, и притом, по-видимому, более распространенное. Быстрый прогресс экспериментальных и теоретических исследований в этой области и непрерывно возрастающее число их делают крайне необходимым в данный момент критическое подведение итогов.

Известны два вида явлений антиферромагнетизма: 1) «скомпенсированный антиферромагнетизм», при котором суммарный магнитный момент абсолютного насыщения кристалла равен нулю, и 2) «нескомпенсированный антиферромагнетизм», или «ферримагнетизм», при котором суммарный магнитный момент абсолютного насыщения отличен от нуля. Первый из них наблюдается в слабомагнитных веществах, многие из которых до последнего времени считались обыкновенными парамагнетиками, второй встречается у тел, зачастую напоминающих ферромагнетики.

Первая статья настоящего сборника, написанная д-ром физ.-матем. наук А. С. Боровиком-Романовым, «Антиферромагнетизм» подводит итог исследованиям скомпенсированного и почти скомпенсированного антиферромагнетизма («слабого ферромагнетизма»). Насколько мне известно, ни в советской, ни в зарубежной литературе не существует до сих пор ни одного столь фундаментального обзора по этому вопросу. К тому же автор подробно излагает здесь ряд новых замечательных фактов, впервые открытых и изученных советскими физиками при непосредственном участии автора; он высказывает и некоторые принципиально новые точки зрения. Автор делает упор на экспериментальные факты, в свете которых он рассматривает современную теорию.

Вторая статья сборника, написанная канд. физ.-матем.

наук А. С. Пахомовым и канд. физ.-матем. наук Н. А. Смольковым, «Ферриты» представляет собой сводку данных по изучению нескомпенсированного антиферромагнетизма, присущего прежде всего ферритам. Поскольку ферриты имеют очень большое техническое значение, число исследований в этой области огромно и имеются более или менее подробные обзоры. Но авторы данной статьи, в отличие от своих предшественников, поставили себе задачу собрать воедино очень обширный литературный материал, рассеянный по самым различным журналам. Они сделали попытку критически оценить эти данные. К сожалению, в области ферритов, как и в области других магнитных материалов, не всегда бывает возможно сопоставить опытные данные с теорией, построенной на идеализированных моделях. Тем не менее критическая сводка фактов, хотя бы и не всегда освещенных теорией, представляет, по нашему мнению, интерес для исследователя.

Я. Г. Дорфман

АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

А. С. Боровик-Романов

§ 1. Введение

Еще в 20-х годах П. Вейсс указывал на существование веществ с отрицательным взаимодействием элементарных магнетиков, однако он не прецизировал этой идеи.

Теорию антиферромагнетизма впервые в 1933 г. создал Л. Д. Ландау [1] на примере слоистых структур типа галлондных солей элементов группы железа. Предполагая наличие положительного обменного взаимодействия внутри слоев и отрицательного между слоями, он на основании термодинамического рассмотрения показал, что в этих веществах должно возникать такое магнитное упорядочение, при котором магнитные моменты ионов внутри каждого слоя устанавливаются параллельно, но при этом направлены взаимно противоположно в соседних слоях. При такой магнитной структуре вещество не обладает макроскопическим спонтанным магнитным моментом, но температурная зависимость его магнитной восприимчивости является аномальной: при той температуре, при которой разрушается упорядочение, должен наблюдаться максимум восприимчивости. Экспериментальное изучение группы хлоридов переходных элементов подтвердило эти предсказания. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников и Г. Н. Милютин [2—4] обнаружили аномалии теплоемкости, характерные для фазовых переходов 2-го рода, а С. С. Шалыт [5] при тех же температурах наблюдал максимумы на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости. Что касается экспериментального обнаружения антиферромагнетизма, то здесь следует заметить, что магнитные свойства целого ряда веществ, которые впоследствии оказались антиферромагнетиками, исследовались и ранее. Однако измерения ограничивались одной или немногими фиксированными температурами. Поэтому в них не наблюдали максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости —

основного экспериментального критерия перехода в антиферромагнитное состояние, существовавшего до открытия нейтронных методов обнаружения антиферромагнетизма.

Бизетт, Сквайер и Тсай [6] обнаружили антиферромагнитный пик восприимчивости у MnO , обладающего кубической структурой. Теоретическое рассмотрение антиферромагнетизма кубических кристаллов было проведено Неэлем [7, 8] и Ван-Флеком [9] в рамках модели молекулярного поля. Существенным в этих работах было введение представления о подрешетках. Магнитная структура антиферромагнетика рассматривалась как суперпозиция двух или более вставленных одна в другую подрешеток, в каждой из которых магнитные моменты ионов направлены параллельно. Теория молекулярного поля затем успешно развивалась в большом количестве работ с целью учета анизотропии и изучения поведения антиферромагнетиков в сильных магнитных полях.

Экспериментальные исследования до 1950 г. велись в основном с целью обнаружения новых антиферромагнитных веществ магнитными и калориметрическими методами. К настоящему времени число известных антиферромагнетиков приближается к 100. В 1949 г. Стаут и Гриффель [10] произвели исследование магнитных свойств монокристалла MnF_2 и обнаружили резкую анизотропию восприимчивости в антиферромагнитном состоянии в соответствии с предсказаниями теории.

Ряд авторов исследовали поведение антиферромагнитных монокристаллов в сильных магнитных полях. Поулис и Хардеман [11] и ван ден Хандель, Гийсман и Поулис [12] обнаружили, что при наложении достаточно сильного поля вдоль направления спонтанной намагниченности подрешеток у $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается опрокидывание подрешеток: направление спонтанной намагниченности устанавливается перпендикулярно полю. Бизетт, Терье и Тсай [13] на слоистом FeCl_2 и А. С. Боровик-Романов и Н. М. Крейнс [14] на ромбическом CoSO_4 наблюдали разрушение антиферромагнетизма сравнительно слабым магнитным полем ($\mu H \ll kT_N$). Генри [15, 16] изучал кривую перехода из антиферромагнитного в парамагнитное состояние на поликристаллических образцах $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Аналогичная работа на монокристаллах была недавно выполнена Гийсманом, Поулисом и ван ден Ханделем [17]. Теоретическое рассмотрение фазовой диаграммы для антиферромагнетиков было проведено в рамках теории молекулярного поля Гарретом [18], Гортером и ван Пески-Тинберген [19] и Неэлем [20] и в рамках термодинамической теории А. С. Боровиком-Романовым [21].

Важнейшим этапом в изучении антиферромагнетизма бы-

ло непосредственное доказательство наличия магнитной структуры у MnO , произведенное Шуллом и Смартом [22] путем использования метода нейтронной дифракции. К настоящему времени нейтронографическое исследование магнитных структур проведено для большого числа антиферромагнетиков. В связи с результатами нейтронографических исследований повысился интерес к важной для антиферромагнетизма проблеме — теории косвенного обменного взаимодействия, подробно рассмотренной Андерсоном [23].

Дальнейшим развитием экспериментального изучения антиферромагнетизма явилась обнаруженная Поулисом и Хардеманом [11] возможность использования ядерного резонанса для установления намагниченности подрешеток и изучения ее температурной зависимости. Результаты, полученные Поулисом и Хардеманом [24] для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и особенно Жаккарино и Шульманом [25—27] для фторидов Mn , Fe , Co , дали материал для количественной проверки теории спиновых волн. Теория спиновых волн для антиферромагнетиков разрабатывалась рядом авторов (Андерсон [28], Зиман [29], Кубо [30], Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов [31, 32]), показавших существенное отличие антиферромагнитного спектра от ферромагнитного. Наряду с микроскопической теорией спиновых волн М. И. Кагановым и В. М. Цукерником [33] и Е. А. Туровым и Ю. П. Ирхиным [34] была развита феноменологическая теория. Построение строгой теории спиновых волн сталкивается с принципиальной трудностью нахождения основного состояния, которая до сих пор не разрешена.

Важным для нахождения энергетического спектра антиферромагнетиков являются также эксперименты по антиферромагнитному резонансу, открытому Уббинком, Поулисом, Герриценом и Гортером [35] на $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и интенсивно изучаемому в настоящее время Фонером [36] на большом числе монокристаллов.

В последние годы особый интерес привлек к себе слабый ферромагнетизм, наблюдаемый у ряда антиферромагнитных веществ. Экспериментально это явление было обнаружено Неэлем и Потене [37] у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Стаутом и Матарассом [38] у NiF_2 и А. С. Боровиком-Романовым и М. П. Орловой [39] у MnCO_3 и CoCO_3 . Подробное изучение слабого ферромагнетизма антиферромагнетиков было проведено на монокристаллах MnCO_3 и CoCO_3 [40, 41]. Теоретическое объяснение этого явления было дано И. Е. Дзялошинским [42] на основании термодинамического рассмотрения при учете магнитной симметрии [43]. Выявленная в этой теории чувствительность магнитных свойств антиферромагнетиков к их магнитной симметрии привела к теоретическому предсказанию [44] и экспери-

ментальному обнаружению [45] пьезомагнитного эффекта в антиферромагнетиках.

Обнаружение явления слабого ферромагнетизма у антиферромагнетиков заставляет нас коснуться вопроса терминологии. Мы будем в дальнейшем относить к антиферромагнетикам не только вещества, обладающие магнитной структурой и не имеющие спонтанного момента, но и такие, у которых спонтанный момент имеется, но обусловлен не обменным, а релятивистским взаимодействием. Существенным при этом является то обстоятельство, что ионы, образующие магнитную структуру, должны быть одинаковыми. Последнее обстоятельство не выполняется у ферритов или ферромагнетиков, которые совершенно не рассматриваются в настоящем обзоре.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных экспериментальных работ по исследованию антиферромагнетизма. Нам казалось особенно важным сделать основной упор именно на экспериментальные работы, так как в имеющихся монографиях по антиферромагнетизму преобладает анализ теоретических исследований. Мы останавливаемся на теоретических работах только постольку, поскольку это необходимо для понимания всей проблемы антиферромагнетизма.

Мы начинаем обзор (I глава) с изложения представлений о магнитной структуре антиферромагнетиков и результатов основных нейтронографических работ по установлению этой структуры. Здесь же рассматривается вопрос о магнитной симметрии. II глава посвящена основным результатам по изучению магнитных свойств антиферромагнетиков в слабых полях — рассмотрены особенности температурной зависимости восприимчивости и ее анизотропия. В III главе кратко изложены результаты теоретических работ, проведенных в рамках грубой теории молекулярного поля, а также весьма общей термодинамической теории. Применение термодинамической теории иллюстрируется также дальше в главах IV и VI. Четвертая глава посвящена изменению магнитной структуры антиферромагнетиков в сильных магнитных полях. В V главе очень кратко рассмотрены аномалии немагнитных свойств антиферромагнетиков (теплоемкость, линейное расширение, упругие модули). Некоторые специальные классы антиферромагнетиков более подробно рассмотрены в VI главе. Здесь, кроме слоистых антиферромагнетиков и металлов, обсуждаются антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом. С последними тесно связаны явления пьезомагнетизма и магнетозлектрического эффекта. Глава VII начинается с изложения основных представлений теории спиновых волн. Затем следует анализ экспериментов по антиферромагнитному резонансу. В последней, восьмой, главе разбираются экспери-

ментальные методы исследования температурной зависимости намагниченности подрешеток. Полученные экспериментальные результаты сравниваются с выводами термодинамической теории ($T \sim T_N$) и с теорией спиновых волн ($T \rightarrow 0^\circ \text{K}$).

Глава I.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

§ 2. Нейтронографическое определение магнитных структур

Как уже указывалось, магнитная структура антиферромагнетиков может быть представлена как суперпозиция вставленных одна в другую ферромагнитных подрешеток. Такое представление существовало долгое время как весьма вероятная гипотеза, хорошо объяснявшая известные данные по магнитным свойствам и теплоемкости, не имевшая, однако, прямого экспериментального подтверждения. Шулл, Страуссер и Воллан [22] в 1949 г. доказали экспериментально наличие магнитной структуры в антиферромагнетиках. Для этого они разработали нейтронографический метод, в котором изучается картина дифракции нейтронов на периодической структуре упорядоченных магнитных моментов. Благодаря отсутствию заряда у нейтрона и наличию у него магнитного момента его взаимодействие с электронами имеет магнитную природу, причем интенсивность рассеяния нейтронов, обусловленного магнитным взаимодействием, сравнима с интенсивностью их рассеяния на ядрах. При рассеянии монохроматического пучка нейтронов на веществе, обладающем магнитной структурой, кроме дифракционных максимумов, обусловленных когерентным рассеянием на периодической структуре ядер, наблюдаются максимумы, обусловленные периодическим распределением магнитных моментов. На рис. 1 приведены нейтронограммы, полученные в работе [46] при исследовании структуры MnO . Нижняя нейтронограмма снята при комнатной температуре, когда MnO находится в парамагнитном состоянии и наблюдаемые пики находятся в хорошем согласии с тем, что следует ожидать от когерентного ядерного рассеяния на кубической структуре MnO с постоянной $a_0 = 4,43 \text{ \AA}$. Верхняя нейтронограмма снята при $T = 80^\circ \text{K}$, когда вещество находится в антиферромагнитном состоянии. На ней появился ряд дополнительных пиков, обусловленных когерентным магнитным рассеянием. Для объяснения получившейся картины магнитного рассеяния необходимо предположить, что магнитная ячейка имеет удвоенный, по сравнению с химической ячейкой,

период. Соответственно магнитная структура MnO имеет вид, изображенный на рис. 2. Такой же магнитной структурой, как и MnO (с точностью до направления спинов), обладают изоморфные соединения FeO, CoO, NiO, MnS, MnSe [22, 47]. Направление магнитных моментов в подрешетках также может

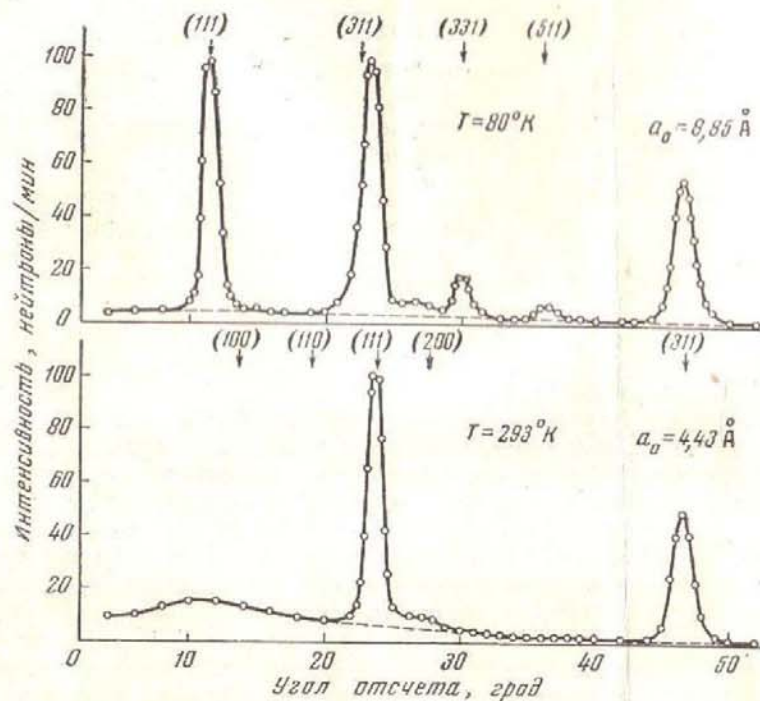


Рис. 1. Нейтронограммы для MnO в парамагнитном (293°K) и антиферромагнитном (80°K) состояниях [46]

быть получено из нейтронографических данных путем изучения относительной интенсивности магнитных пиков. Однако выяснение этого вопроса предъявляет значительно более высокие требования к точности нейтронографических исследований. В частности, выводы, сделанные в работе [46] относительно направления спинов в MnO и других изоморфных с ним окислов, как показал Рот [47], оказались ошибочными. Он нашел, что направление спинов в окислах следующее:

MnO — $\parallel$ (111); FeO — $\perp$ (111); CoO — $\parallel$ ($\bar{1}$, $\bar{1}$, 7); NiO — $\parallel$ (111).

Во многих антиферромагнитных соединениях магнитная ячейка совпадает с химической, как это имеет место, напри-

мер, у фторидов переходных элементов, обладающих тетрагональной структурой [48, 49] (рис. 3). В этом случае переход в антиферромагнитное состояние может также сопровождаться появлением новых пиков, соответствующих ядерному и магнитному рассеянию, различны. Это видно на приведенных на

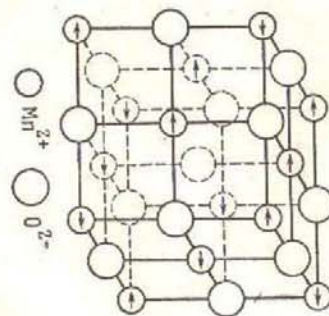


Рис. 2. Магнитная структура MnO и других окислов переходных металлов [46, 47]

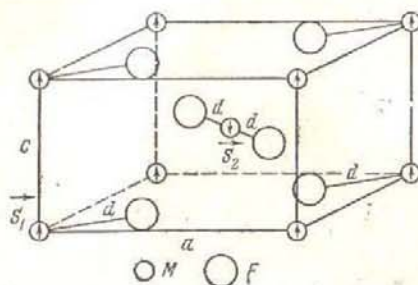


Рис. 3. Магнитная структура фторидов переходных элементов MnF₂, FeF₂, CoF₂ [49] (химическая и магнитная ячейки совпадают)

рис. 4 нейтронограммах MnF₂, полученных Эриксоном [49]. Пики (100) и (201), запрещенные при ядерном рассеянии, являются разрешенными при магнитном рассеянии и появляются при переходе в антиферромагнитное состояние.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что направление спинов у антиферромагнетиков, обладающих одинаковой (в смысле чередования направлений магнитных моментов ионов) магнитной структурой, может быть различным. Это было обнаружено, как мы указывали, у кубических окислов MnO, FeO, CoO, NiO, у двух модификаций α -Fe₂O₃ [46], а также у фторидов [49, 51] и карбонатов [50] переходных элементов. В случае кристаллографически изоморфных α -Fe₂O₃ [46] и Cr₂O₃ [52] магнитные структуры отличаются не только направлением спинов, но и способом разделения на подрешетки.

Не во всех антиферромагнитных соединениях направления магнитных моментов всех подрешеток антипараллельны один другому и направлены по одной оси. Нейтронографические исследования магнитной структуры UO₂ [54], обладающей кубической гранецентрированной решеткой, показали, что здесь мы имеем дело также с четырьмя подрешетками. Однако

направления намагниченности ни одной из них не совпадают. Они направлены по четырем пространственным диагоналям куба, как это показано на рис. 5. При этом, очевидно, $M_1 + M_2 + M_3 + M_4 = 0$. В некоторых соединениях ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,

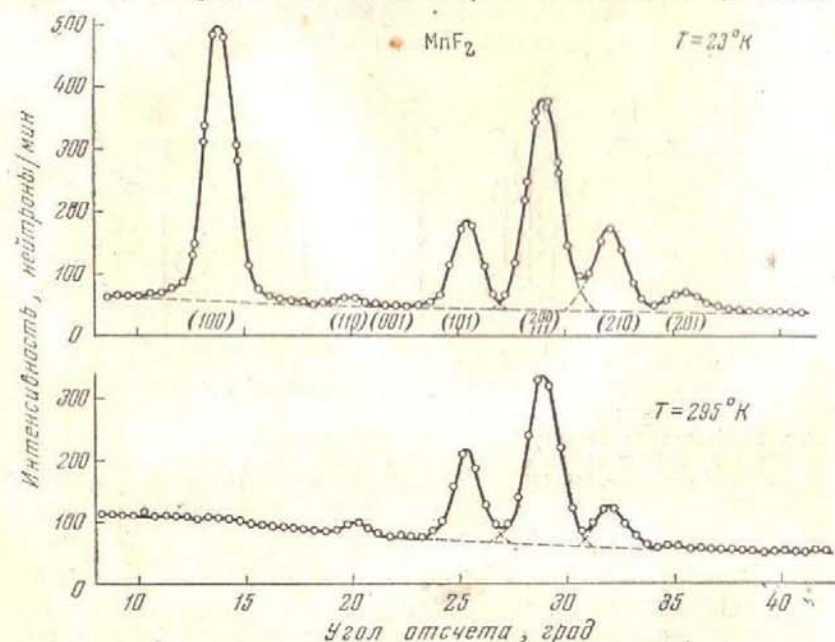


Рис. 4. Нейтронограммы для MnF_2 в парамагнитном (295° K) и антиферромагнитном (23° K) состояниях [49]

MnCO_3 , CoCO_3 , NiF_2) отклонение от строгой антипараллельности оказывается очень небольшим. Оно до настоящего времени не было обнаружено нейтронографически* и проявляется лишь в появлении слабого ферромагнетизма. Результаты определения магнитных структур антиферромагнетиков с слабым ферромагнетизмом будут рассмотрены в главе VI.

Отметим здесь еще, что применение нейтронографического метода позволило обнаружить антиферромагнетизм хрома и марганца [55, 56]. Недавно у ряда веществ была обнаружена так называемая геликондальная магнитная структура, о которой подробнее будет рассказано в главе VI.

* Р. А. Алиханов [51] обнаружил недавно нейтронографически такое отклонение $\sim 10^\circ$ у NiF_2 .

В последнее время в лаборатории Ок-Риджа методика нейтронографических исследований была значительно усовершенствована благодаря применению монокристаллических образцов и проведению исследований в магнитном поле. На результатах этих работ [57—61], в которых изучались слоистые галогениды Mn^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} и Cr^{+++} , мы остановимся ниже (см. главу VI).

Вопрос о теоретическом предсказании магнитной структуры для данного вещества является пока открытым. Термодинамическая теория [42] позволяет для данной кристаллографической структуры указать ряд магнитных структур, образование которых возможно путем фазового перехода 2-го рода, однако не дает возможности решить, какая из них является энергетически наиболее выгодной. Попытки ряда авторов [90, 100] решать этот вопрос в рамках теории молекулярного поля можно рассматривать только как весьма грубые качественные оценки.

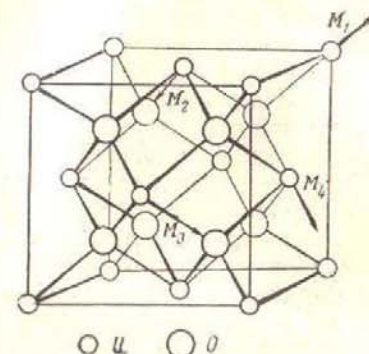


Рис. 5. Магнитная структура UO_2 [54] Keesom & Backhouse

Кроме определения магнитной структуры, нейтронографические исследования дают возможность определить абсолютную величину намагниченности подрешеток. Однако точность нейтронографических определений до настоящего времени недостаточна для того, чтобы получить надежные количественные данные. Во всяком случае результаты Эриксона для фторидов [49] дают основание думать, что в насыщении моменты подрешеток отличаются не более, чем на 10—20% от номинала.

§ 3. Магнитная симметрия

Нейтронографические исследования позволяют непосредственно определить магнитную симметрию данного вещества. Ниже мы несколько подробнее остановимся на этом важном для понимания особенностей структуры антиферромагнетиков понятии.

В магнитных кристаллах преобразования симметрии не исчерпываются переносами, поворотами и отражениями. Это связано с тем, что симметрия таких кристаллов определяется не только симметрией функции средней плотности заряда

$\rho(xyz)$, но также и симметрией средней плотности тока $j(xyz)$. Симметрию распределения токов j можно рассматривать как симметрию расположения и ориентации магнитных моментов атомов в кристалле. Функция $j(xyz)$ обладает специфическим преобразованием симметрии — изменением направления вектора на противоположное. Это преобразование, эквивалентное изменению знака времени, обозначается через R [43]. Если кристалл обладает элементом симметрии R самим по себе, то это значит, что $j = -j$, т. е. $j = 0$. Такими являются все пара- и диамагнитные тела. Если группа преобразований данного кристалла содержит элемент R только в комбинациях с другими элементами (трансляции, повороты, отражения), то, вообще говоря, $j \neq 0$. Такие тела обладают магнитной структурой (ферромагнетики и антиферромагнетики). Как мы видели, магнитная структура может быть определена экспериментально по наблюдению картины дифракции нейтронов.

Магнитная симметрия кристаллов определяется всей совокупностью преобразований типа A и $M = A \cdot R$ (где A — любое из обычных кристаллографических преобразований), преобразующих кристалл сам в себя. Эта совокупность образует группу магнитной симметрии. Все макроскопические свойства кристалла определяются точечной группой магнитной симметрии — магнитным классом. Б. А. Тавгер и В. М. Зайцев [62] (а до них А. И. Шубников [63], рассматривавший группы симметрии многогранников с окрашенными гранями, которые изоморфны магнитным классам) показали, что из общего числа 122 магнитных классов 32 содержат элемент R сам по себе (пара- или диамагнетики), 32 не содержат его вовсе. Этими классами могут обладать антиферромагнетики с удвоенной магнитной ячейкой, если их пространственная группа содержит комбинацию трансляции с элементом R . Из оставшихся 58 классов 27 описывают антиферромагнетики [64]. Остальные классы (31) допускают ферромагнетизм (включая и слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков). Заметим, что полное число магнитных пространственных групп равно 1651 [65, 66].

Если во всех элементах магнитного класса данного кристалла заменить R на 1, то мы получим один из 32 кристаллографических классов. Существенно, что этот класс представляет собой подгруппу кристаллографического класса данного кристалла. В качестве примера рассмотрим элементы возможных классов магнитной симметрии антиферромагнитного кристалла ромбоэдрической структуры карбонатов переходных элементов [42, 67] и сравним их с элементами кристаллографического класса. Симметрия карбонатов описывается

кристаллографическим классом D_{3d} [68]. Их элементы симметрии следующие*:

$$2C_3, 3C_2, I, 2S_6, 3\sigma_d.$$

В антиферромагнитном состоянии, наступающем без удвоения элементарной ячейки, карбонаты могут иметь три магнитные

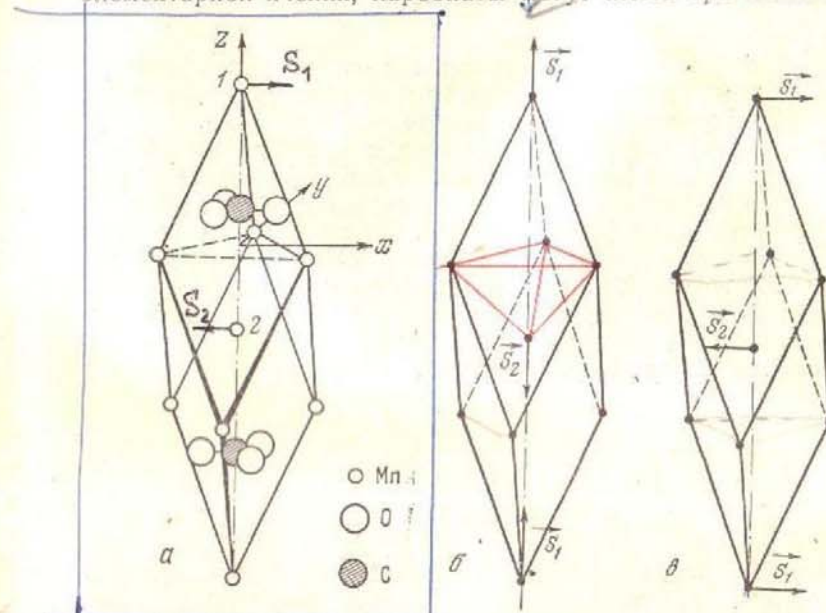


Рис. 6. Кристаллографическая и магнитные структуры карбонатов железа (а), марганца (б), кобальта и никеля (в)

структуры, две из которых изображены на рис. 6. В первой (рис. 6, б) магнитные моменты подрешеток направлены по оси z . Такой структурой обладает FeCO_3 [50]. Она описывается магнитным классом, имеющим следующие элементы симметрии:

$$2C_3, 3C_2, I, 2S_6, 3\sigma_d.$$

Во второй структуре намагниченность лежит в базисной плоскости и направлена вдоль одной из трех вертикальных плоскостей (структура MnCO_3 [50]). В третьей структуре

* Здесь C_3 означает вертикальную ось 3-го порядка, C_2 — горизонтальную ось 2-го порядка, S_6 — зеркально-поворотную ось 6-го порядка, σ_d — вертикальную плоскость симметрии, I — операцию инверсии.

(рис. 6, в) намагниченность подрешеток направлена вдоль одной из бинарных осей. Элементы симметрии соответствующих магнитных классов, описывающих эти структуры, следующие:

$$U_2, I, \sigma_d; \\ U_2R, I, \sigma_dR.$$

Следует подчеркнуть, что магнитная симметрия кристалла резко меняется от одного только изменения направления спонтанной намагниченности подрешеток.

Как и в других вопросах физики, в проблеме антиферромагнетизма целый ряд свойств может быть предсказан из рассмотрения симметрии данного антиферромагнитного кристалла. При этом оказывается, что свойства антиферромагнетиков особенно чувствительны к их симметрии. В частности, знание магнитной симметрии данного антиферромагнитного кристалла позволяет сразу предсказать такие важные свойства, как существование слабого ферромагнетизма, возможность пьезомагнитного и магнетоэлектрического эффектов.

Глава II

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ В СЛАБЫХ ПОЛЯХ

В подавляющем большинстве работ, посвященных изучению антиферромагнетиков, изучались их магнитные свойства. При этом были установлены следующие основные закономерности.

Выше точки перехода T_N^* антиферромагнетики ведут себя, как обычные парамагнетики. При $T \gg T_N$ магнитная восприимчивость изменяется с температурой по закону Кюри-Вейсса

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (1)$$

Характерной особенностью почти всех антиферромагнетиков является отрицательное значение θ , а также тот факт, что θ в несколько раз больше T_N .

* В отличие от ферромагнетиков, точка перехода в антиферромагнитное состояние не является изолированной точкой на плоскости (H, T) (см. ниже), поэтому, сохраняя термин точка Кюри для изолированной точки перехода, мы будем, следуя принятой терминологии, температуру перехода в антиферромагнитное состояние при $H = 0$ называть температурой Неэля — T_N .

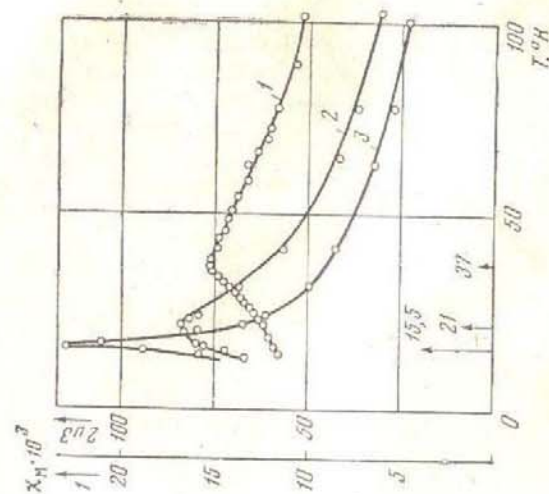


Рис. 8. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости безводных сульфатов [69]
1 — NiSO₄; 2 — FeSO₄; 3 — CoSO₄. При стрелках указаны значения T_N

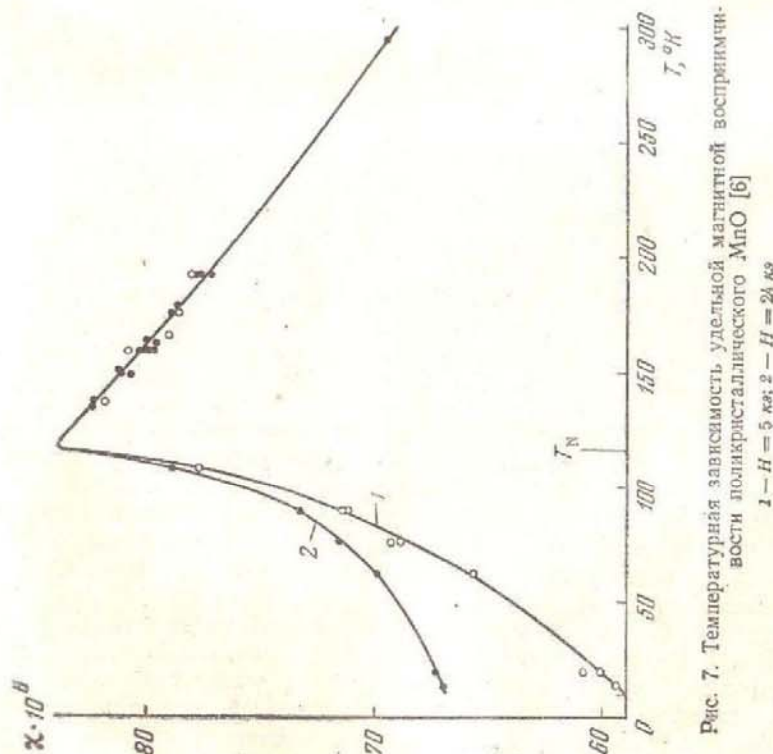


Рис. 7. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости поликристаллического MnO [6]
1 — $H = 5$ кэ; 2 — $H = 24$ кэ

В точке перехода T_N восприимчивость проходит через сравнительно острый максимум. В качестве примера на рис. 7 и 8 приведены температурные зависимости восприимчивости, полученные для MnO [6] и трех безводных сульфатов Ni , Fe и Co [69]. В слабых полях и при $T < T_N$ магнитный момент зависит линейно от поля. Таким образом, поликристаллический антиферромагнетик по магнитным свойствам отличается от парамагнетика только характером температурной зависимости.

В магнитных свойствах монокристаллов проявляются более отчетливо характерные особенности антиферромагнетиков. Поэтому мы начнем обзор магнитных свойств с рассмотрения анизотропии антиферромагнитных монокристаллов.

§ 4. Анизотропия антиферромагнитных монокристаллов

Отличительной особенностью антиферромагнетиков является очень резкая анизотропия магнитной восприимчивости монокристаллов. Как мы покажем ниже, эта анизотропия предсказывается всеми теоретическими работами даже для таких веществ, которые в парамагнитной области обладают ничтожной анизотропией.

Первая работа, в которой это явление было обнаружено экспериментально, была выполнена Гриффелем и Стаутом [10] на монокристалле MnF_2 , имеющем тетрагональную структуру. Позднее Стаут и Матарассе [71] исследовали монокристаллы FeF_2 и CoF_2 . Недостаток этих работ состоит в том, что в них измерялась только разность главных восприимчивостей ($\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$). Для нахождения абсолютных значений $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ авторы вынуждены были комбинировать свои данные с результатами других работ по измерению χ на порошках, что сильно снижает ценность полученных результатов, так как расхождения в абсолютных значениях χ у разных авторов часто доходят до 10%. Позднее Бизет и Тсай [70] провели измерения главных восприимчивостей на монокристалле MnF_2 . На рис. 9—11 приведены результаты, полученные в цитированных работах для группы фторидов переходных элементов (на магнитных свойствах NiF_2 , обнаруживающего слабый ферромагнетизм, мы остановимся в главе VI). Как отмечалось выше, согласно нейтроннографическим данным, магнитная структура этих трех фторидов одинакова и направление спонтанной намагниченности совпадает с главной осью их тетрагональной решетки (см. рис. 3). В случае MnF_2 и FeF_2 мы имеем удовлетворительное качественное согласие с основными представлениями теории (в случае FeF_2 следует учесть относительно небольшую анизотропию в парамагнитном состоянии) — $\chi_{\parallel}$ убывает с понижением температуры, стремясь к нулю при $T \rightarrow 0$; $\chi_{\perp}$ остается практически постоянной ниже T_N . Совершенно непохожая картина наблю-

дается у CoF_2 . Главные трудности связаны с объяснением сильного роста $\chi_{\perp}$ и того факта, что $\chi_{\parallel}$ не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Последнее требование вытекает не только из теории молекулярного поля, но и из более строгой теории спиновых волн.

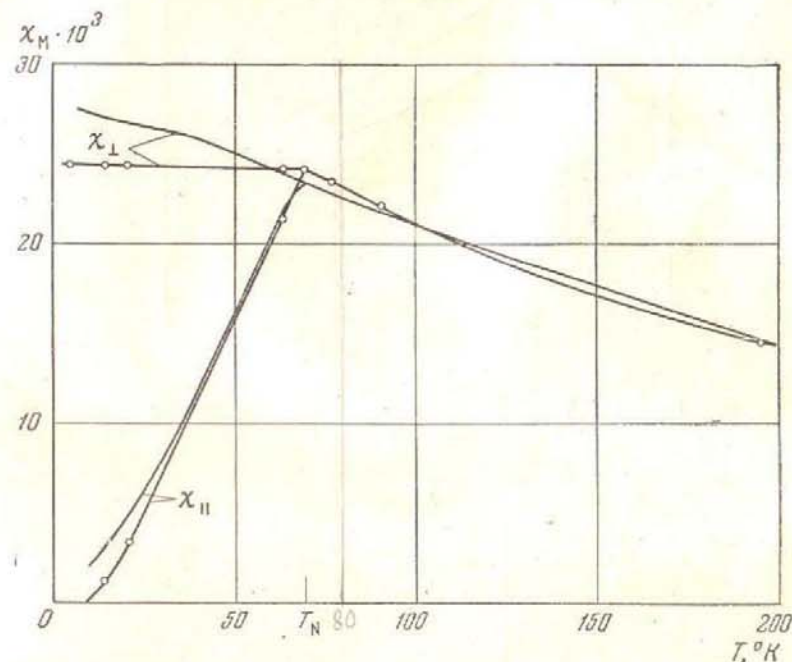


Рис. 9. Температурная зависимость молярной восприимчивости монокристалла MnF_2 (кривая с точками — по данным [70]; кривая без точек — по данным [10])

Проведенное Д. Н. Астровым, А. С. Боровиком-Романовым и М. П. Орловой повторение измерений восприимчивости порошка CoF_2 [72] привело к отличающимся результатам* (рис. 12), которые, однако, не содержали указанных противоречий с теорией. Следует отметить, что поскольку при пересчете значение параллельной восприимчивости получается как разность двух больших величин $\chi_{\parallel} = \chi_p - \frac{2}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$, ошибка в этой величине может достигать $\sim \pm 3 \cdot 10^{-3}$ CGSM/моль, т. е. около 30% приведенной на графике величины. При наблюдении пьезомагнетизма в CoF_2

* В работе [72] была допущена ошибка в расчетах, которая исправлена в приводимых на рис. 12 результатах.

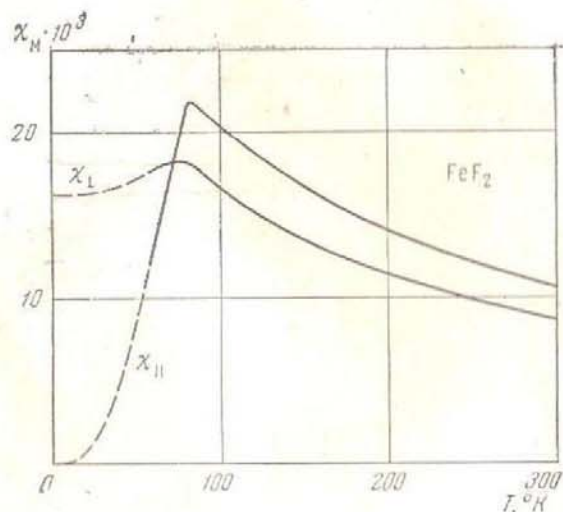


Рис. 10. Температурная зависимость молярной восприимчивости FeF_2 [71].

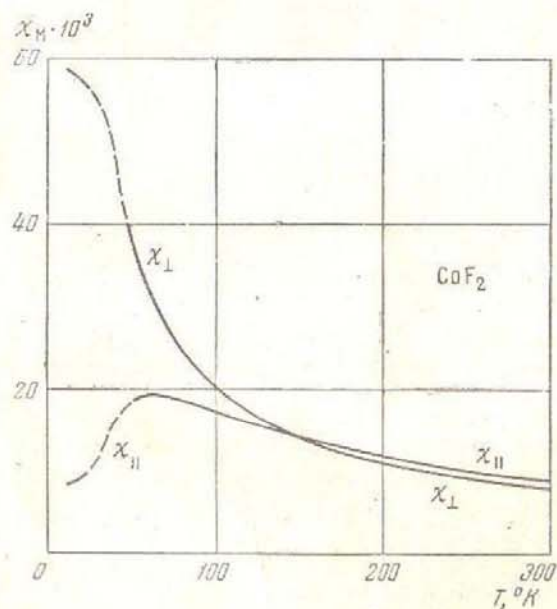


Рис. 11. Температурная зависимость молярной восприимчивости монокристалла CoF_2 из данных по восприимчивости порошка χ_p [140] и разности $(\chi_{\perp} - \chi_{||})$ [71].

[45] (см. главу VI) А. С. Боровик-Романов, правда с погрешностью $\sim 10\%$, определил абсолютные значения $\chi_{||}$ и $\chi_{\perp}$ при $T = 20,4^\circ \text{K}$. Полученные значения $\chi_{||} = 13 \cdot 10^{-3} \text{ CGSM/моль}$ и $\chi_{\perp} = 56 \cdot 10^{-3} \text{ CGSM/моль}$ ближе к величинам, приведенным на рис. 11. Все сказанное указывает на необходимость проведения

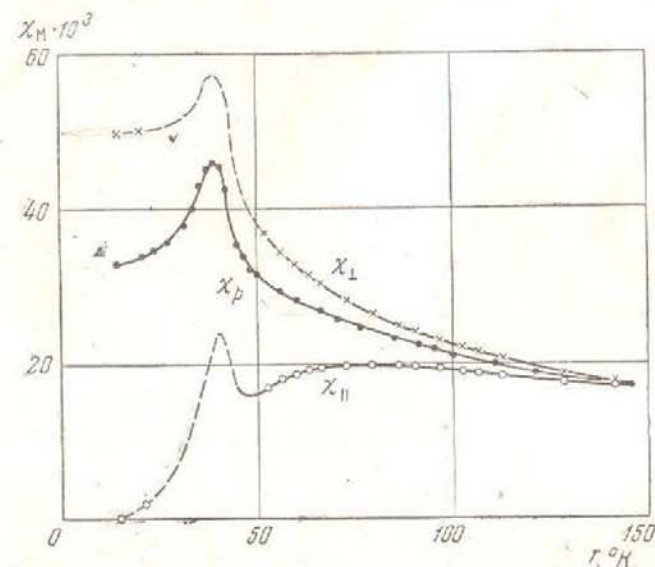


Рис. 12. Температурная зависимость молярной восприимчивости поликристаллического CoF_2 — χ_p [72].

$\chi_{\perp}$ и $\chi_{||}$ вычислены сопоставлением этих данных с разностью $(\chi_{\perp} - \chi_{||})$, измеренной в работе [71].

непосредственных измерений главных восприимчивостей CoF_2 , так как данные, получаемые комбинированием результатов, полученных в разных лабораториях, совершенно не надежны. На последней Гренобльской конференции Фонер [32] сообщил, что им закончены измерения $\chi_{||}$ и $\chi_{\perp}$ CoF_2 . Не приводя экспериментальных результатов, он указал следующее: 1) $\chi_{\perp}$ убывает с уменьшением температуры, 2) $\chi_{||}$ не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

Ряд авторов исследовали анизотропию магнитных свойств кубических окислов MnO [73], NiO и CoO [74]. При этом было установлено, что MnO и NiO не обнаруживают никакой анизотропии и данные для монокристаллов совпадают с результатами на порошках. В случае CoO наблюдается небольшая анизотропия ниже T_N (рис. 13). Восприимчивость $\chi[100]$ падает примерно на 30%, в то время как $\chi[010]$ и $\chi[001]$ остаются постоянными

(видный на рисунке подъем χ при низких температурах, очевидно, обусловлен парамагнитными примесями). Изотропность магнитных свойств монокристаллов MnO и NiO , очевидно, связана с наличием в кубическом кристалле доменов, в которых спины лежат в четырех различных плоскостях (111) [47]. Наблюдаемую анизотропию

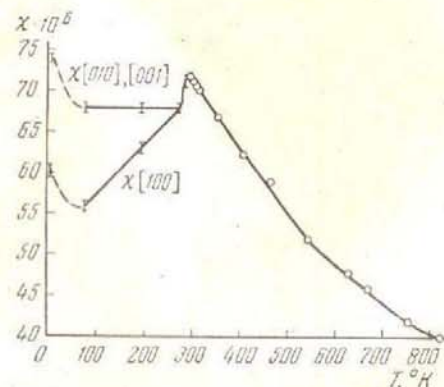


Рис. 13. Температурная зависимость удельной восприимчивости монокристалла CoO [74]

в случае CoO автор этой работы связывает с несовершенством кристалла. Мы видим, что изучение кубических окислов не представляет большого интереса с точки зрения выяснения магнитной анизотропии антиферромагнитных монокристаллов.

Из группы антиферромагнитных сульфатов, имеющих ромбическую структуру, для двух соединений были получены данные на монокристаллах. Н. М. Крейнес [75], изучая анизотропию восприимчивости CuSO_4 , обнаружила аномальный рост $\chi_{\perp}^*$ при приближении к T_N в парамагнитной области (рис. 14). В результате этого роста в точке перехода $\chi_{\perp}$ в 4 раза больше, чем $\chi_{\parallel}$. А. С. Боровик-Романов и Н. М. Крейнес исследовали магнитные свойства CoSO_4 [14]. В этом случае, как видно из рис. 15, мы сталкиваемся с двумя любопытными фактами. Во-первых, по одной оси восприимчивость проходит через очень острый и высокий максимум, так что в T_N значение χ_a по этой оси в 4 раза превосходит значение χ по двум другим осям. Во-вторых, ниже T_N

* Нейтронографических исследований магнитной структуры безводных сульфатов не производилось. Поэтому направление спонтанной намагниченности определялось из результатов магнитных исследований.

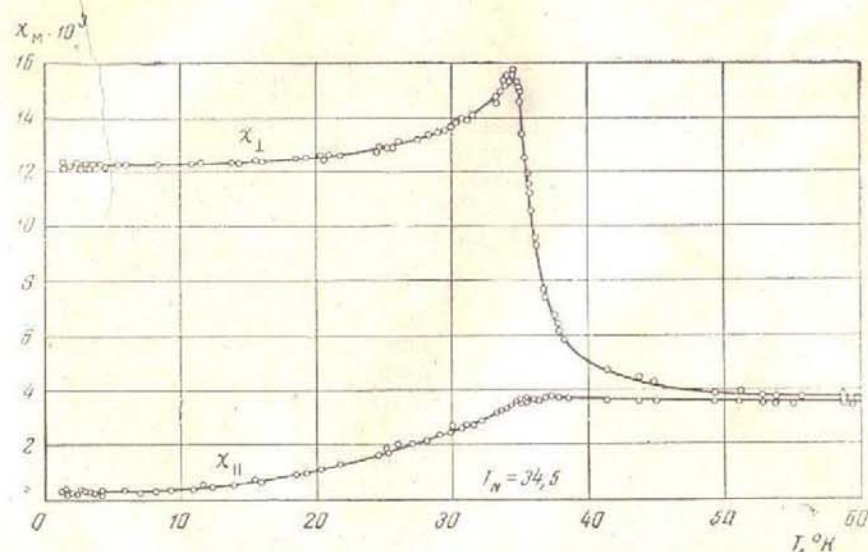


Рис. 14. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ_M монокристалла CuSO_4 [75]

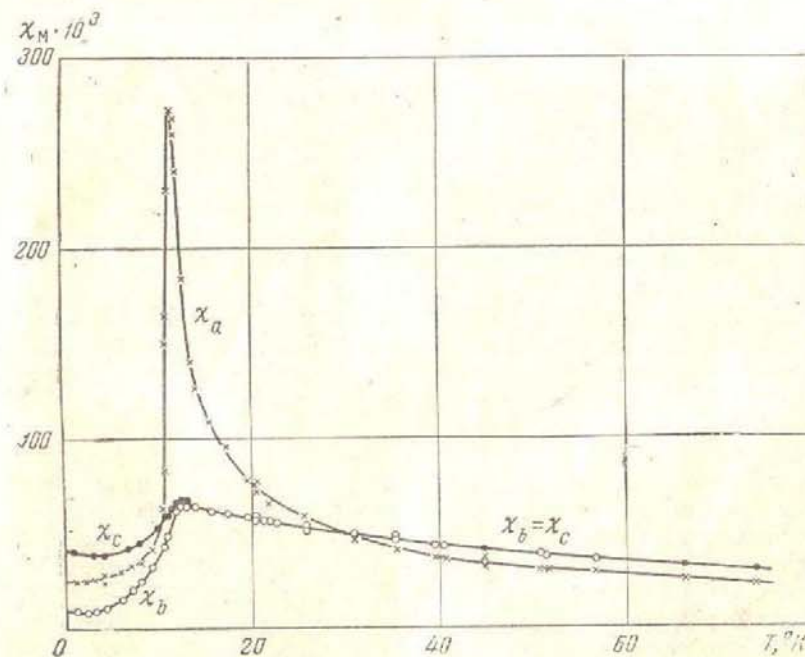


Рис. 15 Температурная зависимость молярной восприимчивости монокристалла CoSO_4 [14]

восприимчивость по всем трем осям становится различной, она убывает с понижением температуры, но ни по одной оси не стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Таким образом, в этом случае магнитные данные не дают даже однозначного вывода относительно направления спонтанной намагниченности.

Из веществ, обладающих ромбоэдрической структурой, исследовалась анизотропия восприимчивости для FeCO_3 и Cr_2O_3 . Резуль-

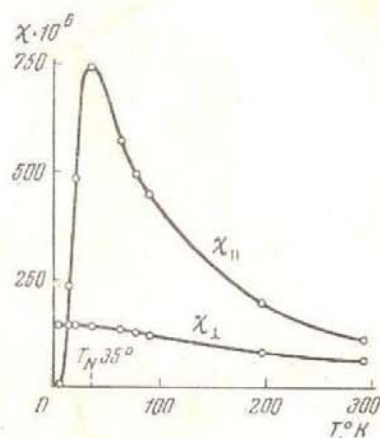


Рис. 16. Температурная зависимость удельной восприимчивости χ монокристалла сидерита (FeCO_3) [70]

FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2), а также ряд кристаллогидратов ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и монокристалла Dy. Результаты исследования этих веществ будут изложены в § 9, 10, 14 и 15 соответственно.

Резюмируя сказанное выше о поведении монокристаллов антиферромагнетиков в слабых магнитных полях, нужно отметить следующее. Экспериментальные результаты подтверждают качественно вывод теории о существовании большой разницы между восприимчивостью, измеренной вдоль направления спонтанной намагниченности подрешеток и перпендикулярно к нему. Установлено также, что $\chi_{\perp}$ быстро убывает с температурой, а $\chi_{\parallel}$ мало зависит от температуры. Важными фактами, не нашедшими пока теоретического объяснения, являются следующие: 1) большая разница (до 4 раз) в значениях восприимчивостей $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ в точке перехода; при этом в некоторых случаях $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$, а в других, наоборот, $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$; 2) отличное от нуля значение $\chi_{\parallel}$ при $T \rightarrow 0$. Последнее обстоятельство является особенно важным, так как оно противоречит теории спиновых волн, основанной на строгом рассмот-

татах для FeCO_3 , полученные Бизеттом и Тсай [70], приведены на рис. 16. Характерным является опять-таки сильная анизотропия в точке перехода ($\chi_{\parallel}/\chi_{\perp} = 5$), а также крутой рост анизотропии в парамагнитной области. Результаты для Cr_2O_3 [76] показывают картину, очень близкую к той, которая наблюдалась для MnF_2 . На магнитных свойствах монокристаллов ромбоэдрических антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом (MnCO_3 , CoCO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) мы остановимся ниже.

Кроме перечисленных выше, были исследованы еще монокристаллы слоистых веществ (MnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CoBr_2 ,

рени спектра антиферромагнетиков. В следующем разделе более подробно рассмотрен вопрос о количественных закономерностях в температурной зависимости $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$.

§ 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости

Мы проведем рассмотрение температурной зависимости магнитной восприимчивости отдельно для трех областей: $T \gg T_N$, $T \sim T_N$ и $T \ll T_N$. При этом мы будем привлекать результаты, полученные как на монокристаллах, так и на порошках, так как целый ряд предсказаний теории (например закон T^2 при низких температурах) может быть проведен в равной степени на обоих объектах.

А. Мы уже указывали, что при $T \gg T_N$ для всех антиферромагнетиков выполняется закон Кюри-Вейсса. В табл. 1—3

Таблица 1

Соединение	Число d-электронов	Постоянные ромбической ячейки			T_N , °K	θ , °K	C_M		$T_N/C_M^{\text{теор}}$
		a	b	c			эксперим.	теорет.	
NiSO_4	8	4,62	6,51	8,49	37	-82	1,83	0,99	37
CoSO_4	7	4,65	6,66	8,46	12	-47	3,37	1,85	6,5
FeSO_4	6	4,82	6,81	8,67	21	-30,5	3,98	2,96	7,1
CuSO_4	9	4,88	6,66	8,32	34,5	-77,5	0,52	0,37	95
MnSO_4	5	4,86	6,81	8,58	11,5	—	—	4,32	2,7

Таблица 2

Соединение	Число d-электронов	Постоянная кубической ячейки	T_N , °K	θ , °K	C_M		$T_N/C_M^{\text{теор}}$
					эксперим.	теорет.	
NiO	8	4,17	520	—	—	0,99	520
CoO	7	4,25	290	-280	3,05	1,85	157
FeO	6	4,33	188	-190	4,60	2,96	64
MnO	5	4,43	118	-610	4,40	4,32	27

собранны значения постоянных C и θ в законе Кюри-Вейсса для трех групп наиболее хорошо изученных антиферромагнетиков. Вопрос о связи величины θ с величиной обменного взаимодействия и соответственно с T_N мы рассмотрим в § 7. Ниже мы остановимся на вопросах, связанных с вычислением постоянной C .

Таблица 3

Соединение	Число d-электронов	Постоянные тетрагональной ячейки		T_N , °К	θ , °К	C_M		$T_N/C_M^{\text{теор.}}$
		a	c			эксперим.	теорет.	
NiF ₂	8	4,65	3,08	73,2	-100	1,3	0,99	74
CoF ₂	7	4,69	3,19	37,7	-52,7	3,29	1,85	20
FeF ₂	6	4,67	3,30	78,3	-117	3,88	2,96	26
MnF ₂	5	4,87	3,31	66,5	-97	4,47	4,32	15

Как видно из табл. 1—3, экспериментальные значения C_M для соединений, содержащих один и тот же ион, колеблются не больше, чем в случае парамагнитных солей без обменного взаимодействия. Наиболее отчетливо это видно на примере иона Mn^{++} , для которого значения C_M не отличаются одно от другого больше, чем на 5%, т. е. по существу лежат в пределах экспериментальных погрешностей. Эти экспериментальные факты, а также теоретические соображения показывают, что при высоких температурах мы можем пользоваться обычной теорией парамагнетизма для вычисления постоянной C_M . В фундаментальных исследованиях Ван-Флека [77], а также в работах Пенни и Шлаппа [78], основанных на работе Бете [79], было показано, что существенную роль в парамагнетизме ионов переходных элементов играет расщепление основного электронного состояния иона спин-орбитальным взаимодействием и неоднородными электрическими полями кристаллической решетки, в которой находится рассматриваемый ион*. В дальнейшем Прайс [81] развил очень удобный аппарат для решения подобных задач. Абрагам и Прайс [82], пользуясь этим аппаратом, рассмотрели магнитные свойства ряда конкретных парамагнитных солей. В общих чертах решение задачи сводится к следующему.

Под действием кристаллического электрического поля снимается вырождение с пространственного распределения орбитального момента. Величина этого взаимодействия $\sim 10^4$ см⁻¹, так что практически при всех температурах магнитный ион находится на нижнем орбитальном уровне. Будем считать, что этот уровень без учета спинового вырождения является синглетным (с энергией E_0). Рассмотрим гамильтониан иона с учетом остальных видов энергии: спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия с внешним магнитным полем H

$$\mathcal{H} = E_0 + \lambda \hat{L} \hat{S} + \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) H. \quad (2)$$

* Подробный обзор этих вопросов можно найти в монографии С. В. Вонсовского [80].

В первом приближении для синглетного уровня среднее значение L равно нулю и магнитный момент иона определяется только спиновым магнитным моментом (так называемое замораживание орбитального момента). В этом приближении вычислены значения

$C_M^{\text{теор.}}$ в табл. 1—3 по формуле $C_M = \frac{4N\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$. Однако во

втором приближении в выражении для энергии появляются члены, связанные с отличными от нуля недиагональными элементами L :

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \quad (3)$$

где E_n — энергии возбужденных орбитальных уровней. Выражение для энергии во втором приближении имеет вид

$$E_2 = E_0 + 2\mu_B (\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) S_i H_j - \lambda^2 \Lambda_{ij} S_i S_j - \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j. \quad (4)$$

Первый член в этом выражении соответствует зеемановской энергии с тензорным g -фактором

$$g_{ij} = \delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}. \quad (5)$$

Второй член дает расщепление спиновых уровней в отсутствие внешнего магнитного поля. Наконец, третий член обуславливает возникновение так называемого поляризационного парамагнетизма, не зависящего от температуры.

В большинстве случаев последними двумя членами в (4) можно пренебречь и тогда основной результат совместного влияния кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия состоит в том, что при вычислении константы C_M в законе Кюри-Вейсса по формуле

$$C_M = \frac{Ng_i^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k} \quad (6)$$

g -фактор оказывается отличным от 2 и величина его анизотропна. Эти эффекты пропорциональны $\lambda/(E_n - E_0)^*$. Такого происхождения, очевидно, анизотропия восприимчивости в FeF₂ (см. рис. 10), FeCO₃ (см. рис. 16) и других соединениях при температурах много выше T_N .

Особое место занимают соединения с ионами Co^{++} . Многие из них обнаруживают аномальный рост анизотропии и отклонения от закона Кюри-Вейсса при понижении температуры ниже 100° К, подобные описанным выше для CoSO₄ и CoF₂. Ряд

* Подробный обзор вопросов, связанных с конкретным определением величин Λ_{ij} , см., например, в [86].

авторов [83—85], объясняя эти аномалии у различных солей Co^{++} , предположили, что они связаны с аномально большими значениями Λ_{ij} . Тогда за счет второго члена в (4) спинное вырождение основного уровня снимается, и он расщепляется на два Крамерсовских дублета. Если предположить, как это сделали Накамура и Такета [85] для CoF_2 , что расстояние между дублетами $\sim 100^\circ \text{K}$, то при приближении к этой температуре начнет происходить преимущественное заполнение нижнего дублета, что приводит к сильному росту анизотропии и резкому отклонению температурной зависимости χ от закона Кюри-Вейсса.

Б. При приближении к температуре перехода закон Кюри-Вейсса перестает выполняться. Это видно из рис. 17, на котором в качестве примера приведены результаты для трех безводных сульфатов Ni , Co , Fe [69]. Аномальное поведение CoSO_4 значительно выше точки Неэля может быть объяснено изложенным выше механизмом расщепления спиновых уровней.

В большинстве случаев отклонения от закона Кюри-Вейсса невелики и, учитывая отсутствие строгих теорий для этой области температур, не могут рассматриваться как некоторая принципиальная особенность перехода в антиферромагнитное состояние. Однако в ряде соединений наблюдается аномальный рост восприимчивости при приближении к T_N .

Наиболее отчетливо аномальный ход восприимчивости в непосредственной близости от точки перехода наблюдается в CuSO_4 [87]. Результаты для поликристаллического CuSO_4 показаны на рис. 18 в координатах $1/\chi$ и T . Ниже 100°K наблюдается небольшое отклонение от прямой, соответствующей закону Кюри-Вейсса. Это отклонение вплоть до $\sim 37^\circ$ не превышает обычно наблюдаемых отклонений ($\sim 7\%$). Однако дальше с понижением температуры наблюдается резкий рост восприимчивости: в интервале температур $\sim 1,5^\circ \text{K}$ восприимчивость увеличивается почти в 2 раза.

Дальнейшее изучение этой аномалии было произведено Н. М. Крейнес [75], исследовавшей магнитные свойства монокристалла CuSO_4 . Ее результаты, о которых мы уже говорили выше (см. рис. 14), подтвердили наличие аномального роста восприимчивости и показали, что растет только перпендикулярная восприимчивость $\chi_\perp$.

Следует заметить, что менее отчетливо такие аномалии наблюдаются и в других соединениях. Так, в CoF_2 и CoSO_4 в непосредственной близости к T_N рост анизотропии гораздо сильнее, чем это можно вывести из простого рассмотрения расщепления спиновых уровней. То же относится и к результатам по FeCO_3 , а также к ряду слоистых антиферромагнетиков, на свойствах которых мы остановимся ниже.

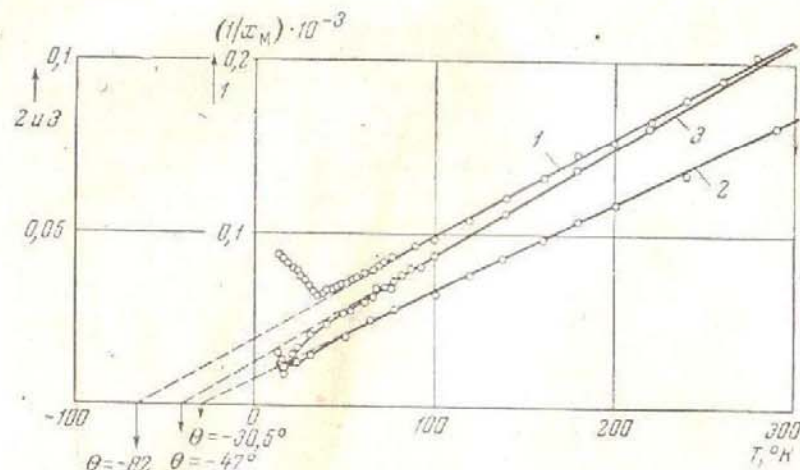


Рис. 17. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости $1/\chi$ трех безводных сульфатов [69]

1 — NiSO_4 ; 2 — FeSO_4 ; 3 — CoSO_4

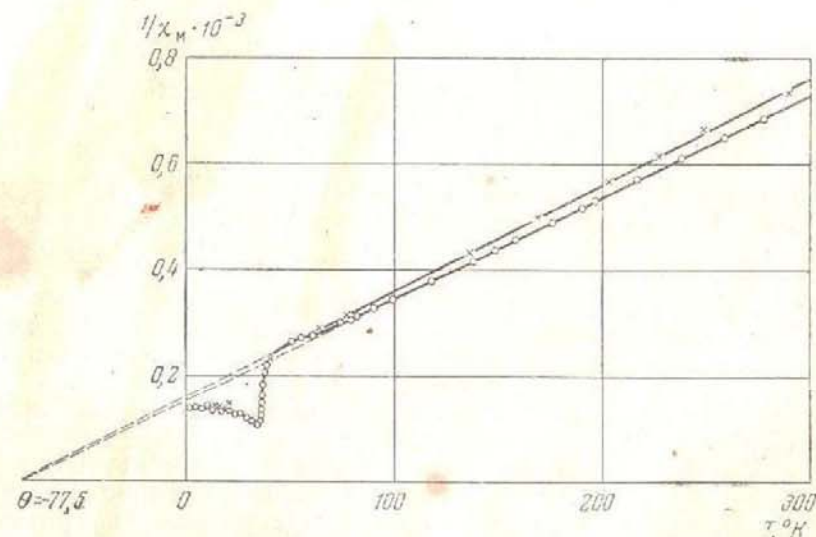


Рис. 18. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости $1/\chi_M$ безводного сульфата меди

x — результаты работы [139]; o — данные работы [87]

В ряде случаев такой резкий рост восприимчивости вблизи T_N можно объяснить в рамках термодинамической теории слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках (см. § 16).

В. При достаточно низких температурах должен наблюдаться квадратичный закон изменения восприимчивости, как это предсказывает теория спиновых волн. При этом, как видно из формулы

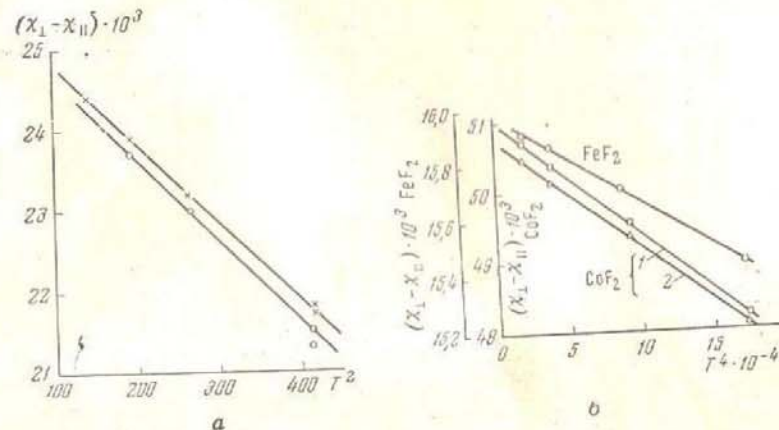


Рис. 19. Температурная зависимость разности молярных восприимчивостей $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$ для трех фторидов от 12 до 20° К

а — MnF₂ (приведены данные для двух образцов) [10]; б — FeF₂ (верхняя прямая) и CoF₂ (нижние прямые, снятые при двух полях: 1 — $H=9,8$ кэ; 2 — $H=6,8$ кэ) [71].

(62), этому закону должны следовать как $\chi_{\parallel}$, так и $\chi_{\perp}$. Поэтому он должен выполняться также и для разности $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$ и для восприимчивости поликристаллов $\chi_p = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$. Однако,

несмотря на большое число работ по исследованию магнитных свойств антиферромагнетиков, в большинстве из них восприимчивость изучалась недостаточно подробно, чтобы полученные в них результаты анализировать с этой точки зрения.

Гриффель и Стаут [10], исследовавшие анизотропию восприимчивости у монокристалла MnF₂, провели достаточно подробные измерения $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$ в области от 12 до 20° К. Их результаты, приведенные на рис. 19, показывают, что во всей этой области температур $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \sim T^2$. Однако в этой же области температур для FeF₂ и CoF₂ наблюдается [71] более сильная зависимость. Для абсолютных значений $\chi_{\perp}$ и $\chi_{\parallel}$ фторидов подробных исследований температурной зависимости не производилось.

Среди сульфатов, исследованных в работе [69], только NiSO₄ обладал достаточно высокой температурой перехода, чтобы по измерениям, доведенным до 14° К, проверять теорию спиновых волн. Для NiSO₄ было найдено (рис. 20), что $\chi \sim a + bT^2$ в области от 14 до 34° К, т. е. отклонение от квадратичного закона начинается за 3° (при 0,9 T_N) до точки перехода. Н. М. Крейнс [75] при исследовании монокристалла CuSO₄ обнаружила, что от 15 до 34° $\chi_{\parallel} \sim a + bT^2$. При этом изменение $\chi_{\perp}$ никакому простому

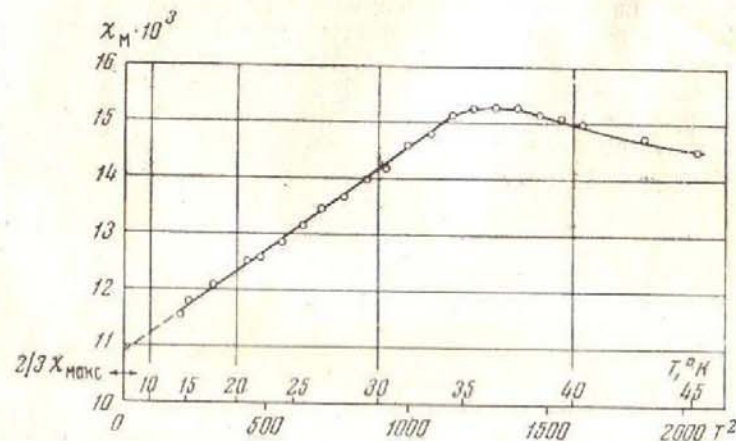


Рис. 20. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости NiSO₄ ниже T_N [69]

степенному закону не подчиняется. Следует отметить, что ниже 15° К, по данным Н. М. Крейнс, $\chi_{\parallel}$ перестает изменяться по квадратичному закону. Отклонение имеет характер перехода к экспоненциальному закону. Однако точность недостаточна, чтобы утверждать это определенно. В случае CoSO₄ ни по одной оси (см. рис. 15) восприимчивость не изменялась по простому степенному закону вплоть до 1,5° К.

Резюмируя результаты цитированных выше работ, можно сказать следующее. На нескольких соединениях наблюдается, что во всяком случае выше 0,4 T_N магнитная восприимчивость (порошка или $\chi_{\parallel}$) изменяется по квадратичному закону. Этот закон выполняется до температур, очень близких к T_N ($\sim 0,9 T_N$). С другой стороны, ни в одной работе не наблюдалось квадратичного убывания $\chi_{\perp}$ — эффект, который согласно теории спиновых волн должен был бы быть всего в 4 раза меньше, чем для $\chi_{\parallel}$. Мы вернемся к вопросу об экспериментальной проверке теории спиновых волн в главе VIII, где подведем окончательные итоги.

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

§ 6. Обменное взаимодействие
и основное состояние антиферромагнетизма

В этом и двух последующих параграфах мы остановимся на теоретическом рассмотрении проблемы антиферромагнетизма и, в частности, на объяснении наблюдающихся магнитных свойств.

Высокие значения температур перехода в антиферромагнитное состояние приводят к выводу, что, так же как и в случае ферромагнетизма, основной энергией, обуславливающей возникновение антиферромагнитного упорядочивания, является обменная энергия. Поскольку выражение для обменной энергии двух магнитных ионов по Гейзенбергу [88] с точностью до постоянной имеет вид

$$E = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2, \quad (7)$$

то в зависимости от знака обменного интеграла J спины этих ионов будут устанавливаться параллельно (ферромагнетизм) или антипараллельно (антиферромагнетизм).

Дополнительная трудность в теории антиферромагнетизма возникает в связи со следующими двумя обстоятельствами: 1°. Во многих соединениях магнитные ионы находятся так далеко один от другого, что ψ -функции их электронов практически не могут перекрываться, что, как известно, является необходимым условием наличия обменного взаимодействия. 2°. На примере магнитной структуры MnO (см. рис. 2) мы видели, что антипараллельными спинами обладают не ближайшие соседние ионы Mn^{++} , а ионы, отделенные один от другого ионами кислорода. Для объяснения этих экспериментальных фактов была предложена идея косвенного обмена. Модель косвенного обмена была выдвинута Крамерсом [89] и разработана применительно к антиферромагнетикам Андерсоном [23]. В основе этой модели лежит предположение о том, что имеющиеся в антиферромагнитных соединениях катионы не все время проводят в основном диамагнитном состоянии, а, отдавая один из p -электронов магнитному иону, переходят в возбужденное состояние. Справедливость такого предположения была позднее подтверждена описанными ниже результатами по наблюдению смещения ядерного резонанса во фторидах переходных элементов. Математическое решение задачи о косвенном обмене приводит к выражению, аналогичному (7), но естественно с другим значением константы взаимодействия. Следует отметить, что проведенные до настоящего времени рассмотрения [23, 89—93] косвенного обменного взаимодействия являются весьма грубым приближением.

Другой важной трудностью, которая возникает при попытках построения строгой теории антиферромагнетизма, является вопрос об основном состоянии. Дело в том, что состояние идеального антиферромагнитного порядка в кристаллической решетке не соответствует минимуму ее энергии. Это связано с тем, что в отличие от ферромагнитного случая в антиферромагнетике при обмене двух соседних спинов происходит нарушение строгого порядка чередующихся спинов. Таким образом, сама природа обменного взаимодействия делает неустойчивым состояние со строгим разделением спинов на две подрешетки. Вопрос о нахождении основного состояния рассматривался в целом ряде работ [31, 28, 29, 32, 94—97] и остался пока не разрешенным. Возникающие при этом трудности подытожены в работах Маршалла [98], а также С. В. Вонсовского [99]. Мы вернемся еще раз к этому вопросу при рассмотрении теории спиновых волн.

Подробный анализ всех вопросов теории антиферромагнетизма выходит далеко за рамки настоящей работы. Мы только упомянули об этих двух основных и пока еще неразрешенных трудностях для того, чтобы подчеркнуть, что, несмотря на успешное теоретическое разрешение частных вопросов в ряде работ, на которых мы остановимся ниже, эти работы не имеют под собой еще достаточно прочного фундамента. Это замечание, естественно, не относится к термодинамическому рассмотрению проблемы антиферромагнетизма.

§ 7. Теория молекулярного поля

Теория молекулярного поля для антиферромагнетиков в своем простейшем виде — модели Вейсса-Ланжевена — была сформулирована в работе Неэля [7]. Ван-Флек [9] дал квантовомеханическую трактовку теории молекулярного поля в рамках одноэлектронной модели. В обеих этих работах учитывается взаимодействие только с ближайшими соседями (1-я координационная сфера), причем считается, что все они имеют противоположно направленные спины. Учет взаимодействия со спинами 2-й координационной сферы был дан в работе Неэля в 1948 г. [8]. Позднее Андерсон [100] обобщил эти работы на случай, когда не все спины ближайших соседей ориентированы антипараллельно, в частности, рассмотрев модель гранецентрированного кубического антиферромагнетика с четырьмя подрешетками. Ниже мы кратко рассмотрим основные выводы, полученные в этих работах.

Потенциал обменного взаимодействия двух магнитных ионов i и j , как указывалось выше,

$$V_{ij} = -2J(\hat{S}_i \hat{S}_j),$$

где J — интеграл обмена, а $\hat{S}_i, \hat{S}_j$ — операторы векторов спиновых моментов ионов. Суммируя этот потенциал по z ближайшим соседям данного иона i и заменяя оператор $\hat{S}_j$ его средним значением $\langle \hat{S}_j \rangle$, мы получим для потенциала взаимодействия

$$V_i = -2zJ\hat{S}_i \langle \hat{S}_j \rangle.$$

Такого же вида потенциал мы, очевидно, получим, если рассмотрим поведение иона i в эффективном магнитном поле

$$H_{\text{эфф}}^i = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} M_j, \quad (8)$$

где $M_j = Ng\mu_B \langle \hat{S}_j \rangle$ — намагниченность подрешетки из ионов j . Заменяя индексы i и j номерами подрешеток 1 и 2 и вводя внешнее поле H , получим

$$H_{\text{эфф}}^1 = H - \gamma M_2; \quad H_{\text{эфф}}^2 = H - \gamma M_1; \quad \gamma = -\frac{2zJ}{Ng\mu_B^2}.$$

Если учесть взаимодействие с ионами второй координационной сферы, то аналогичными рассуждениями мы приходим к формулам

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{эфф}}^1 &= H - \gamma M_2 - \alpha M_1; \\ H_{\text{эфф}}^2 &= H - \gamma M_1 - \alpha M_2. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

При $T \gg T_N$ $H_{\text{эфф}}^i$ мало и поэтому согласно обычной теории парамагнетизма

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= \frac{C}{2T} (H - \alpha M_1 - \gamma M_2); \\ M_2 &= \frac{C}{2T} (H - \gamma M_1 - \alpha M_2), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $C = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k$. В последней формуле S — спиновое квантовое число. Рассмотрение системы уравнений (10) приводит к двум выводам. Во-первых, при $H=0$ система имеет нетривиальное совместное решение при

$$T_N = \frac{C}{2} (\gamma - \alpha). \quad (11)$$

Это температура, начиная с которой возникает упорядочивание подрешеток. С другой стороны, решая (10) при $H \neq 0$ и $T > T_N$,

мы получаем формулу для восприимчивости в парамагнитной области

$$\chi = \frac{C}{T + \theta},$$

где

$$\theta = \frac{C}{2} (\gamma + \alpha). \quad (12)$$

Применимость закона Кюри-Вейсса для антиферромагнетиков подтверждается экспериментальными данными для $T \gg T_N$. При этом, как уже указывалось выше, эксперименты всегда дают $\theta/T_N > 1$ (см. табл. 1—3). Качественно теория молекулярного поля подтверждает этот результат и связывает его, как видно из формул (11) и (12), с наличием взаимодействия с ионами второй координационной сферы.

При $T < T_N$ разложение (10) уже не применимо. Вместо него следует писать систему уравнений

$$M_1 = M_0 B_s(y_1), \quad M_2 = -M_0 B_s(y_2), \quad (13)$$

где M_0 — намагниченность насыщения подрешеток, $B_s(y_i)$ — функция Бриллюэна для спина S , а $y_i = \frac{H_{\text{эфф}}^i \cdot g\mu_B S}{kT}$. Таким образом,

для намагниченности насыщения подрешеток получается такой же закон, как и для ферромагнетиков. Как мы увидим, качественно этот результат согласуется с экспериментальными данными, полученными нейтронографически и из экспериментов по ядерному резонансу. При этом, так же как и в случае ферромагнетиков, количественно формулы (13) во всяком случае непригодны в области низких температур. Что касается области, близкой к T_N , то здесь из уравнений (13) для спонтанной намагниченности мы получим (коэффициент дан для случая $S = \frac{1}{2}$)

$$M_i/M_0 = \sqrt{3(1 - T/T_N)}. \quad (14)$$

Решение уравнений (13) при наличии внешнего поля дает возможность найти зависимость макроскопического магнитного момента $m = M_1 + M_2$ от поля и температуры. В области слабых полей, которой ограничивалось рассмотрение в цитированных выше работах, m линейно зависит от поля. При этом магнитная восприимчивость существенно зависит от направления магнитного поля. Если поле направлено перпендикулярно направлению спон-

танной намагниченности подрешеток, то восприимчивость не зависит от температуры $\chi_{\perp} = \chi(T_N)$. Параллельная восприимчивость сильно зависит от температуры, изменяясь от $\chi_{\parallel} = 0$ до $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} = \chi(T_N)$ при изменении температуры от $T = 0^\circ\text{K}$ до $T = T_N$. Мы не приводим здесь количественных формул для $\chi_{\parallel}$, так как они заведомо не могут выполняться.

Подчеркнем в заключение, что в силу грубости модели молекулярного поля от нее нельзя ожидать правильных количественных выводов, кроме области температур $T \gg T_N$. Однако качественно она объясняет основные экспериментальные факты. В ряде последующих работ теория молекулярного поля была распространена на область сильных полей, а также была учтена анизотропия.

Естественным вопросом является вопрос о зависимости величины обменного взаимодействия от характеристик магнитного иона и соединения, в которое он входит. Некоторые сведения об этом можно получить, изучая изменения T_N при переходе от одного вещества к другому. Как уже отмечалось, температура перехода T_N должна быть пропорциональна величине обменного интеграла. Из формулы (11) следует, что

$$T_N/C = \frac{1}{2} (\gamma - \alpha) \sim z_1 |J_1| - z_2 |J_2|,$$

где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй координационным сферам. Поскольку в ряду изоморфных соединений z_1 и z_2 не меняются, представляет некоторый интерес проследить, как меняется величина обменного взаимодействия с изменением параметров решетки и магнитного иона. В табл. 1—3 приведены соответствующие значения T_N/C_M для трех групп наиболее подробно изученных изоморфных соединений.

Рассмотрение этих таблиц показывает, что общая тенденция для каждой группы соединений состоит в уменьшении величины T_N/C_M с увеличением межатомных расстояний. Резко выпадает из общего правила CuSO_4 . Однако в этом случае сам переход является аномальным. Возможно, что, как это предположил Бизетт [101], наблюдаемая картина главным образом обусловлена увеличением обменного взаимодействия с ростом общего числа d -электронов. В этом случае CuSO_4 перестает быть исключением. Поскольку мы не знаем, как деформируются электронные оболочки при переходе от одного соединения к другому, сейчас трудно сделать однозначное заключение относительно того, какая из причин наблюдаемого изменения обменного взаимодействия является главной. Укажем здесь на две работы, в которых непосредственно наблюдалось смещение T_N при изменении межатомных расстояний путем всестороннего сжатия. Н. П. Гражданкина

[102] для MnTe установила, что $dT_N/dp = 2 \cdot 10^{-3}$ град/кГ/см², а Д. Н. Астров, С. И. Новикова и М. П. Орлова [103] обнаружили также выпявление T_N при всестороннем сжатии MnF_2 , причем $dT_N/dp = 0,7 \cdot 10^{-3}$ град/кГ/см². Мы не останавливаемся здесь на ряде работ по наблюдению изменения T_N и θ в твердых растворах [104—106], так как интерпретация результатов этих работ еще менее однозначна, чем в рассмотренных выше изоморфных рядах.

§ 8. Термодинамическая теория антиферромагнетизма

В своей теории фазовых переходов 2-го рода Л. Д. Ландау [107, 43] показал, как по известной симметрии кристалла выше точки перехода определить возможные классы его симметрии ниже точки фазового перехода. И. Е. Дзялошинский [42, 67] подробно рассмотрел применение этой теории к переходам в антиферромагнитное состояние. В этом случае изменение симметрии связано с появлением отличной от нуля функции $j(xyz)$. Если рассматривать переходы без изменения элементарной ячейки, то для определения магнитной структуры вместо функции $j(xyz)$ достаточно задать средние значения магнитных моментов всех ионов, входящих в элементарную ячейку S_i . Термодинамический потенциал Φ вблизи точки перехода можно разложить в ряд по степеням компонент векторов S_i . В силу инвариантности Φ относительно операции R в разложение войдут только четные степени. Далее разложение должно быть инвариантным относительно всех преобразований симметрии кристаллографической группы симметрии данного кристалла. Из минимума этого потенциала найдутся равновесные значения S_i , определяющие магнитную структуру кристалла в антиферромагнитном состоянии.

Для примера рассмотрим одноосный антиферро-тип с двумя магнитными ионами в элементарной ячейке. Место векторов S_1 и S_2 введем независимо преобразующиеся при всех преобразованиях симметрии векторы

$$l = S_1 - S_2 \text{ и } m = S_1 + S_2. \quad (15)$$

Вектор m есть просто средний магнитный момент элементарной ячейки, а вектор l мы будем в дальнейшем называть антиферромагнитным вектором, так как он определяет направление и величину намагниченности подрешеток.

Разложение термодинамического потенциала по компонентам l и m в присутствии внешнего поля H имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2} l^2 + \frac{B}{2} m^2 + \frac{a}{2} (l_x^2 + l_y^2) + \frac{b}{2} (m_x^2 + m_y^2) + \\ + \frac{C}{4} l^4 + \frac{D}{2} (lm)^2 + \frac{D'}{2} l^2 m^2 - mH + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

В этом выражении имеются члены, не зависящие от ориентации векторов $\mathbf{l}$ и $\mathbf{m}$ (а соответственно S_1 и S_2) относительно осей кристалла, представляющие, очевидно, энергию обменного взаимодействия, и члены анизотропные, возникающие благодаря релятивистским взаимодействиям: спин-орбитальным и дипольным. Последние должны быть в 10^2 — 10^5 раз меньше первых. Поэтому можно ограничиться одними обменными членами четвертого порядка.

Проведем сначала рассмотрение в отсутствие внешнего поля ($\mathbf{H} = 0$). В парамагнитной фазе $A > 0$ и $B > 0$ и минимуму Φ соответствует $\mathbf{l} = \mathbf{m} = 0$. Ниже точки перехода $A < 0$ и минимуму Φ соответствует $\mathbf{l} \neq 0$, $\mathbf{m} = 0$. (Условие $B < 0$ соответствует обычному ферромагнетизму.) В точке перехода A (или $A + a$) обращается в нуль, так что можно считать

$$A = \lambda(T - T_N). \quad (17)$$

Минимизация потенциала (16) приводит к уравнениям

$$(A + a + Cl^2)l_x = 0; \quad (A + a + Cl^2)l_y = 0; \quad (A + Cl^2)l_z = 0.$$

Эта система имеет два решения, соответствующие двум возможным состояниям антиферромагнитного упорядочивания:

$$\left. \begin{aligned} 1) \quad l_z \neq 0; \quad l_x = l_y = 0; \quad 2) \quad l_z = 0; \\ l^2 = -\frac{A}{C}; \quad -l^2 = \frac{A+a}{C}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Подставляя выражения для l^2 в (16), можно найти значения Φ для обоих состояний

$$\Phi_1 = -\frac{A^2}{4C} \quad \text{и} \quad \Phi_2 = -\frac{(A+a)^2}{4C}.$$

При $a < 0$ $\Phi_2 < \Phi_1$ и, следовательно, термодинамически устойчивым будет состояние с $l_z = 0$. При $a > 0$ осуществляется состояние с антиферромагнитным вектором, направленным параллельно оси.

Формулы (17) и (18) дают выражение для температурной зависимости намагниченности подрешеток

$$l = \sqrt{\frac{\lambda}{C}(T_N - T)}. \quad (19)$$

Здесь мы пренебрегли величиной a ($a \ll A$), обуславливающей разные значения температуры перехода в 1) и 2) состояния (см. § 10). Заметим, что формула (19) с точностью до коэффициента

подтверждает результат, полученный в теории молекулярного поля [см. формулу (14)].

Минимизация потенциала (16) по $\mathbf{m}$ при $\mathbf{l} = 0$ (т. е. в парамагнитной области) и отличном от нуля поле $\mathbf{H}$ приводит нас к следующим формулам для зависимости $\mathbf{m}$ от $\mathbf{H}$:

$$m_x = \frac{H_x}{B+b}; \quad m_y = \frac{H_y}{B+b}; \quad m_z = \frac{H_z}{B}. \quad (20)$$

Таким образом, постоянная b определяет анизотропию восприимчивости в парамагнитной области, а константа B есть величина обратной восприимчивости в точке перехода. В дальнейшем мы пренебрежем анизотропией восприимчивости в парамагнитной области ($b = 0$). Тогда минимизация потенциала Φ при заданном $\mathbf{l} \neq 0$ приводит нас к следующей зависимости $\mathbf{m}$ от $\mathbf{H}$ в антиферромагнитной области:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{B + D'l^2} \left\{ \mathbf{H} - \frac{D}{B + (D + D')l^2} (\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}) \mathbf{l} \right\}. \quad (21)$$

Формула (21) подтверждает анизотропию магнитных свойств антиферромагнетика. В частности, когда поле направлено вдоль спонтанной намагниченности ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}$) из (21), получается выражение для параллельной восприимчивости

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{B + (D + D')l^2}. \quad (22)$$

Эксперименты показывают, что $\partial \chi_{\parallel} / \partial T > 0$, поэтому необходимо, чтобы $D + D' > 0$. Аналогично для перпендикулярной восприимчивости ($\mathbf{H} \perp \mathbf{l}$) мы получаем

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B + D'l^2}. \quad (23)$$

Сравнение с экспериментом показывает, что $D' \ll D$. Приведенные формулы показывают физический смысл констант, входящих в разложение термодинамического потенциала, а также указывают пути их экспериментального определения. Заметим еще, что при помощи (22) и (23) формула (21) может быть переписана в следующем виде:

$$\mathbf{m} = \chi_{\perp} \mathbf{H} - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (\mathbf{H} \parallel \boldsymbol{\gamma}) \boldsymbol{\gamma}, \quad (21')$$

где $\boldsymbol{\gamma}$ — единичный вектор в направлении антиферромагнитного вектора.

Наиболее интересные результаты термодинамическая теория дает при рассмотрении более сложных структур. Приложение ее к объяснению явления слабого ферромагнетизма мы дадим в главе VI.

АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

До сих пор мы рассматривали поведение антиферромагнетиков в слабых магнитных полях, т. е. считали, что магнитная энергия много меньше как обменной энергии, так и энергии анизотропии. Уже простые качественные соображения показывают, что должно существовать два критических поля, при которых изменяется магнитная структура антиферромагнетика. Во-первых, при некотором значении магнитного поля H_c разность магнитных энергий антиферромагнетика при параллельной и перпендикулярной взаимной ориентации внешнего поля и направления спонтанной намагниченности подрешеток $-\frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})H_c^2$ становится равной энергии анизотропии. Очевидно, что при $H > H_c$ намагниченность подрешеток будет всегда устанавливаться перпендикулярно приложенному полю (если $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$). Второе критическое поле — это поле, в котором магнитная энергия становится равной обменной энергии. При этом должна разрушаться антиферромагнитная структура. В этой главе мы рассмотрим оба эти явления.

§ 9. Опрокидывание подрешеток антиферромагнетика в магнитном поле

Явление опрокидывания подрешеток в магнитном поле $H > H_c$, когда это поле приложено вдоль оси спонтанной намагниченности подрешеток, было предсказано Неэлем [7] и впервые наблюдалось при изучении ядерного парамагнитного резонанса [11] и магнитной восприимчивости [12] антиферромагнитного монокристалла $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мы приведем здесь результаты магнитных измерений ван ден Ханделя, Гийсмана и Поулиса [12], на которых явление опрокидывания видно особенно отчетливо. На рис. 21 приведена зависимость магнитного момента от напряженности поля, приложенного по осям a и c . В $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ намагниченность подрешеток направлена по оси a , поэтому, когда поле направлено вдоль a , измеряется $\chi_{\parallel}$, которая очень мала и много меньше $\chi_{\perp}$, измеренной вдоль оси c . Однако при достижении поля ~ 6 кэ намагниченность вдоль a скачком увеличивается, после чего восприимчивости по обеим осям оказываются примерно одинаковыми. Таким образом, при $H > 6$ кэ всегда измеряется $\chi_{\perp}$, т. е. намагниченность подрешеток всегда устанавливается перпендикулярно полю. На рис. 22 показаны результаты, полученные при различных углах ψ между полем H и направлением оси a (в плоскости ab). Эти результаты удовлетворительно согласуются с формулой, выведенной Неэлем [7] из теории молеку-

лярного поля. Ниже мы дадим вывод той же формулы из рассмотренной в главе III теории фазовых переходов 2-го рода для антиферромагнетиков [21].

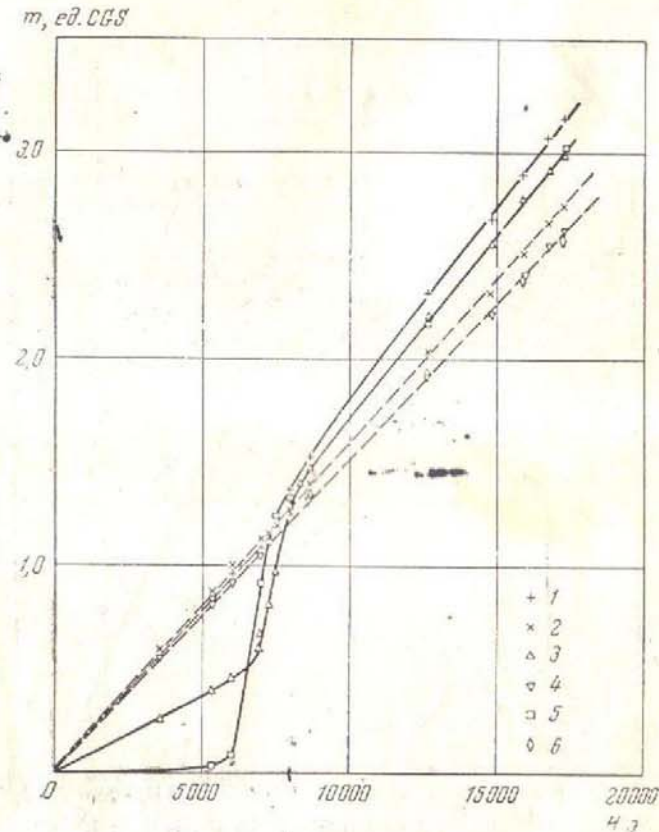


Рис. 21. Зависимость намагниченности m от поля H для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12]

1 — $T=4.1^\circ\text{K}$, $H\parallel a$; 2 — $T=4.1^\circ\text{K}$, $H\parallel b$; 3 — $T=3.02^\circ\text{K}$, $H\parallel a$; 4 — $T=3.02^\circ\text{K}$, $H\parallel b$; 5 — $T=1.57^\circ\text{K}$, $H\parallel a$; 6 — $T=1.57^\circ\text{K}$, $H\parallel b$

Перепишем разложение термодинамического потенциала для одноосного антиферромагнетика [16] в следующем виде:

$$\tilde{\Phi} = \frac{a^*}{2} (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) + \frac{B^*}{2} m^2 + \frac{D^*}{2} (m\gamma)^2 - mH. \quad (24)$$

Здесь вектор γ — это единичный вектор в направлении l . Такая замена позволяет использовать разложение (24) и вдали от точки

перехода и, кроме того, устраняет известные возражения, связанные с особенностями Φ [43]. При этом коэффициенты разложения теперь имеют другой смысл: в (16) это были константы,

m. ed. CGS

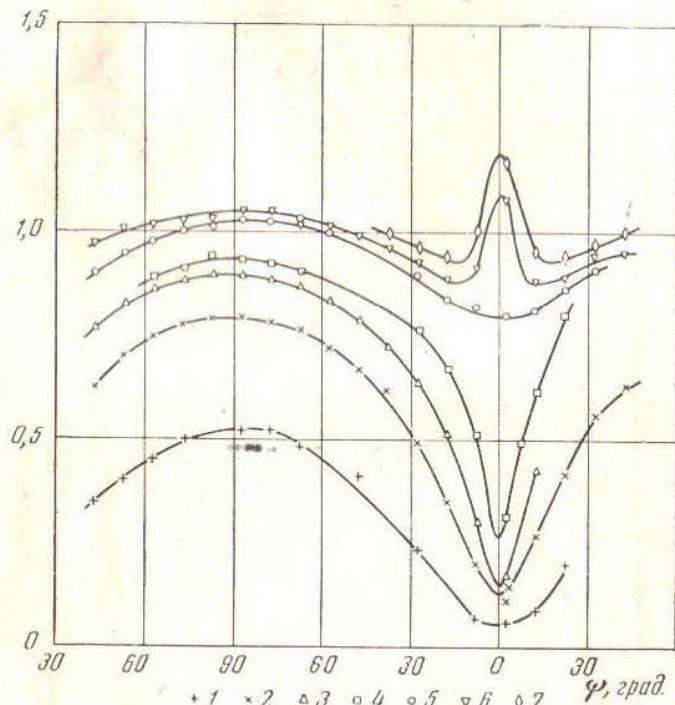


Рис. 22. Зависимость магнитного момента m от угла между полем и осью a в кристалле $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (плоскость ab) [12] при $T=2,1^\circ \text{K}$
 H (в кэ) = 3,6 (1); 5,3 (2); 6,0 (3); 6,3 (4); 7,0 (5); 7,25 (6); 7,45 (7)

а теперь они существенно зависят от температуры, являясь функциями l^2 :

$$\begin{aligned} a^* &= al^2 + \dots \\ B^* &= B + D'l^2 \dots \\ D^* &= Dl^2 + \dots \end{aligned}$$

Соответственно, формулы (22), (23) для восприимчивости теперь примут вид

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B^*}; \quad \chi_{\parallel} = \frac{1}{B^* + D^*}; \quad \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = \frac{D^*}{B^*(B^* + D^*)}. \quad (25)$$

Подставляя (21') в (24), найдем зависимость $\tilde{\Phi}$ от γ и H :

$$\tilde{\Phi} = \frac{a^*}{2} (\gamma_x^2 + \gamma_y^2) - \frac{\chi_{\perp}}{2} H^2 + \frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{2} (\gamma H)^2. \quad (26)$$

Теперь удобно ввести полярные координаты. Угол между γ и осью кристалла z обозначим через ϑ . В плоскости, перпендикулярной оси, мы не имеем избранных направлений, поэтому здесь достаточно ввести угол β между проекциями на эту плоскость векторов γ и H . Тогда, вводя $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$, получим следующие два уравнения, из которых находятся равновесные значения ϑ и β при заданном значении H :

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \vartheta} = a^* \sin \vartheta \cos \vartheta + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (\gamma H) (H_{\perp} \cos \vartheta \cos \beta - H_{\parallel} \sin \vartheta) = 0; \quad (27)$$

$$\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \beta} = -(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (\gamma H) H_{\perp} \sin \vartheta \cdot \sin \beta = 0. \quad (28)$$

Отсюда видно, что, если $\gamma H = 0$, то $\sin \vartheta \cos \vartheta = 0$, причем минимуму $\tilde{\Phi}$ при $a^* > 0$ соответствует $\sin \vartheta = 0$. Таким образом, если магнитное поле приложено перпендикулярно оси z , то γ всегда направлен по оси.

Если $\gamma H \neq 0$ и поле направлено вдоль оси z ($H_{\perp} = 0$), то (27) переходит в

$$a^* \sin \vartheta \cos \vartheta - (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) H_{\parallel}^2 \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta = 0. \quad (29)$$

Это уравнение имеет решением любые значения ϑ при

$$H_c^2 = \frac{a^*}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}} = \frac{aB}{D} \{B + (D + 2D')l^2\} \approx \frac{aB^2}{D}. \quad (30)$$

Это критическое поле. При $H < H_c$ минимуму потенциала соответствует решение $\sin \vartheta = 0$, т. е. намагниченность направлена вдоль оси, при $H > H_c$ равновесным является решение $\cos \vartheta = 0$, т. е. скачком происходит опрокидывание подрешеток, как это и наблюдалось в описанных выше экспериментах.

В общем случае произвольного направления поля ($H\gamma \neq 0$ и $H_{\perp} \neq 0$ из (28) получаем $\sin \beta = 0$ и, следовательно, $\cos \beta = \pm 1$. Нетрудно показать, что минимуму $\tilde{\Phi}$ всегда соответствует $\cos \beta = -1$ (если, не нарушая общности, предположить, что $\vartheta < \frac{\pi}{2}$, а так-

же и угол между полем и осью — $\psi < \frac{\pi}{2}$. Тогда, решая (27), приходим к формуле

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\sin 2\psi}{H_c^2/H^2 - \cos 2\psi}, \quad (31)$$

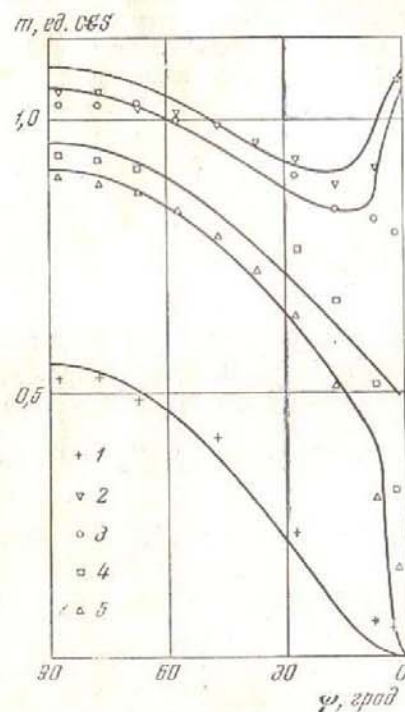


Рис. 23. Сравнение экспериментальных данных, приведенных на рис. 22, с формулами (32), (33) [12]

1 — $H/H_c = 0,569$; 2 — $H/H_c = 1,145$; 3 — $H/H_c = 1,106$; 4 — $H/H_c = 1,000$; 5 — $H/H_c = 0,948$

ны при $T = 2,1^\circ\text{K}$, когда условие $\chi_{\parallel} = 0$ еще не выполняется, согласие следует признать удовлетворительным. Отметим, что более подробно процесс опрокидывания подрешеток в ромбическом кристалле был рассмотрен Гортером и Хантесом [109].

если ввести угол $\varphi = \theta + \psi$, т. е. угол между $\mathbf{H}$ и γ , то формула (31) переходит в

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{\sin 2\psi}{\cos 2\psi - H^2/H_c^2}. \quad (32)$$

Эта формула была впервые выведена Неелем [7] на основании простейшей модели молекулярного поля и позднее К.Б. Власовым [108] в его теории энергетических центров тяжести. Вывод ее на основании термодинамической теории был дан А.С. Боровиком-Романовым [21].

Если считать, что $\chi_{\parallel} = 0$, то из формулы (21') получаем

$$\mathbf{m} = \chi_{\perp} \mathbf{H} - \chi_{\perp} H \cos \varphi \cdot \gamma.$$

Проекция этого момента на направление приложенного поля

$$m_{\varphi} = m_{\perp} \sin^2 \varphi. \quad (33)$$

На рис. 23 приведено сравнение формул (32) и (33) с результатами измерений $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Учитывая, что экспериментальные результаты получены

Ниже мы покажем (см. главу VII), что выведенная здесь формула для H_c (30) совпадает с формулой теории спиновых волн, определяющей эффективное поле, характеризующее энергетическую щель в спектре спиновых волн.

§ 10. Разрушение антиферромагнитного упорядочивания в сильных магнитных полях

Как мы уже указывали в начале этой главы, кроме критического поля опрокидывания подрешеток H_c , должно существовать еще одно критическое поле, в котором антиферромагнетизм разрушается. Разрушение антиферромагнетизма должно наступить, когда магнитная энергия в поле сравняется с обменной энергией. При абсолютном нуле обменная энергия по порядку величины равна kT_N . Поэтому величину критического поля можно

оценить из соотношения $\mu H_{\text{крит}} \sim kT_N$, т. е. $H_{\text{крит}} \sim \frac{kT_N}{\mu_{\text{эфф}}}$. С повышением температуры величина $H_{\text{крит}}$, очевидно, будет убывать вместе с уменьшением обменной энергии, обращаясь в нуль при T_N .

Для экспериментального обнаружения этого явления Генри [15,16] произвел исследование антиферромагнетиков с низкой точкой перехода ($\sim 2^\circ\text{K}$) в сильном магнитном поле (до 60 кэ). На рис. 24 приведена полученная им для $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ зависимость магнитного момента от температуры для различных значений приложенного поля. С повышением напряженности поля максимум на кривых $m(T)$ смещается в сторону низких температур. Если считать, что этот максимум и в сильных полях соответствует переходу в антиферромагнитное состояние, то из этих данных можно получить кривую $H_{\text{крит}}(T)$, приведенную на рис. 25. Для всех пар значений H, T , лежащих под кривой, вещество находится в антиферромагнитном состоянии; выше этой кривой оно находится в парамагнитном состоянии.

Недавно Гийсман, Поулс и ван ден Хандель [17] повторили изучение фазовых диаграмм для $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, однако уже на монокристаллических образцах. При этом измерения велись только до полей ~ 17 кэ и поэтому они смогли изучить только часть фазовой диаграммы, близкую к T_N . Кроме магнитных измерений, в этой работе изучался ядерный и электронный резонанс, что позволило более точно определять точки на фазовой диаграмме. Их результаты для $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 26.

Теоретически вопрос о фазовой диаграмме антиферромагнетиков был рассмотрен Гортером и фан Пески-Тинберген [19] в рамках теории молекулярного поля. Основные результаты этой

работы могут быть проиллюстрированы на рис. 27, I, где показана фазовая диаграмма для случая, когда внешнее поле направлено по оси легкого намагничивания. Здесь пунктирные линии соответствуют переходам в термодинамически неустойчивые состояния, а сплошные — реально осуществляющимся переходам. Состояние a — антиферромагнетизм с намагниченностью подрешеток,

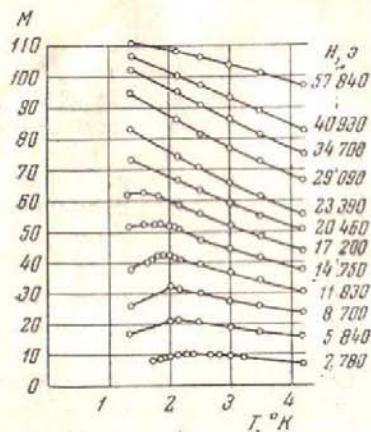


Рис. 24. Температурная зависимость магнитного момента (в относительных единицах) для $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [16]

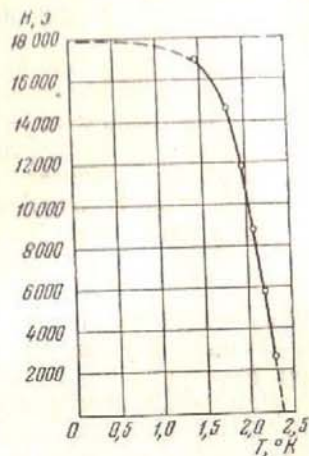


Рис. 25. Фазовая диаграмма $H_{\text{крит}}(T)$ для $\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]

направленной по оси легкого намагничивания; b — также антиферромагнитное состояние, но с направлением намагниченности, перпендикулярной оси легкого намагничивания. Переход из a в b есть переход первого рода и соответствует рассмотренному выше опрокидыванию моментов подрешеток. Состояние p — парамагнетизм. Переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние является, за исключением небольшой области, переходом 2-го рода. Соотношение между различными областями зависит от конкретного выбора соотношений между коэффициентами в выражении для молекулярного поля. Изменение магнитного момента с увеличением поля в рамках этой теории схематически показано на рис. 27, II.

Область фазовой диаграммы вблизи T_N можно получить из теории фазовых переходов 2-го рода [21]. Обратимся вновь к разложению термодинамического потенциала для одноосного кристалла. Как и выше, мы пренебрежем анизотропией в парамагнитном состоянии ($b=0$). Будем далее считать, что в отсутствие поля намагниченность подрешеток направлена по оси z

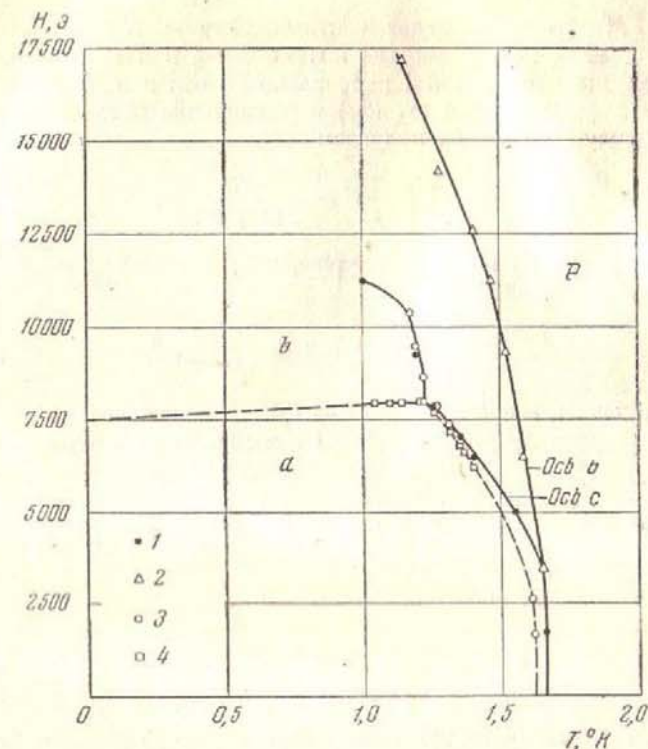


Рис. 26. Фазовая диаграмма $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1 — из максимума кривой $m(H)$ вдоль оси c ; 2 — из максимума кривой $m(H)$ вдоль оси b ; 3 — из данных по ядерному резонансу; 4 — поле опрокидывания (электронный резонанс)

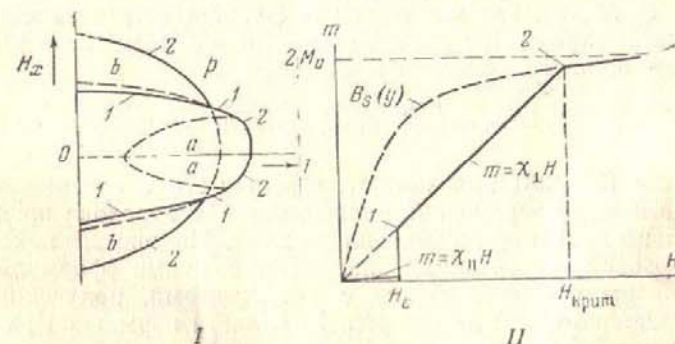


Рис. 27. Поведение антиферромагнетика в сильных магнитных полях (поле параллельно оси легкого намагничивания) [19]
I — фазовая диаграмма; II — зависимость магнитного момента от поля при $0 < T < T_N$

($a > 0$). Мы рассмотрим два частных случая: $H \parallel O_z$ и $H \perp O_z$. В последнем случае, как мы показали в § 9 настоящей главы, при всех значениях поля I направлено по оси z и $Im = 0$. Подставляя выражение для m_z (23) в разложение потенциала (16) и имея в виду, что $l = l_z$, получаем

$$\Phi = \frac{A}{2} l^2 + \frac{C}{4} l^4 - \frac{H^2}{2(B + D'l^2)}. \quad (34)$$

Минимизация (34) по l^2 дает уравнение, связывающее l^2 с T и H . Откуда, считая $D'l^2 \ll B$,

$$l^2 = -\frac{1}{C} \left(A + a + \frac{H^2 D'}{B^2} \right), \quad (35)$$

причем, как и выше, $A = \lambda(T - T_0)$. Приравняв (35) нулю, получаем формулу для зависимости температуры перехода T_n от поля

$$T_n = T_0 - \frac{H^2 D'}{\lambda B^2} \text{ при } H \perp O_z. \quad (36)$$

Из (23) видно, что, если χ_z убывает с понижением температуры ниже точки перехода, то $D' > 0$ и наложение поля будет понижать точку перехода.

Если поле приложено параллельно оси z , то при $H < H_c$ ($H_c \approx \frac{aB^2}{D}$) $(Im)^2 = l^2 m^2$. Поэтому в этом случае в использованных выше формулах нужно заменить D' на $D + D'$. Таким образом

$$T_n = T_0 - \frac{H^2 (D + D')}{\lambda B} \text{ при } H \parallel O_z \text{ и } H^2 < \frac{aB^2}{D}. \quad (37)$$

Если $H > H_c$, то, как мы видели в § 4, происходит опрокидывание подрешеток. При этом $l_z = 0$ и $Im = 0$. Поэтому теми же рассуждениями мы приходим к формуле

$$T_n = T_0 - \frac{a}{\lambda} - \frac{H^2 D'}{\lambda B^2} \text{ при } H \parallel O_z \text{ и } H^2 > \frac{aB^2}{D}. \quad (38)$$

Формулы (36—38) показывают, что, как это и следовало из качественных соображений, смещение точки перехода пропорционально квадрату приложенного поля. На рис. 28 показан вид фазовой диаграммы, описываемой этими формулами. В основном она согласуется с результатами, полученными в [19]. Однако в ней не содержится области перехода 1-го рода. На рис. 28 приведены также экспериментальные точки из работы [17]. Мы видим, что имеется вполне удовлетворительное согласие. Заметим, что эксперимент и теория указывают

на различие в точках перехода при изучении антиферромагнитного перехода в параллельном и перпендикулярном полях. Это обстоятельство было впервые отмечено в работе К. Б. Власова [108]. Он же подчеркнул различие между поведением антиферромагнетиков и ферромагнетиков в магнитном

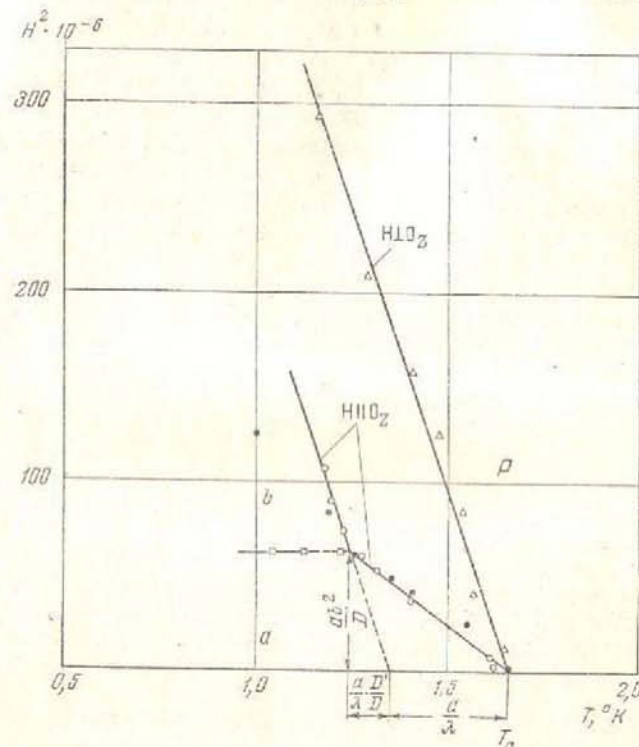


Рис. 28. Фазовая диаграмма одноосного антиферромагнетика вблизи T_N (термодинамическая теория) и ее сравнение с данными [17] (см. рис. 26)

поле с точки зрения изменения их магнитной симметрии. В ферромагнетике фазовая линия $H(T)$ отсутствует и точка перехода является изолированной точкой перехода 2-го рода [43].

Кроме изложенного выше очевидного механизма разрушения антиферромагнетизма полем порядка обменного, в ряде веществ были обнаружены аномалии в полях, по крайней мере на порядок меньших. Такое явление было впервые обнаружено С. С. Шалытом у $FeCl_2$ [110, 111]. Мы приведем здесь

результаты проведенных позднее Бизеттом, Терье и Тсай исследований магнитных свойств монокристаллов FeCl_2 [13]. На рис. 29 показана зависимость $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ от температуры. В то время как $\chi_{\perp}$ не зависит от поля и обнаруживает характерный максимум восприимчивости, $\chi_{\parallel}$ очень резко зависит от поля. Магнитные свойства в полях, параллельных оси кристалла, удобнее представлять изотермами зависимости момента от поля, как это сделано на рис. 30. Из этого рисунка видно, что, начиная с некоторого поля, $m_{\parallel}$ резко возрастает, достигая при низких температурах величины $\sim 35 \cdot 10^3$ CGSM/моль, т. е. величины, близкой к магнитному насыщению ($22 \cdot 10^3$ CGSM/моль в предположении замораживания орбитальных моментов). Это указывает на то, что в FeCl_2 уже в полях ~ 15 кэ все спины практически полностью поворачиваются по полю и антиферромагнетизм разрушается. Полное исчезновение антиферромагнитной структуры у FeCl_2 в полях, больших 15 кэ, было недавно подтверждено непосредственными нейтронографическими исследованиями [59]. Тот факт, что разрушение антиферромагнетизма происходит в FeCl_2 в поле, примерно в 20 раз меньшем, чем приведенная выше

оценка $H_{\text{крит}} \sim \frac{kT_N}{\mu_{\text{эфф}}}$, был объяснен Неэлем [20]. В этой работе учитывается специфика слоистых структур (см. ниже), состоящая в том, что ферромагнитное взаимодействие внутри слоев в них значительно больше, чем антиферромагнитное взаимодействие между слоями. В модели молекулярного поля, использованной Неэлем, это означает, что $\alpha < 0$ и $|\alpha| \gg \gamma$ [см. формулы (9—12) в § 7] и таким образом объясняет ферромагнитный знак θ и связывает значение T_N в основном с величиной α ($T_N \approx \frac{C|\alpha|}{2}$). Малость константы антиферромагнитного взаимодействия γ позволяет уже в слабых полях достичь условия $H > \gamma M_0$, когда должно произойти разрушение антиферромагнитного чередования слоев и спины во всех слоях установятся параллельно один относительно другого в направлении приложенного поля.

В упоминавшейся работе [14] была обнаружена аналогичная аномалия на монокристалле CoSO_4 . Как видно из рис. 15, по одной из осей (ось a) восприимчивость в слабых полях обнаруживает очень высокий и острый максимум. Результаты изучения этого кристалла в сильных полях приведены на рис. 31. Мы видим, что при наложении поля вдоль оси a в области 12 кэ наблюдается резкий рост момента до величины ~ 6000 CGSM/моль, после чего продолжается очень слабый рост. Следует подчеркнуть отличие наблюдаемой аномалии от

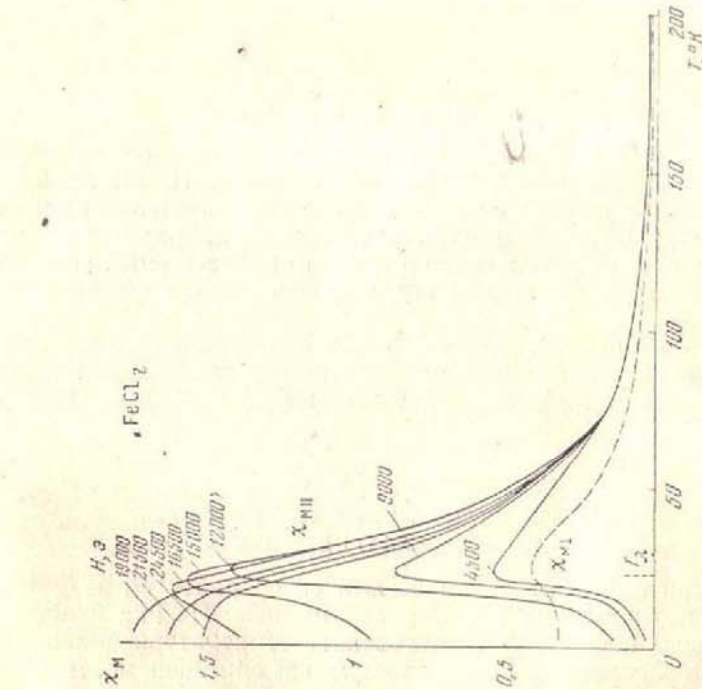


Рис. 29. Температурная зависимость молярных восприимчивостей монокристалла FeCl_2 [112]

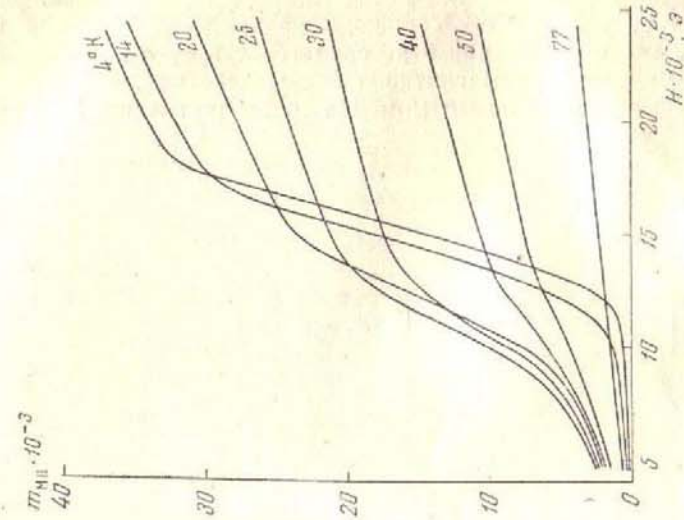


Рис. 30. Изотермы зависимости молярного магнитного момента от поля, приложенного вдоль оси кристалла FeCl_2 [112]

разобранного выше случая FeCl_2 . Во-первых, кристаллографическая структура CoSO_4 отнюдь не является слоистой и антиферромагнитный знак 0 не свидетельствует о преобладании в нем антиферромагнитного взаимодействия. Во-вторых, значение ферромагнитного момента составляет лишь 30% от

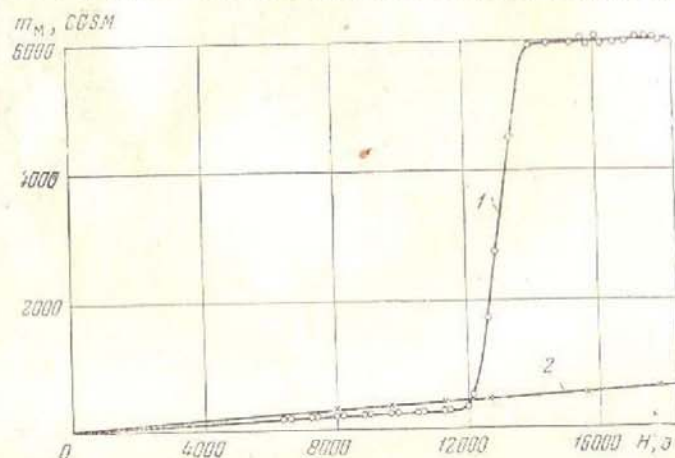


Рис. 31. Зависимость молярного магнитного момента CoSO_4 от магнитного поля при $4,2^\circ\text{K}$ [14]
1 — по оси a ; 2 — по оси b

номинального момента, рассчитанного в предположении полного замораживания орбитального момента. Н. М. Крейнс [113] провела подробное исследование этой аномалии во всей температурной области существования антиферромагнетизма и выдвинула предположение о том, что наблюдаемый переход есть переход в магнитную структуру со слабым ферромагнетизмом.

В двух других веществах были обнаружены также аномальные скачки момента в сравнительно слабых магнитных полях. Это антиферромагнитные металлы MnAu_2 [114] и Dy [115].

Глава V

ТЕПЛОВЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ

В этой главе мы дадим беглый обзор работ по изучению немагнитных свойств антиферромагнетиков. Из них наибольшее число посвящено исследованию температурной зависимости теплоемкости. Более важную информацию могут дать измерения теплового расширения, так как в них учитывается

кристаллографическая анизотропия, играющая чрезвычайно важную роль в антиферромагнетиках. К сожалению, малая точность делает эти измерения недостаточно надежными. Значительный интерес представляет также изучение упругих свойств антиферромагнетиков. Однако таких работ до настоящего времени еще слишком мало.

§ 11. Теплоемкость и энтропия

Как указывалось выше, измерения теплоемкости антиферромагнетиков подтверждают, что переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное (при $H=0$) есть переход 2-го рода. В качестве примера на рис. 32 показана температурная зависимость теплоемкости MnF_2 , полученная в работе Стаута и Адамса [116]. В настоящее время кривые теплоемкости изучены для многих антиферромагнетиков. Во всех работах получены типичные для фазового перехода 2-го рода кривые, аналогичные приведенной на рис. 32.

Особенный интерес представляют результаты измерения теплоемкости, полученные для антиферромагнетиков с низкими значениями T_N . В этом случае, благодаря малости теплоемкости решетки по сравнению с магнитной теплоемкостью, последняя может быть выделена в чистом виде с большей точностью. Первыми объектами таких исследований были $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Фридберг [117]) и MnCl_2 (М. О. Кострюкова [118]). Было обнаружено, что выше T_N наблюдается заметная магнитная теплоемкость, подчиняющаяся, так же как и в парамагнитных слоях, закону $c \sim b/T^2$ только с существенно большими значениями b . Это иллюстрирует рис. 33, где приведены экспериментальные значения теплоемкости $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их разделение на магнитную и решеточную части. Далее было установлено, что полное значение магнитной энтропии хорошо согласуется со значением $R \ln(2S+1)$, соответствующим полностью разупорядоченной системе магнитных моментов; однако при T_N достигается только $2/3$ этой величины. Аналогичные результаты были получены при исследовании $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [119] и $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [120]. Заметим, что ниже T по данным этих двух последних работ $c \sim T^2$, однако этот результат относится к области температур, в которой теория спиновых волн едва ли применима. Таким образом необходимы исследования теплоемкости при более низких температурах. Здесь мы, однако, сталкиваемся с другой трудностью — аномальным ростом теплоемкости, обусловленным упорядочиванием ядерных спинов в сильном поле упорядоченных d -электронов, обнаруженным Куком и Эдмондом [121] при измерении теплоемкости MnF_2 от $0,5$ до 2°K .

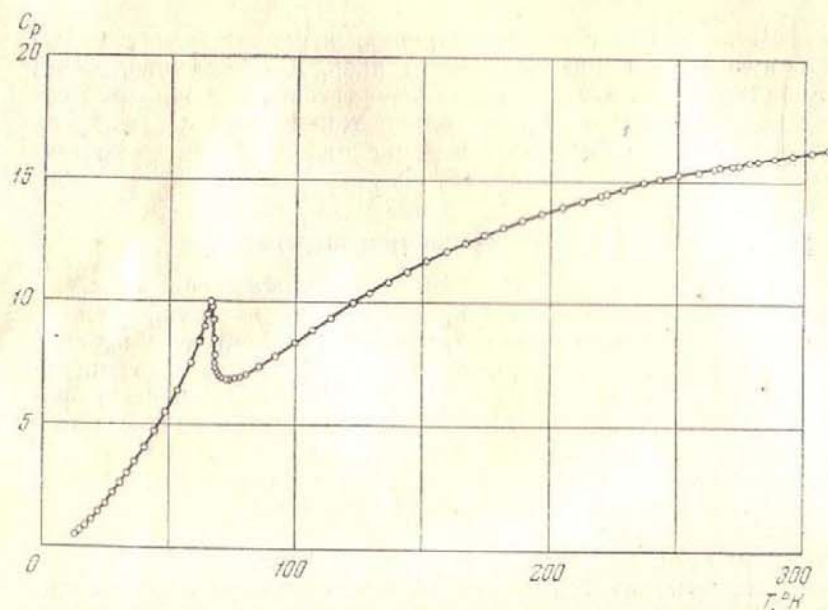


Рис. 32. Температурная зависимость теплоемкости MnF_2 [116]

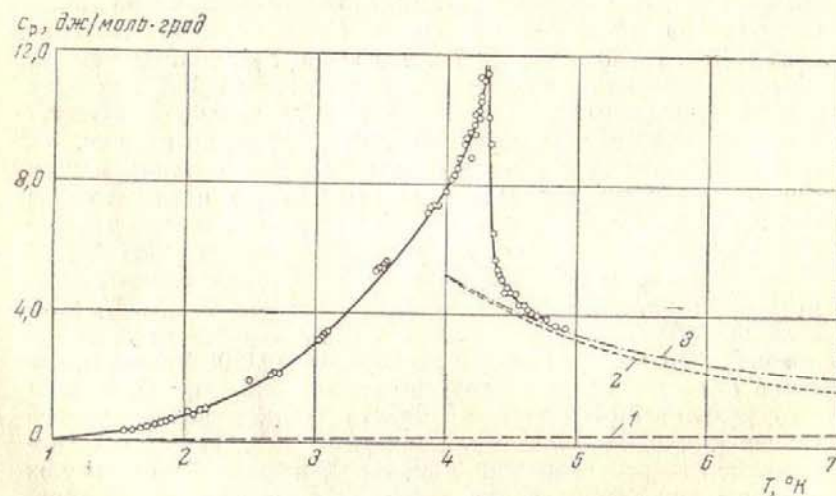


Рис. 33. Температурная зависимость теплоемкости $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [117]

1 — удельная теплоемкость, обусловленная колебаниями решетки; 2 — удельная теплоемкость («хвост»), вызванная исчезновением остатков ближнего порядка; 3 — суммарная теплоемкость «хвоста» и решетки

§ 12. Аномалии коэффициента расширения

Наряду с аномалиями теплоемкости в точке перехода, у ряда веществ были обнаружены аналогичные аномалии коэффициента теплового расширения в качественном согласии с общими предсказаниями теории фазовых переходов 2-го рода. В качестве примера на рис. 34 приведены кривые

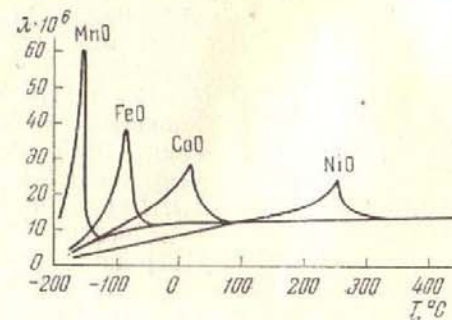


Рис. 34. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для четырех антиферромагнитных оксидов [122]

температурной зависимости коэффициента расширения для поликристаллических образцов MnO , NiO , CoO , FeO , полученные Фуа [122]. Д. Н. Астров, С. И. Новикова и М. П. Орлова [103] получили аналогичные кривые для MnF_2 и CoF_2 . В последней работе установлено удовлетворительное согласие между величинами скачка коэффициента теплового расширения $\Delta\alpha$ и экспериментально определявшейся зависимостью температуры перехода от давления dT_N/dp согласно известной формуле теории фазовых переходов 2-го рода [43]

$$dT_N/dp = 3VT \Delta\alpha / \Delta c_p, \quad (39)$$

где Δc_p — скачок теплоемкости в точке перехода.

Изучение аномалий коэффициента расширения представляет большой интерес постольку, поскольку они связаны с производной от величины обменного взаимодействия по межатомным расстоянием. Чем больше эта производная, тем сильнее будут изменяться размеры образца при его переходе в упорядоченное состояние. С этой точки зрения особенный интерес представляет изучение анизотропии теплового расширения. Такие результаты были получены при помощи рентгеновского анализа для гексагональных антиферромагнетиков CrSb (Сноу [123]) и MnTo (Н. П. Гражданкина и Д. И. Гурфель [124], Гринвальд [125]). На рис. 35 приведены результаты

для CrSb. Магнитная структура этого соединения [126] указывает на то, что основное обменное взаимодействие происходит между магнитными ионами, расположенными вдоль главной оси кристалла; в слоях, перпендикулярных этой оси, все спины

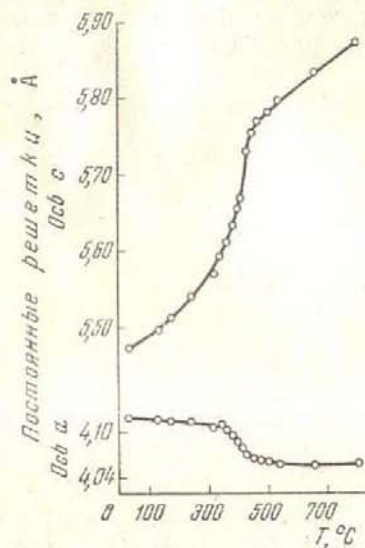


Рис. 35. Тепловое расширение CrSb по рентгеновским данным [123]

параллельны. Из рис. 26 видно, что именно вдоль этой оси происходит сильное уменьшение размеров кристалла при переходе в антиферромагнитное состояние (450°C). По другим осям происходит небольшое удлинение. В случае MnTe получены аналогичные результаты. Кроме этих рентгеновских исследований, Гиббонс [127] произвел непосредственное дилатометрическое изучение анизотропии хода теплового расширения на монокристалле MnF_2 . Магнитная структура MnF_2 имеет вид, изображенный на рис. 3. Результаты изучения теплового расширения показали, что и в этом случае основное изменение происходит вдоль главной оси

кристалла, т. е. что именно в этом направлении величина обменного взаимодействия существенно изменяется с изменением межатомных расстояний. Такой эффект можно объяснить только, если принять во внимание суперобмен через ионы фтора. Заметим еще, что рентгенографические исследования кубических антиферромагнетиков MnO , FeO , NiO обнаружили [128] изменение их кристаллографической структуры при переходе в упорядоченное антиферромагнитное состояние. Этот эффект связан с анизотропией магнитного взаимодействия в антиферромагнитном кристалле.

§ 13. Упругие свойства антиферромагнетиков

Подробное исследование изменения упругих свойств при переходе в антиферромагнитное состояние произведено Файном [129] на поликристаллическом образце CoO . Полученные им результаты приведены на рис. 36. Мы видим очень сильное уменьшение модуля Юнга при переходе в антиферромагнит-

ное состояние. Автор связывает этот эффект с перестройкой антиферромагнитных доменов, поскольку, как мы отмечали выше, в зависимости от направления спонтанной намагниченности в кубической решетке CoO , линейные размеры элементарной ячейки меняются по-разному. Естественно, что при

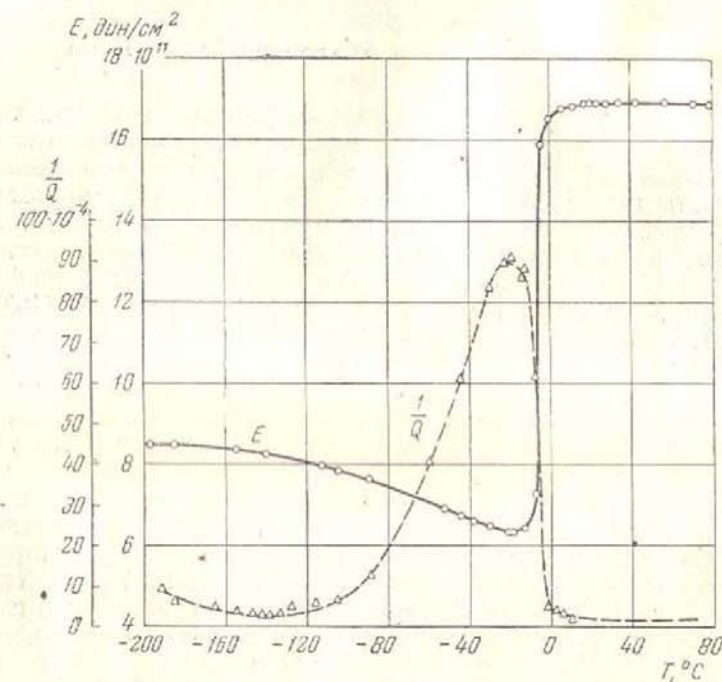


Рис. 36. Модуль Юнга E и внутреннее трение $1/Q$ CoO [129]

наложении давления энергетически более выгодными будут те домены, в которых линейный размер в направлении сжатия минимален. Такая картина подтверждается характером наблюдавшейся К. П. Беловым и Р. З. Левитиным [130] картины магнитострикции NiO . Обнаруженный Файном сильный рост внутреннего трения может быть также связан с процессами перестройки доменов, однако вблизи T_N должен работать также и другой механизм, связанный с аномальным ростом флуктуаций при переходе 2-го рода, впервые обнаруженный экспериментально И. А. Яковлевым и Т. С. Величкиной [132]. Большие изменения модуля Юнга и максимумы внутреннего трения наблюдались также для NiO и Cr_2O_3 [131].

Большой интерес представляет изучение затухания звука в антиферромагнетиках при низких температурах, где можно дать строгий расчет процессов рассеяния спиновых волн на фононах. Однако такие эксперименты пока отсутствуют.

Глава VI

СПЕЦИАЛЬНЫЕ КЛАССЫ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ

В предыдущих главах мы рассматривали в основном три наиболее хорошо изученные группы антиферромагнетиков: кубические окислы, тетрагональные фториды и ромбические сульфаты переходных элементов, а также ряд гидратированных солей. Они являются типичными представителями того класса, который можно назвать обычными антиферромагнетиками. К ним следовало бы отнести также упоминавшиеся в главе V соединения со структурой NiAs (CrS , FeS , MnTe , CrSb). Несколько изолированное положение занимает твердый кислород — единственный элемент — диэлектрик, обладающий парамагнетизмом. На основании магнитных данных [133—135] можно предположить, что две его низкотемпературные модификации являются антиферромагнитными. В настоящей главе мы рассмотрим три специфических класса антиферромагнетиков. Это, во-первых, слоистые антиферромагнетики, отличающиеся кристаллографической и магнитной структурой. Второй класс антиферромагнетиков, который должен быть рассмотрен особо — это металлы. Третий специальный класс, который будет рассмотрен в настоящей главе — это антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом.

§ 14. Антиферромагнетики со слоистыми структурами

Безводные галогениды переходных элементов отличаются специфическими свойствами. С кристаллографической точки зрения все они обладают слоистой структурой, т. е. представляют собой чередующиеся слои металлических ионов и ионов галогенов (Cl^- , Br^- , I^-). При этом между слоем металлических ионов расположены два слоя галогенов и связи между двумя соседними слоями галогенов гораздо слабее, чем связи между слоями металлических и галогенных ионов и внутри слоев [136]. Перпендикулярно слоям направлена ось шестого порядка в бромиде и йодидах и ось третьего порядка в хлоридах.

В соответствии с предсказаниями Л. Д. Ландау [1], нейтронографические исследования MnBr_2 [57], MnJ_2 [61], FeBr_2 , CoBr_2 , FeCl_2 , CoCl_2 [59], MnCl_2 [60], а также CrCl_3 и FeCl_3 [58]

показали, что во всех них антиферромагнитная структура имеет также слоистый характер. При этом внутри каждого слоя металлических ионов все спины направлены параллельно один относительно другого. В случае хлоридов и бромидов железа и кобальта каждые два соседних слоя имеют противоположное направление моментов. В остальных веществах чередование носит более сложный характер. В FeCl_2 и FeBr_2 спины направлены вдоль главной оси перпендикулярно слоям. В остальных соединениях спины лежат в плоскости слоя.

Магнитные свойства слоистых антиферромагнетиков изучались многими авторами. Первые работы были выполнены на поликристаллических хлоридах. Вслед за обнаружением в них аномалий теплоемкости [2—4] С. С. Шалыт [5] обнаружил максимум восприимчивости у CoCl_2 . Можно сформулировать следующие три основных результата этого и последующих исследований поликристаллических хлоридов Fe , Co , Ni , Cr , Mn [110, 137—143]. Во-первых, для всех них были обнаружены максимумы восприимчивости, соответствующие переходу в антиферромагнитное состояние. Во-вторых, в отличие от всех известных антиферромагнетиков величина θ в законе Кюри-Вейсса для хлоридов оказалась положительной, т. е. такой же, как у ферромагнетиков. Объяснение этому было дано еще в работе Л. Д. Ландау [1] и состоит в том, что в рассматриваемых веществах имеющееся внутри слоев ферромагнитное взаимодействие гораздо сильнее антиферромагнитного взаимодействия между слоями. Недавно это предположение было подтверждено нейтронографическими исследованиями [59]. Третьей особенностью магнитных свойств хлоридов явилась зависимость их восприимчивости от поля. Все эти аномальные свойства хлоридов переходных элементов заставили некоторых авторов выделить их в отдельную группу под названием метамагнетиков. Мы не будем останавливаться подробнее на результатах исследования поликристаллов, так как в последние годы были исследованы монокристаллы этих и ряда других слоистых структур.

Муррей и Робертс [144] показали, что в монокристалле MnCl_2 отсутствует характерный рост анизотропии ниже точки перехода. Еще резче эта особенность проявляется в NiCl_2 [145], который полностью изотропен как выше, так и ниже точки перехода. В обоих веществах восприимчивость несколько растет с понижением температуры. Такое поведение можно объяснить, если предположить, что анизотропия в базисной плоскости невелика и полностью преодолевается в тех полях, в которых велись измерения. Тогда при всех направлениях приложенного поля намагниченность подрешеток всегда перпендикулярна полю. Бизетт, Терье и Тсай исследовали еще

два кристалла, в которых намагниченность подрешеток параллельна слою CoCl_2 [145] и CoBr_2 [146]. Результаты, полученные для CoCl_2 , приведены на рис. 37. В случае CoBr_2 картина получается аналогичной; только анизотропия в точке перехода в 2,5 раза меньше. Ниже точки перехода, так же

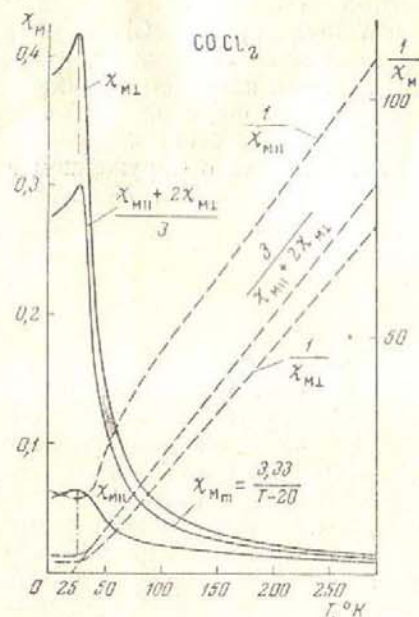


Рис. 37. Температурная зависимость главных восприимчивостей монокристалла CoCl_2 [145]

FeCl_2 , который мы разобрали в § 10.

Вращение антиферромагнитного вектора в плоскости слоя под действием сравнительно небольших полей было продемонстрировано в нейтронографических исследованиях монокристаллов в магнитном поле, в цитированных выше работах. В качестве примера на рис. 39 приведена полученная для CoCl_2 [59] зависимость интенсивности магнитного пика от величины магнитного поля, приложенного параллельно вектору рассеяния $\mathbf{e}$. Интенсивность эта должна быть пропорциональна величине (см., например, [245])

$$P^2 = 1 - (\mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\gamma})^2,$$

где $\boldsymbol{\gamma}$, как и выше, единичный вектор, параллельный антиферромагнитному вектору $\mathbf{l}$. Таким образом интенсивность должна

как и в первых двух случаях, анизотропия остается неизменной. Но в парамагнитной области наблюдается сильный рост анизотропии при приближении к температуре перехода. На рис. 38 приведены результаты, полученные Бизеттом и др. [147] для FeBr_2 , в котором, как мы указывали, спонтанная намагниченность подрешеток параллельна оси кристалла. В этом случае, как у обычных антиферромагнетиков, ниже T_N резко изменяется анизотропия и $\chi_{\parallel}$ стремится к нулю при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$. Такой же характер температурной зависимости восприимчивости наблюдается у FeJ_2 [147]. Отметим, что результаты на монокристаллах не подтвердили наблюдавшейся на порошках зависимости χ от поля, кроме случая

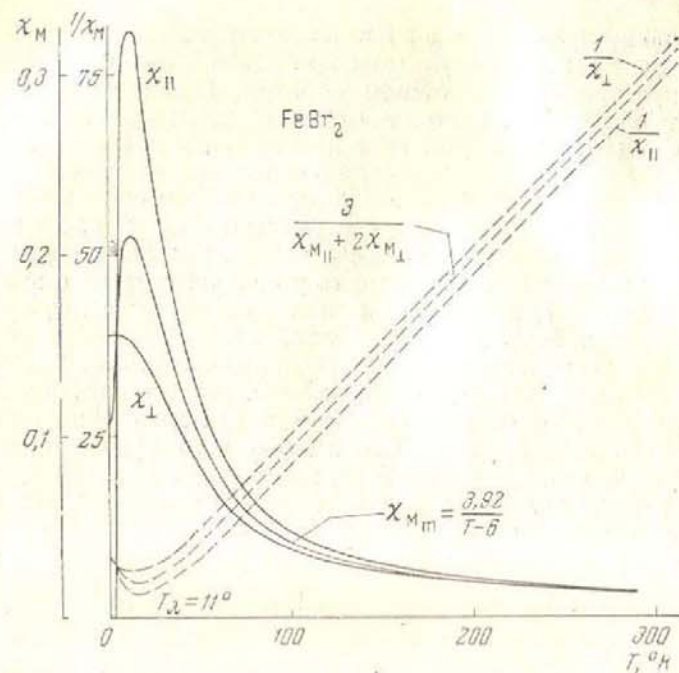


Рис. 38. Температурная зависимость главных восприимчивостей монокристалла FeBr_2 [147]

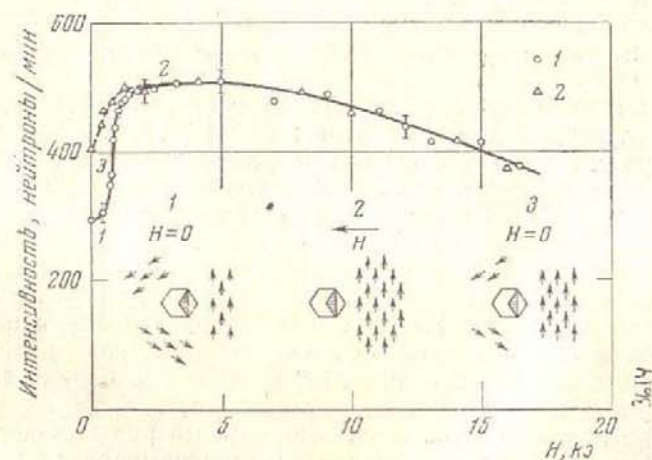


Рис. 39. Зависимость от поля, направленного вдоль сектора рассеяния, интенсивности магнитного максимума в CoCl_2 [59]
○ — H возрастает; △ — H убывает

быть равна нулю, когда $\mathbf{e} \parallel \mathbf{l}$, и максимальна, когда $\mathbf{e} \perp \mathbf{l}$. В соответствии с этим результаты, приведенные на рис. 39, можно интерпретировать следующим образом. При $H=0$ кристалл разбит на домены, вектора $\mathbf{l}$ в которых повернуты на 120° друг относительно друга. При наложении магнитного поля $\mathbf{l}$ стремится повернуться перпендикулярно приложенному полю и соответственно вектору $\mathbf{e}$. Наблюдаемый в сильных полях спад интенсивности обусловлен уменьшением $\mathbf{l}$ из-за роста намагниченности вдоль поля. Возможно, что наблюдавшаяся раньше на порошках зависимость χ от поля связана с процессом вращения $\mathbf{l}$, которое в мелких кристаллах с дефектами происходит в более сильных полях.

Очень странное поведение восприимчивости было обнаружено Бизеттом и др. [146] у $\text{CoJ}_2-\alpha$. В этом случае $\chi_{||}$ проходит через максимум при $T=3^\circ\text{K}$ и при дальнейшем понижении температуры стремится к нулю, в то время как $\chi_{\perp}$ не обнаруживая никакой аномалии, продолжает расти по закону Кюри-Вейсса вплоть до самых низких температур. Нейтронографических данных по этому веществу нет и пока что трудно объяснить эту аномалию.

§ 15. Антиферромагнитные металлы

В отличие от всех рассматривавшихся выше антиферромагнетиков (кроме кислорода) в металлах отсутствуют промежуточные диамагнитные ионы, p -электроны которых играют существенную роль в обменном взаимодействии между магнитоактивными ионами. По-видимому, в металлах эту роль играют свободные электроны. Следует отметить, что вопрос об антиферромагнетизме металлов как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении разработан гораздо слабее.

Мы начнем наше рассмотрение с обсуждения результатов, полученных для элементов железной группы. В настоящее время с уверенностью можно утверждать, что из элементов этой группы безусловно обнаруживают антиферромагнетизм Cr и $\alpha\text{-Mn}$. В отличие от антиферромагнитных солей ни тепловые, ни магнитные исследования не смогли обнаружить перехода Cr и $\alpha\text{-Mn}$ в антиферромагнитное состояние. Первые сведения об антиферромагнетизме этих металлов были получены Шуллером и Вилкинсоном [55] на основании нейтронографических исследований. Они обнаружили появление магнитных максимумов на нейтронограммах, однако максимумы эти имели очень малую интенсивность. С этим связано, по-видимому, то обстоятельство, что целый ряд выводов этой первой работы был ошибочным. Подробное изучение магнитной структуры $\alpha\text{-Mn}$ было проведено Каспером и Роберт-

сом [56]. $\alpha\text{-Mn}$ обладает кубической структурой; его элементарная ячейка содержит 58 атомов, которые можно разбить на четыре группы, занимающие кристаллографически неэквивалентные узлы. Нейтронографические исследования показали, что в антиферромагнитном состоянии ($T_N \approx 100^\circ\text{K}$) у одной из этих групп средние магнитные моменты каждого из атомов равны нулю. Атомы трех других групп образуют антиферромагнитную структуру, однако и их средние моменты в несколько раз меньше номинальных, так что в среднем на каждый атом $\alpha\text{-Mn}$ при $T=0^\circ\text{K}$ приходится момент, составляющий $\sim 0,5$ магнетона Бора, т. е. в 10 раз меньше номинального для иона Mn^{++} . Несмотря на целый ряд попыток, не удалось обнаружить никаких аномалий ни в магнитных свойствах, ни в теплоемкости.

Кристаллографическая структура хрома значительно проще — это объемно-центрированный куб. Переход в антиферромагнитное состояние происходит без удвоения элементарной ячейки, т. е. спины атомов в центре ячейки направлены навстречу спинам атомов, расположенных в ее вершине. В работе [55] температура перехода была ошибочно определена равной 470°K , и поэтому долгое время существовало разногласие между этой температурой и температурой $\sim 300^\circ\text{K}$, при которой наблюдались аномалии коэффициента расширения [148, 149] и магнитной восприимчивости [150]. Недавно нейтронографическое изучение магнитной структуры Cr было повторено на монокристаллах независимо в двух лабораториях В. Н. Быковым, В. С. Головкиным, Н. В. Агеевым, В. А. Левдиком и С. И. Виноградовым [151] и Корлиссом, Хастингсом, Вейссом [152]. Результаты этих работ находятся в хорошем согласии между собой. Они показали, что переход в антиферромагнитное состояние происходит при $\sim 310^\circ\text{K}$. При этом, по данным [151], антиферромагнетизм исчезает при $\sim 160^\circ\text{K}$. Так же как и в $\alpha\text{-Mn}$, намагниченность подрешеток $\sim$ в 10 раз меньше номинальной. Соответственно и аномалии в коэффициенте расширения и магнитной восприимчивости очень малы, как это видно на рис. 41, где приведены данные Лингельбаха [150] по температурной зависимости магнитной восприимчивости. В настоящее время отсутствует достаточно надежное объяснение этих аномальных свойств $\alpha\text{-Mn}$ и Cr .

Наиболее интересным результатом обоих упомянутых выше нейтронографических исследований структуры хрома [151, 152] было обнаружение расщепления магнитных пиков, показанное на рис. 40. Наиболее правдоподобным объяснением этого расщепления является геликондальная модель антиферромагнетика, предложенная Капланом [152]. Согласно этой модели,

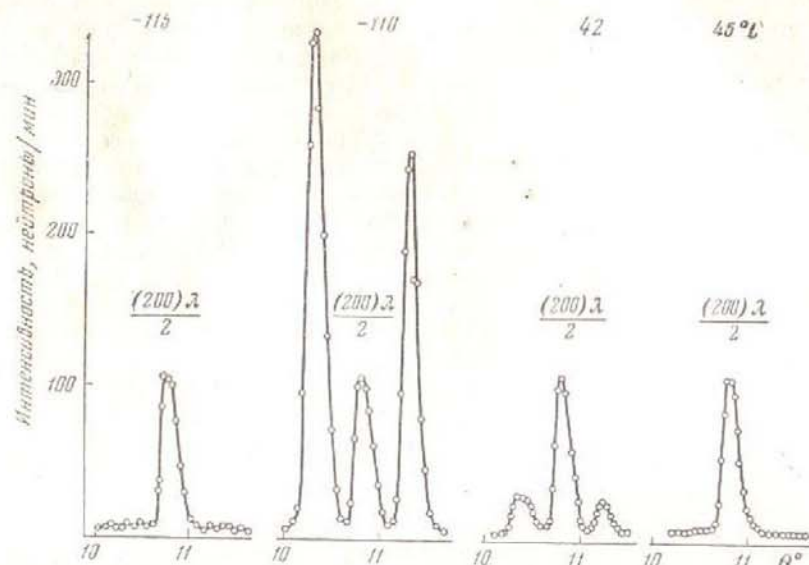


Рис. 40. Нейтронограммы монокристаллического хрома в области магнитного пика [100] при различных температурах. В середине ядерное отражение $\frac{(200)\lambda}{2}$ [151]

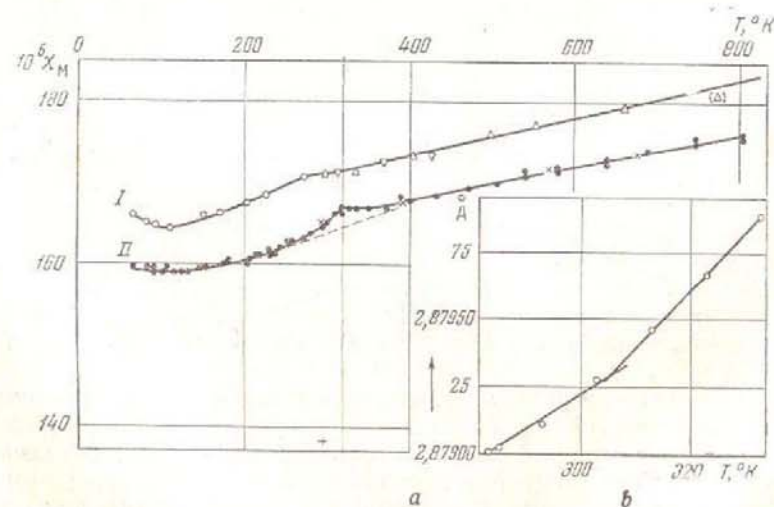


Рис. 41. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости поликристаллического хрома (а) [150] (два образца) и постоянной решетки хрома (б) [149]

антиферромагнитный вектор в кристалле не имеет фиксированного направления во всех элементарных ячейках, а при переходе от одной ячейки к другой поворачивается на небольшой угол так, что конец его описывает спираль, период которой равен 14 постоянным решетки. После этих работ вопрос о геликоидальной модели интенсивно обсуждается теоретически [265—268]. Экспериментально аналогичная картина расщепления магнитных пиков была наблюдаема еще у двух веществ — MnO_2 (см. [53, 265]) и MnAu_2 [269].

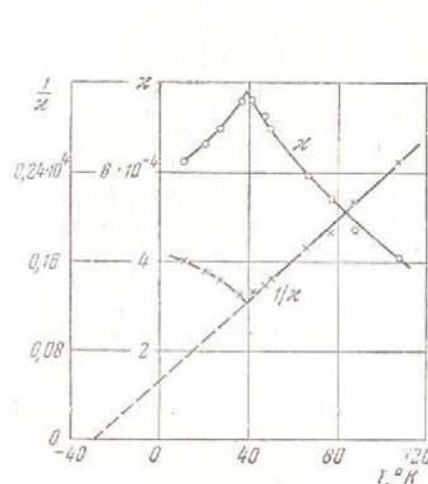


Рис. 42. Температурная зависимость восприимчивости аустенитной стали (18% Cr, 9% Ni) [153]

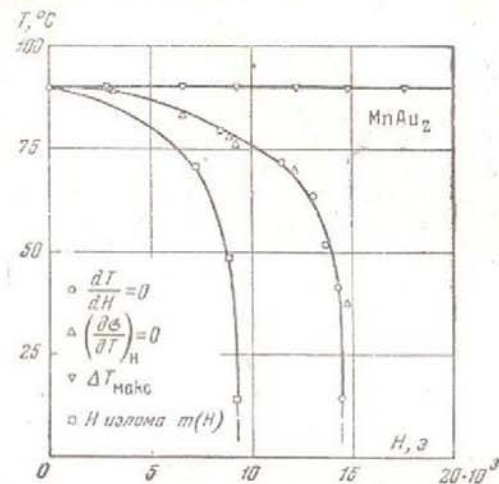


Рис. 43. Фазовая диаграмма MnAu_2 [155]

Е. И. Кондорский и В. П. Седов [153], изучая температурную зависимость восприимчивости аустенитной стали, имеющей структуру $\gamma\text{-Fe}$, обнаружили максимум при $T_N = 40^\circ \text{K}$ (рис. 42), свидетельствующий о переходе в антиферромагнитное состояние. Отсюда можно сделать заключение, что железо в гранцентрированной структуре могло бы быть антиферромагнетиком.

Целый ряд работ был посвящен изучению сплавов и интерметаллических соединений переходных металлов. Мы остановимся здесь только на результатах, полученных Мейером с сотрудниками [112, 114, 154—156] для интерметаллического соединения MnAu_2 . Температурная зависимость магнитных свойств [114], а также магнетокалорического эффекта [154] указывает, что в зависимости от температуры и приложенного поля это вещество может находиться в трех различных магнитных состояниях. На рис. 43 приведена фазовая диа-

грамма MnAu_2 . При температурах, больших 90°C , во всех полях это соединение парамагнитно. Ниже 90°C в слабых полях (меньших 8000 э) оно антиферромагнитно, в сильных полях (больших 8000 э) — ферромагнитно. Зависимость магнитного момента от поля при разных температурах носит такой же характер, как у FeCl_2 . Нейтронографические исследования [269] показали, что магнитная структура MnAu_2 является геликоидальной, чем, по-видимому, и объясняются аномальные свойства этого вещества [268].

Обратимся теперь к магнитным свойствам редкоземельных металлов. Уже первые систематические исследования, проведенные на поликристаллических образцах, показали [157—161], что зависимость магнитных свойств от температуры и поля для большинства редкоземельных элементов носит довольно сложный характер. Достаточно надежно установлен ферромагнетизм Gd [157] и антиферромагнетизм Ce , Nd , Sm [158]. Для других элементов фазовая диаграмма в координатах H , T носит сложный характер. Наиболее подробно это явление было изучено Берендтом, Легфольдом и Спеддингом [115] на монокристалле диспрозия. Металлический диспрозий имеет гексагональную структуру. Кривая температурной зависимости восприимчивости, измеренной вдоль главной оси χ , обнаруживает резкий максимум при $T=179^\circ\text{K}$, свидетельствующий о переходе Dy в антиферромагнитное состояние. Ни при каких температурах не обнаружено зависимости χ_c от поля. Совершенно иная картина наблюдается, когда поле приложено в базисной плоскости (рис. 44). В слабых полях здесь также наблюдается максимум восприимчивости при $T=179^\circ\text{K}$. Однако ниже 85°K магнитные свойства при измерениях в базисной плоскости имеют типично ферромагнитный характер. В области от 85 до 179°K уже в сравнительно слабых полях происходит разрушение антиферромагнетизма — при некотором критическом H (значения которого для разных температур приведены на рис. 45) наблюдается резкий рост магнитного момента, достигающего величины, близкой к ферромагнитному насыщению ($\sim 350 \frac{\text{CGSM}}{e}$). Таким образом, для Dy область существования антиферромагнетизма заключена в сравнительно узком интервале температур и полей, приложенных в базисной плоскости*. Аналогичная картина наблюдается, по-видимому, для Ho и Er , хотя здесь мы располагаем менее надежными ре-

* Недавно было высказано предположение, что в Dy также устанавливается геликоидальная магнитная структура. На основании этого предположения можно объяснить ряд перечисленных выше аномальных свойств Dy [270].

зультатами, полученными только на поликристаллических образцах. Но [161] является парамагнетиком выше 133°K ; между 133 и 20°K он находится в антиферромагнитном состоянии,

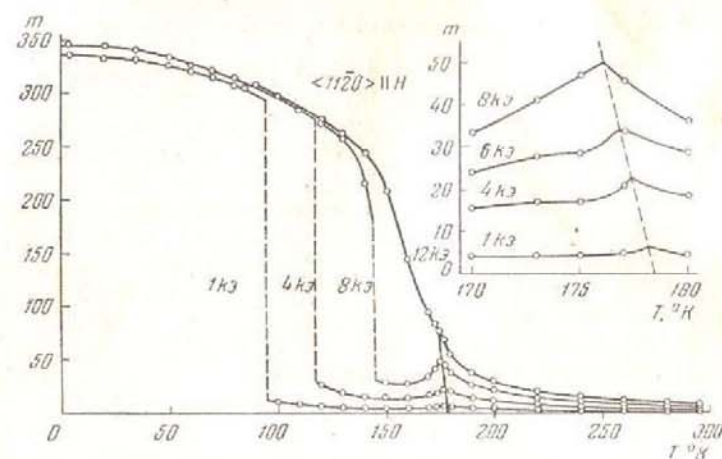


Рис. 44. Зависимость удельного магнитного момента Dy в базисной плоскости от H и T [179]

а ниже 20°K обнаруживает характерные ферромагнитные свойства. Для Er [162] соответствующие температурные границы 78 и 20°K .

Все сказанное в настоящем параграфе показывает, что проблема антиферромагнетизма металлов является весьма сложной.

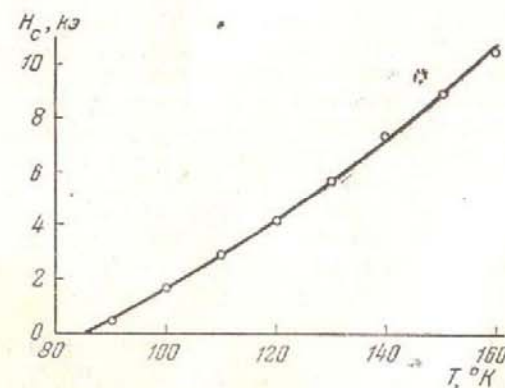


Рис. 45. Критическое поле H_c перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние в Dy [179]

Поведение каждого из металлов обнаруживает много специфических черт, что затрудняет не только построение теории, но даже систематизацию данных.

§ 16. Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков

Как мы уже отмечали в § 2, в ряде антиферромагнетиков намагниченности подрешеток не устанавливаются строго антипараллельно, а образуют между собой угол, отличающийся от нуля на небольшую величину ($\sim 1^\circ$). Это приводит к тому, что установление антиферромагнитного упорядочения сопровождается появлением нескомпенсированного ферромагнитного момента, направленного перпендикулярно намагниченности подрешеток. Экспериментально такой слабый ферромагнитный момент, составляющий $\sim 0,1\%$ от номинального ферромагнетизма, наблюдался у природного кристалла гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Смитом [163] еще в 1916 г. Целый ряд работ [164—171] был проведен с целью выяснения природы этого слабого ферромагнетизма еще до того, как Шулл, Страуссер и Воллан [46] установили, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является антиферромагнетиком с температурой перехода $\sim 950^\circ\text{K}$. После этого был проведен еще большой цикл исследований [172—177], среди которых следует особенно отметить работу Незля и Потене [37, 175*]. В этой работе было показано, что зависимость магнитного момента от поля в природном кристалле гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), начиная с полей ~ 5 кэ, имеет вид

$$m = \sigma + \chi H. \quad (40)$$

Температурная зависимость σ для двух кристаллографических направлений приведена на рис. 46. Однако трудности химического получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, связанные с наличием ряда других окислов железа (особенно ферромагнитного Fe_3O_4), а также с существованием другой ферромагнитной модификации Fe_2O_3 , и неоднозначность результатов, полученных в разных работах, заставили большинство авторов считать, что наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен примесями или дефектами решетки.

А. С. Боровик-Романов и М. П. Орлова [39] исследовали магнитные свойства поликристаллических образцов MnCO_3 и CoCO_3 . Эти соединения имеют ромбоэдрическую кристаллографическую структуру, изоморфную $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Было установлено, что ниже некоторой определенной температуры

* Недавно Лин [271] опубликовал результаты еще более подробного исследования магнитных свойств природного кристалла $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Эти результаты в основном подтверждают данные Незля и Потене. Новым выводом является утверждение, что примеси дают ферромагнетизм только вдоль оси z .

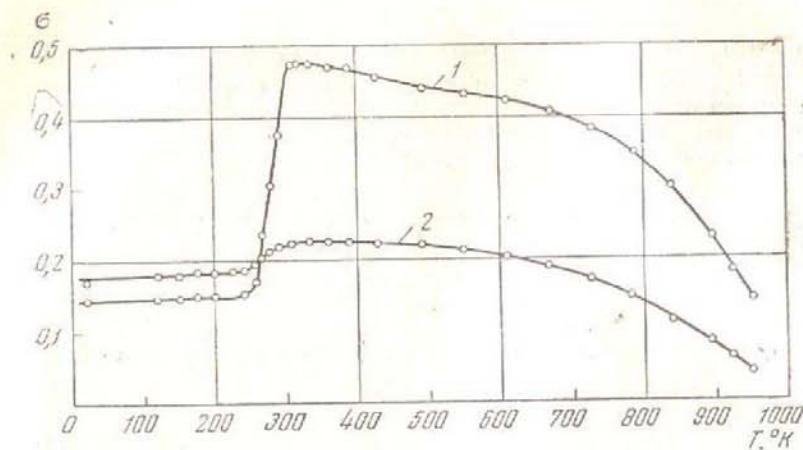


Рис. 46. Температурная зависимость удельного спонтанного ферромагнитного момента для монокристалла гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
1 — [001]; 2 — [100]

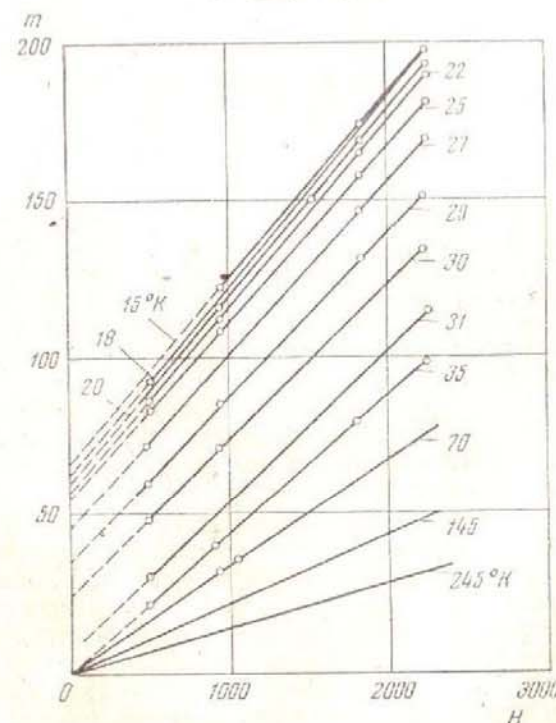


Рис. 47. Зависимость магнитного момента MnCO_3 от поля при разных температурах [39]

($T_N=32^\circ\text{K}$ и $T_N=18^\circ\text{K}$, соответственно) зависимость момента от поля для этих соединений также может быть описана формулой (40). На рис. 47 приведены соответствующие изотермы, полученные для MnCO_3 . Кривая температурной зависимости σ имеет вид, характерный для кривой упорядочения. При этом значение σ , экстраполированное к 0°K , составляет всего 0,7% для MnCO_3 и 8% для CoCO_3 . Совпадение результатов, полученных на образцах, приготовленных различным химическим путем, убедило в том, что наблюдаемый ферромагнетизм не связан с примесями. В дальнейшем А. С. Боровиком-Романовым [40] и А. С. Боровиком-Романовым и В. И. Ожогиним [41] были изучены магнитные свойства монокристаллических образцов MnCO_3 и CoCO_3 . При этом выяснилось, что ферромагнитный момент наблюдается только при измерениях в базисной плоскости и отсутствует при измерениях вдоль оси кристалла, как это видно из рис. 48, где показаны изотермы $m(H)$ для

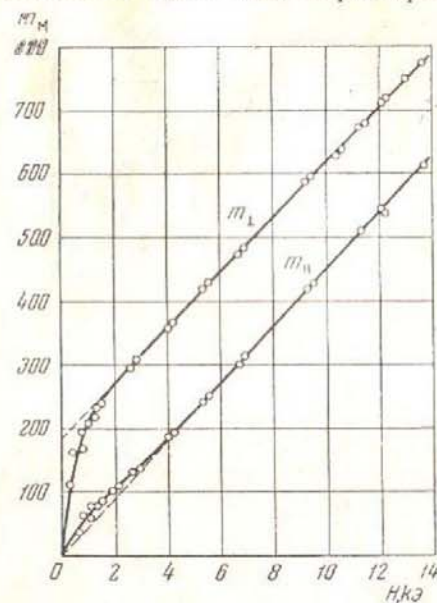


Рис. 48. Зависимость молярного магнитного момента m (в единицах CGSM) от напряженности поля H (в кэ) при $T=4,2^\circ\text{K}$
 $m_{\parallel}$ — поле вдоль оси z ; $m_{\perp}$ — поле по оси y [40]

MnCO_3 для двух кристаллографических направлений. Полученная в работе [40] температурная зависимость входящих в (40) констант σ и χ приведена на рис. 49 и 50.

Теоретическое объяснение возникновения у ряда магнитных структур слабого ферромагнитного момента при установлении антиферромагнитного упорядочения было дано И. Е. Дзялошинским [42], развившим изложенную в § 8 термодинамическую теорию антиферромагнетизма. Существенным в этой теории является вид разложения термодинамического потенциала Φ в окрестности точки перехода. Чтобы это разложение по величинам l_i, m_i было инвариантным относительно всех преобразований симметрии пространственной группы кристалла, необходимо, чтобы каждый член

При этом значение σ , экстраполированное к 0°K , составляет всего 0,7% для MnCO_3 и 8% для CoCO_3 . Совпадение результатов, полученных на образцах, приготовленных различным химическим путем, убедило в том, что наблюдаемый ферромагнетизм не связан с примесями. В дальнейшем А. С. Боровиком-Романовым [40] и А. С. Боровиком-Романовым и В. И. Ожогиним [41] были изучены магнитные свойства монокристаллических образцов MnCO_3 и CoCO_3 . При этом выяснилось, что ферромагнитный момент наблюдается только при измерениях в базисной плоскости и отсутствует при измерениях вдоль оси кристалла, как это видно из рис. 48, где показаны изотермы $m(H)$ для

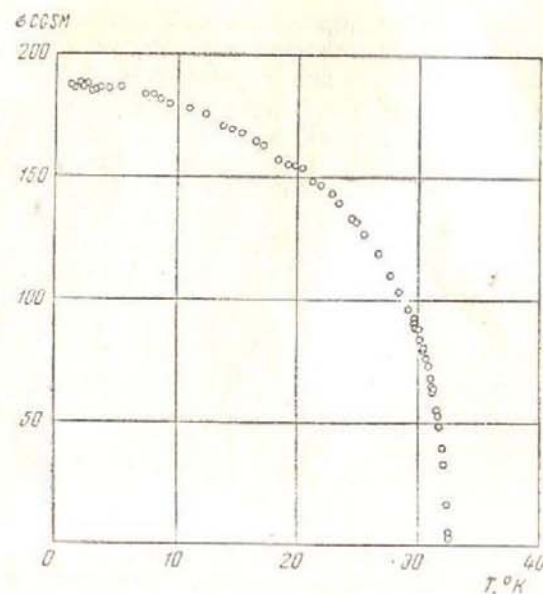


Рис. 49. Температурная зависимость спонтанного ферромагнитного момента σ (в единицах CGSM на 1 моль) [40]

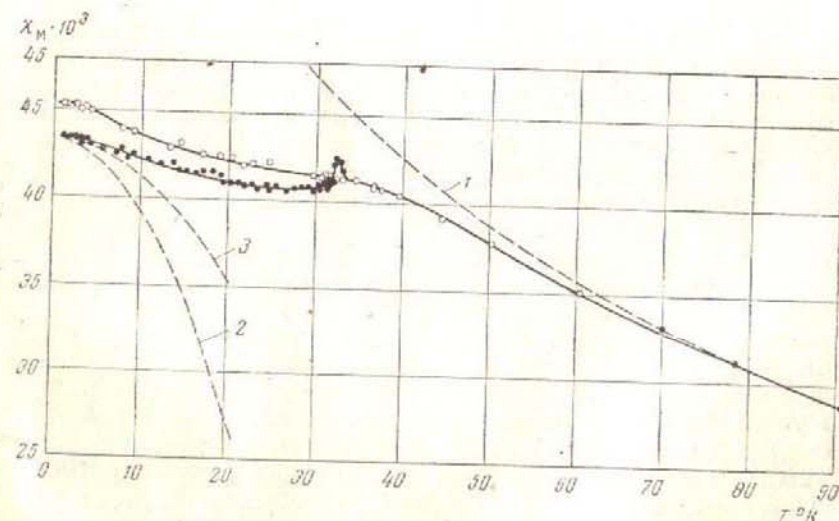


Рис. 50. Температурная зависимость магнитной восприимчивости MnCO_3 в парамагнитном и антиферромагнитном состояниях
 $\circ - \chi_{\parallel}$; $\bullet - \chi_{\perp}$; 1 — экстраполяция закона Кюри-Вейсса, 2, 3 — по формулам теории спиновых волн (χ в единицах CGSM)

разложения 2-го порядка представлял собой комбинацию таких l_i и m_i , которые преобразуются по одним и тем же неприводимым представлениям пространственной группы. Для пространственной группы симметрии D_{3d}^6 , которой обладает расположение атомов в решетке карбонатов переходных элементов, оказывается, что x и y — компоненты векторов l и m преобразуются по одному и тому же двумерному представлению. Поэтому разложение термодинамического потенциала, кроме квадратов l_i и m_i , будет еще содержать член вида $(l_x m_y - l_y m_x)$. Таким образом, разложение Φ с учетом одного обменного члена четвертого порядка имеет вид

$$\Phi = \frac{A}{2} l^2 + \frac{B}{2} m^2 + \frac{a}{2} l_z^2 + \frac{b}{2} m_z^2 + \beta (l_x m_y - l_y m_x) + \frac{c}{4} l^4. \quad (41)$$

Член $\beta (l_x m_y - l_y m_x)$ обуславливает появление ферромагнитного момента σ при возникновении антиферромагнитного упорядочения. Действительно, минимизируя (41) при заданном значении l^2 , мы получаем два решения, соответствующие двум типам упорядочения:

1. Антиферромагнитный вектор l направлен по оси z ($l_x = l_y = 0$). Ферромагнитный момент отсутствует ($m = 0$).

2. Антиферромагнитный вектор l лежит в базисной плоскости ($l_z = 0$). В этой же плоскости возникает слабый ферромагнитный момент ($m_z = 0$; $m_x = \frac{\beta}{B} l_y$; $m_y = -\frac{\beta}{B} l_x$; $\sigma = \frac{\beta}{B} l$). На оценке величины этого слабого ферромагнетизма мы остановимся ниже.

Сопоставляя эти выводы с экспериментальными результатами для карбонатов, можно заключить следующее. Карбонаты марганца и кобальта ниже T_N переходят в антиферромагнитное состояние, обладающее слабым ферромагнетизмом. Данные по монокристаллу показывают, что ферромагнитный момент лежит в базисной плоскости. При этом из малой разницы между $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ можно в согласии с предсказаниями теории заключить, что вектор l лежит также в базисной плоскости. Карбонат железа по данным [70] (см. рис. 16) переходит в антиферромагнитное состояние с вектором, направленным параллельно оси z . При этом в нем действительно не наблюдается слабого ферромагнетизма. Естественно, что одни магнитные измерения дают возможность только с большой вероятностью предположить установление антиферромагнитного упорядочения. Однако недавно Р. А. Алихановым [50, 272] описанная выше картина антиферромагнитного упорядочения для $MnCO_3$, $CoCO_3$ и $FeCO_3$ была подтверждена нейтронографическими исследованиями. Таким образом, антиферромагнитная структура карбонатов марганца, кобальта и железа имеет вид, показанный на рис. 6, б и 6, в. Результаты магнитных исследований поликристаллического $NiCO_3$ [178], которые, правда, не являются

достаточно надежными, указывают на то, что $NiCO_3$, по-видимому, обладает слабым ферромагнетизмом и соответственно имеет также структуру, изображенную на рис. 6, в.

Необходимо подчеркнуть здесь чрезвычайную чувствительность явления слабого ферромагнетизма к магнитной симметрии кристалла. Мы вернемся к этому вопросу при обсуждении пьезомагнитного эффекта в антиферромагнетиках.

В работе [42] был подробно рассмотрен вопрос о поведении ромбоэдрических антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом в магнитном поле. При этом показано, аналогично тому, как это сделано в § 9, что, когда поле приложено в базисной плоскости, в полях $H \gg H_B$ (H_B — поле анизотропии в базисной плоскости) векторы l и m поворачиваются так, что всегда $m \parallel H$, а $l \perp H$. При этом минимизацией потенциала (41) легко получить

$$m_{\perp} = \frac{\beta}{B} l + \frac{1}{B} H_{\perp}, \quad (42)$$

что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой формулой (40). Здесь важно подчеркнуть два обстоятельства: во-первых, $\sigma/l = \beta/B$, что объясняет малость наблюдаемого ферромагнетизма — он во столько раз меньше номинала, во сколько магнитное взаимодействие меньше обменного; во-вторых, температурная зависимость ферромагнитного момента σ должна совпадать с температурной зависимостью намагниченности подрешеток l . Для случая $H \parallel oz$, как и в обычном одноосном случае, получается

$$m_{\parallel} = \frac{1}{B + b} H_{\parallel}, \quad (43)$$

что также подтверждается экспериментально наблюдаемыми изотермами $m(H)$ (см. рис. 48).

Как было показано в работе [41], наличие члена $\beta (l_x m_y - l_y m_x)$ в разложении Φ приводит к еще одной важной особенности рассматриваемых магнитных структур. Наложение на них магнитного поля в базисной плоскости при температурах выше T_N должно приводить к возникновению заметной намагниченности антиферромагнитных подрешеток

$$l = \frac{\beta H}{B \chi_L (T - T_N)}. \quad (44)$$

С этим обстоятельством связано возникновение острого максимума $\chi_{\perp}$ в области T_N . Этот максимум виден на рис. 50 для $MnCO_3$; в случае $CoCO_3$ он больше в несколько десятков раз [41].

После того как теоретически было показано, что во всех ромбоэдрических структурах с группой симметрии D_{3d}^6 антиферро-

магнитное упорядочение со спинами, лежащими в базисной плоскости, должно приводить к слабому ферромагнетизму, можно было утверждать, что и ферромагнетизм, наблюдавшийся в гематите ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), имеет ту же природу. При этом данные, полученные для монокристалла [37] (см. рис. 46), указывали на то, что в нем имеется изотропный (по-видимому, примесный) ферромагнетизм и анизотропный ферромагнетизм. Только последний имеет рассмотренную выше природу. Для него $\sigma_0 \sim 20 \text{ CGSM/g} \cdot \text{атом}$ и он исчезает, когда антиферромагнитная структура при 250°K перестраивается и намагниченность подрешеток становится параллельно тригональной оси.

Недавно Свобода, Тул и Воган [179] синтезировали два новых ферромагнитных соединения — CoMnO_3 и NiMnO_3 , обладающих также ромбоэдрической структурой [180]. Бозорт и Волш [181] изучили магнитные свойства поликристаллического CoMnO_3 вплоть до гелиевых температур (рис. 51). Они показали, что $\sigma_0 \sim 3000 \text{ CGSM/моль}$ и что ферромагнитный момент, по-видимому, лежит в базисной плоскости. В этих соединениях имеются два различных магнитных иона и поэтому сейчас трудно еще однозначно интерпретировать эти результаты. Однако тот факт, что аналогичный по химическому составу и структуре ильменит (TiFeO_3) является типичным антиферромагнетиком [182] с намагниченностью, параллельной тригональной оси, дает основание предположить, что и в этой группе веществ картина та же, что и в карбонатах.

Среди подробно описанных выше фторидов переходных элементов имеется одно соединение, на котором мы пока не останавливались. Это NiF_2 , для которого нейтронографические исследования [43] показали переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 73,2^\circ \text{K}$ [183]. Стаут и Матаррезе [38], исследуя при $T = 20^\circ \text{K}$ магнитную анизотропию монокристалла NiF_2 методом вращения в однородном поле, получили результаты (рис. 52), которые свидетельствовали о наличии спонтанного ферромагнитного момента $\sigma = 350 \text{ CGSM/моль}$, направленного по одной из бинарных осей. В работе [184] приведен анализ термодинамического потенциала для фторидов аналогично тому, как это было сделано для ромбоэдрических структур. Результаты этого анализа показывают, что, кроме магнитной структуры с намагниченностью, направленной по оси кристалла, которой обладают MnF_2 , FeF_2 и CoF_2 , могут существовать два других типа упорядочения, причем в обоих должен возникать слабый ферромагнетизм. В первом случае вектор $\mathbf{l}$ направлен по одной из бинарных осей [100] или [010], а ферромагнитный момент перпендикулярен $\mathbf{l}$ и лежит в плоскости (001). Во втором случае вектор $\mathbf{l}$ также лежит в плоскости (001), но направлен по оси [110] или $[\bar{1}10]$, спонтанный момент при этом совпадает по направлению с вектором $\mathbf{l}$, т. е. должен

иметь место ферромагнетизм, который в отличие от рассматривавшегося выше «поперечного» можно назвать «продольным» слабым ферромагнетизмом. Нейтронографические исследования NiF_2 , [51], проведенные Р. А. Алихановым на спектрографе с хорошим разрешением, показали, что вектор $\mathbf{l}$ лежит в плоскости (001).

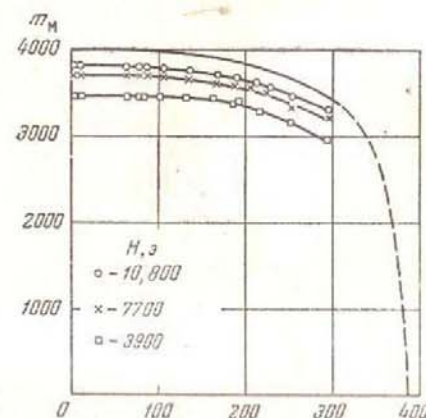


Рис. 51. Температурная зависимость молярного магнитного момента CoMnO_3 [179]

Вместе с магнитными данными этот результат показывает, что магнитная структура NiF_2 соответствует первому из двух рассмотренных выше случаев. Отметим, что в этой работе слабый ферромагнетизм впервые наблюдался нейтронографически.

Недавно Бозорт [185], анализируя симметрию группы D_{2h}^{16} , показал, что такого же происхождения ферромагнетизм у ряда соединений типа MXO_3 (где M — редкоземельный ион, а X — один из ионов переходных элементов Fe , Co , Mn , Cr , Ti , V , Sc), получивших название ортоферритов. Они кристаллизуются в ромбоэдрической структуре с четырьмя молекулами в элементарной ячейке и их симметрия описывается группой D_{2h}^{16} [193]. Магнитные свойства ортоферритов изучались первоначально Неэлем и его сотрудниками [186—192]. В этих работах были изучены поликристаллические образцы целого ряда соединений. Особенно подробно и в широком интервале температур изучались магнитные свойства GdFeO_3 . Джилео [194] исследовал монокристаллы этого ортоферрита. Бозорт, Виллиамс и Велш [195] изучали магнитные свойства большой группы ортоферритов вплоть до гелиевых температур. Результаты этих работ показали, что во всех исследованных ортоферритах наблюдается небольшой ферромагнитный момент

σ ($\sim 100\text{--}300$ CGSM/моль), мало зависящий от температуры в области $100\text{--}300^\circ\text{K}$. При более низких температурах магнитные свойства различных ортоферритов сильно отличаются друг от друга и их температурная зависимость становится весьма сложной. Нейтронографические исследования [196] LaMnO_3 , HoFeO_3 и ErFeO_3 показали, что в ортоферритах при температурах выше 100°K магнитные моменты ионов переходных металлов образуют

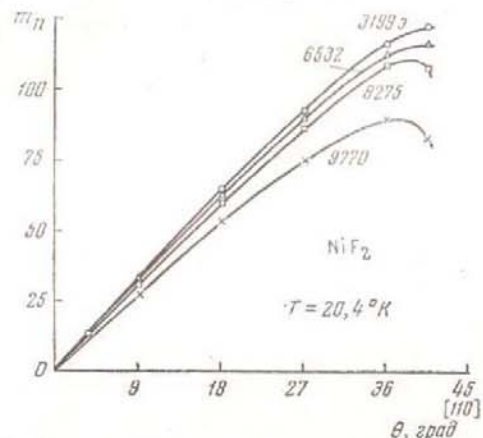


Рис. 52. Молярный магнитный момент NiF_2 , перпендикулярный приложенному полю как функция угла между полем и осью x в плоскости xy [38]

антиферромагнитную структуру с намагниченностью, направленной по оси a ($a < b < c$). Как в работе [194], так и в позднейших более подробных исследованиях монокристаллов MFeO_3 (где $M = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) [197, 198] было показано, что ферромагнитный момент σ (во всех случаях, кроме SmFeO_3) в рассматриваемой области температур направлен по оси c . В упоминавшейся выше работе Бозорта [185] показано, что именно такого направления должен быть «поперечный» слабый ферромагнетизм в магнитных структурах, установленных нейтронографически для ортоферритов. Сложное поведение магнитных свойств ортоферритов при $T < 100^\circ\text{K}$ связано, по-видимому, с упорядочением магнитных моментов редкоземельных ионов.

В табл. 4 приведены все известные в настоящее время антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом, а также некоторые изоморфные им вещества, в которых слабого ферромагнетизма не обнаружено. В таблице приведены их основные экспериментальные характеристики (T_N , $\chi_\perp^0$ и σ_0), взятые из цитированных выше работ; однако для всех веществ, кроме хорошо изученных на монокристаллах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 и CoCO_3 , эти данные еще не

достаточно надежны и носят оценочный характер. Данные для поликристаллов в ромбических веществах пересчитаны на монокристалл. В таблице приведены также вычисленные значения эффективных полей $H_D = \frac{\sigma_0}{\chi_\perp}$ и $H_E = \frac{M_0}{\chi_\perp}$ (см. ниже); при этом M_0 вычислено в предположении полного замораживания орбитальных моментов ($M_0 = N\mu_B S$). Вычислены также значения $\beta = \frac{H_D}{2M_0}$ и $\frac{\sigma_0}{2M_0}$. В ортоферритах в восприимчивость существенный вклад дает парамагнетизм редкоземельных ионов, поэтому приведенные выше формулы для эффективных полей здесь не имеют места и мы не производили их вычисления.

К той же группе симметрии D_{2h}^{16} , что и ортоферриты, относятся и рассмотренные выше сульфаты переходных элементов, подробно исследованные А. С. Боровиком-Романовым и Н. М. Крейнес. Н. М. Крейнес [113] провела анализ разложения термодинамического потенциала, написанного с учетом всех преобразований симметрии группы D_{2h}^{16} . В согласии с упоминавшимися выше результатами Бозорта она показала, что в веществах, обладающих такой группой симметрии, может возникать антиферромагнитное упорядочение девяти типов, из которых только три не обладают слабым ферромагнетизмом. Из приведенных выше результатов следует, что магнитная структура сульфатов относится к одному из этих трех типов (в частности, структура CuSO_4 показана на рис. 53 [75]). В цитированной работе Н. М. Крейнес провела также анализ поведения антиферромагнитных сульфатов в магнитном поле и показала, что при наложении поля магнитная структура изменяется и вещество переходит в структуру, обладающую слабым ферромагнетизмом. Можно думать, что наблюдаемый переход в CoSO_4 (см. рис. 31) соответствует переходу в магнитную структуру со слабым ферромагнетизмом. Во всяком случае оказывается, что, воздействуя магнитным полем, можно перевести антиферромагнетик из состояния без слабого ферромагнетизма в состояние со слабым ферромагнетизмом. На другом способе искусственного создания слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках — путем их деформации — мы остановимся в следующем параграфе.

§ 17. Пьезомагнетизм и магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках

Как мы уже отмечали, наличие или отсутствие слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках одного и того же кристаллографического класса зависит от магнитной симметрии. Отсюда следует, что если при наложении упругих напряжений на

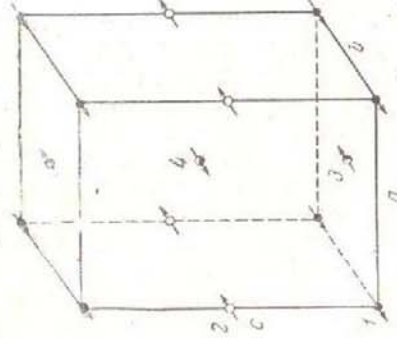
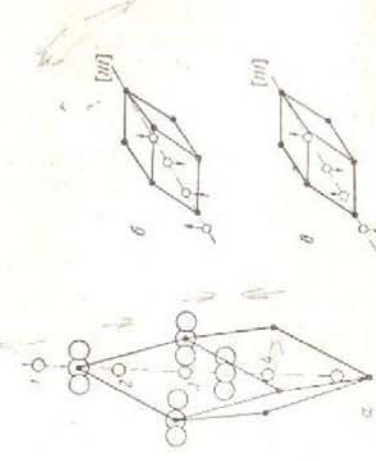
Таблица 4

Соединение	Магнитная структура	T_N , °K	$10^3 \chi_{\perp}$, CGSM/моль	σ_n , CGSM/моль	$2M_0 \cdot 10^{-8}$, CGSM/моль	H_D , кэ	H_E , кэ	σ_0 , % $2M_0$	β , CGSM/моль
Ромбоэдрические структуры с двумя магнитными ионами в элементарной ячейке (группа D_{3d}^*)									
$MnCO_3$	$1 \perp O_2^{a,b}; \sigma \perp Oz$	32,4	43 ^к	188 ^д	27,7	4,4	320	0,7	0,16
$CoCO_3$	$1 \perp O_2^{a,b}; \sigma \perp O_2^{a,b}$	18	52 ^к	1400 ^к	16,6	27	160	8,5	1,6
$NiCO_3$ (желтое)	?	~30	20 ^с	2500 ^с	11,1	120	280	23	12
$NiCO_3$ (зеленое)	?	~30	60 ^с	2200 ^с	11,1	40	90	20	4
$FeCO_3$	$1 \parallel O_2^{a,b}$	35	17 ^д	Нет	22,2	—	650	—	—
Ромбоэдрические структуры с четырьмя магнитными ионами в элементарной ячейке (группа D_{3d}^*)									
$\alpha-Fe_2O_3$ (I)	$1 \perp O_2^{a,b}; \sigma \perp O_2^{a,b}; \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	950	1,6 ^к	30 ^д	27,7	19	8700	0,1	0,7
$\alpha-Fe_2O_3$ (II)	$1 \parallel O_2^{a,b}; \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	переход ~250	1,6 ^к	Нет	27,7	—	8700	—	—
Cr_2O_3	$1 \parallel O_2^{a,b}; \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	306,5	1,9 ^к	Нет	16,6	—	4400	—	—
$FeTiO_3$	$1 \parallel O_2^b$	68	61	61	Нет	—	—	—	—
Тетрагональные структуры с двумя магнитными ионами в элементарной ячейке (группа D_{4h}^{14})									
NiF_2	$1 \parallel O_2^{a,b}; \sigma \parallel Oy$	73,2	20 ^с	350 ^д	11,1	1,8	280	3,1	0,16
MnF_2	$1 \parallel O_2^{a,b}$	66,5	24,5 ^к	Нет	27,7	—	560	—	—

Ромбические структуры с четырьмя ионами переходных элементов в элементарной ячейке ($a < b < c$) (группа D_{2h}^{14})

$LuFeO_3$	$1 \parallel O_2^a; \sigma \parallel O_2^b; \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	—	—	290 ^{д,ж}	27,7	—	—	1	—
$GdFeO_3$	—	558	31 ^{д,ж}	250 ^{д,ж}	27,7	—	—	0,9	—
$EuFeO_3$	—	—	—	220 ^{д,ж}	27,7	—	—	0,8	—
$ErFeO_3$	—	528	—	240 ^{д,ж}	27,7	—	—	0,9	—
$CuSO_4$	$1 \parallel Oy; \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	34,5	12 ^д	Нет	5,5	—	230	—	—

Примечания: ^а Нейтронография. ^б Магнитные данные. ^в Чередование направлений спинов вдоль оси Oz (рис. 54). ^г Чередование направлений спинов по порядковым номерам рис. 53. ^д Измерения на монокристалле. ^е Измерения на поликристалле. ^ж Данные при $T = 300^\circ K$.

Рис. 53. Предположительная магнитная структура $CuSO_4$ [75]Рис. 54. Структура ромбоэдрических окислов $\alpha-Fe_2O_3$ и Cr_2O_3 . a — кристаллографическая структура; b — магнитная структура $\alpha-Fe_2O_3$ [46]; c — магнитная структура Cr_2O_3 [52] (по данным [76]). Спины в Cr_2O_3 направлены по оси кристалла

кристалл, не обладающий слабым ферромагнетизмом, он деформируется таким образом, что его магнитная симметрия изменяется, то при этом в нем может возникнуть спонтанный ферромагнитный момент, т. е. будет наблюдаться пьезомагнитный эффект.

Вопрос о принципиальной возможности пьезомагнитного эффекта довольно долго являлся дискуссионным. Фогт [200] еще в 1928 г. рассмотрел все кристаллографические классы, в которых по его мнению из соображений симметрии возможен был пьезомагнитный эффект. При этом он исходил из того, что термодинамический потенциал пьезомагнитных веществ должен содержать члены линейные по H_i и τ_{ik} (τ_{ik} — компоненты тензора упругих напряжений), т. е. должен иметь вид

$$\Phi = \Lambda_{\alpha\beta\gamma} H_{\alpha} \tau_{\beta\gamma}, \quad (45)$$

и находил члены такого разложения, инвариантные относительно всех преобразований симметрии данного класса. Однако его рассмотрение было ошибочным, так как он не учитывал дополнительного для магнитных кристаллов элемента симметрии R , заключающегося в изменении знаков магнитных моментов на обратные (см. § 3 главы I). Как мы указывали в главе I, группа симметрии любого парамагнитного кристалла содержит преобразование R само по себе и поэтому возникновение отличного от нуля спонтанного момента здесь невозможно: любой член в разложении (45) меняет знак на обратный при преобразовании R . В работе [201] это заключение ошибочно распространялось на все магнитные вещества. Однако в веществах, обладающих магнитной структурой (ферромагнетики и антиферромагнетики), преобразование R входит только в комбинациях с другими элементами симметрии (см. главу I), откуда следует, что в принципе такие вещества могут быть пьезомагнитными [62, 202]. Естественно, что наибольший интерес представляет изучение пьезомагнитного эффекта у антиферромагнетиков, которые не обладают в нормальных условиях макроскопическим спонтанным моментом. И. Е. Дзялюшинский [44] на основании рассмотрения магнитной симметрии указал ряд реально существующих антиферромагнетиков, в которых должен наблюдаться пьезомагнитный эффект. Позднее Таггер [203] и Ле Корре [204] определили пьезомагнитные тензоры для всех классов магнитной симметрии антиферромагнетиков.

А. С. Боровик-Романов [45, 205] обнаружил пьезомагнитный эффект у фторидов кобальта и марганца. Их магнитная структура была приведена на рис. 3. В работе [44] было предсказано, что в этих структурах пьезомагнитные моменты σ_i могут наблюдаться по всем трем осям, но только при наложении сдвиговых напряжений τ_{ik} :

$$\sigma_x = \Lambda_1 \tau_{yz}; \sigma_y = \Lambda_1 \tau_{xz}; \sigma_z = \Lambda_2 \tau_{xy}. \quad (46)$$

Для обнаружения пьезомагнетизма применялись специально сконструированные торсионные магнитные весы, в которых пресс с образцом подвешивался на вертикальных растяжках. На рис. 55 приведены результаты измерения зависимости намагниченности образца от поля, снятые при $T = 20,4^\circ \text{K}$. Прямая 1 получена в случае, когда на образец не наложено давление. При наложении сдвигового напряжения $\tau_{xz} = 340 \text{ кг/см}^2$ зависимость описывается гистерезисной петлей 2, что свидетельствует о возникновении пьезомагнитного момента $\sigma_y = 16 \text{ CGSM/моль}$. Аналогичная картина наблюдалась и при сдвиге в плоскости xy . Экспериментальные значения пьезомагнитных модулей следующие:

$$\Lambda_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ эс/кг/см}^2;$$

$$\Lambda_2 = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ эс/кг/см}^2.$$

У MnF_2 пьезомагнитный эффект оказался в 100 раз меньше. Это связано с тем, что, как и слабый ферромагнетизм, пьезомагнитный эффект пропорционален энергии анизотропии, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием, которое минимально у Mn^{++} , находящегося в S -состоянии.

Заметим, что пьезомагнитные моменты σ_x и σ_y эквивалентны поперечному слабому ферромагнетизму и обусловлены отклонением векторов намагниченности подрешеток от строгой антипараллельности. Момент σ_z эквивалентен продольному слабому ферромагнетизму и обусловлен различием в величинах намагниченности подрешеток.

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [202] обратили внимание на то, что если магнитная симметрия кристалла допускает существование в термодинамическом потенциале членов вида $H_i E_k$ (E — вектор электрического поля), то должно наблюдаться следующее своеобразное явление. При помещении такого кристалла в постоянное магнитное (электрическое) поле в нем возникает пропорциональный полю электрический (магнитный) момент. Очевидно, что

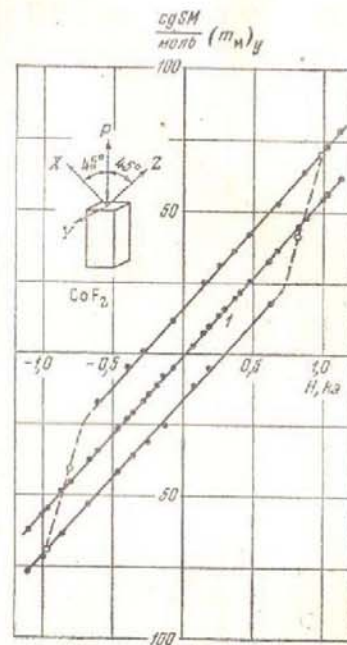


Рис. 55. Зависимость молярного магнитного момента CoF_2 от магнитного поля в отсутствие напряжений (1) и при наложении $\tau_{xz} = 340 \text{ кг/см}^2$ (верхняя и нижняя кривые) [205]

все сказанное выше относительно инвариантности членов разложения термодинамического потенциала остается справедливым и для разложения вида

$$\Phi = \alpha_{ik} E_i H_k.$$

И. Е. Дзялошинский [274] указал, что среди известных антиферромагнетиков имеется один, магнитная симметрия которого

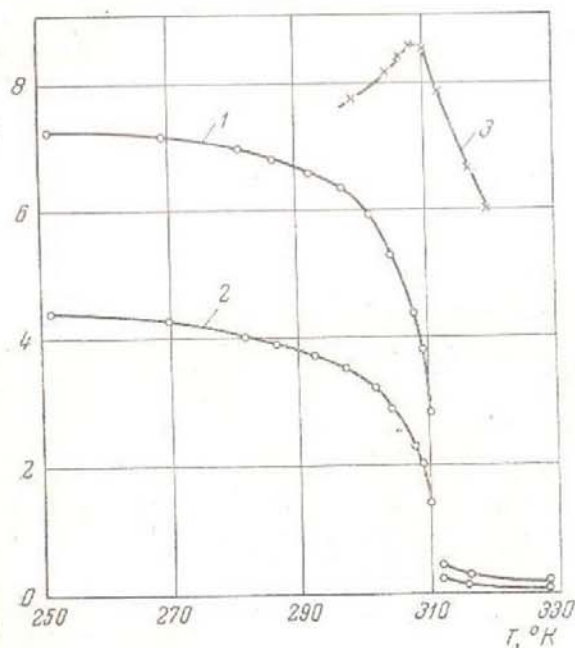


Рис. 56. Температурная зависимость магнитоэлектрического эффекта (в условных единицах) в Cr_2O_3 [275]

1 — при напряжении 430 в/см; 2 — 230 в/см; 3 — магнитная восприимчивость (в условных единицах)

допускает существование такого явления, названного им магнитоэлектрическим эффектом. Этим веществом является Cr_2O_3 , магнитная структура которого приведена на рис. 54. Его магнитная симметрия допускает существование следующих членов в термодинамическом потенциале:

$$\Phi = -\frac{\alpha_{\parallel}}{4\pi} E_z H_z - \frac{\alpha_{\perp}}{4\pi} (E_x H_x + E_y H_y).$$

Экспериментально магнитоэлектрический эффект в Cr_2O_3 был обнаружен Д. Н. Астровым [275]. В его чрезвычайно изящной экспериментальной работе измерялся переменный магнитный момент монокристалла Cr_2O_3 , возникавший при помещении кристалла в переменное электрическое поле конденсатора. Кривые 1 и 2 на рис. 56 показывают температурную зависимость амплитуды возникающего магнитного момента (в условных единицах) при двух величинах амплитуды напряженности электрического поля (430 в/см и 230 в/см). Кривая 3 показывает температурный ход магнитной восприимчивости, снятый на том же образце. Оценка величины модуля магнитоэлектрического эффекта дает $\alpha \approx 10^{-6}$.

Глава VII

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Одной из наиболее важных проблем антиферромагнетизма в настоящее время является вопрос о теоретическом и экспериментальном нахождении спектра элементарных возбуждений при низких температурах. Теоретически этот вопрос решает теория спиновых волн, основные выводы которой излагаются в § 18 настоящей главы*. § 19 будет посвящен экспериментам по определению энергетической щели в спектре спиновых волн. Эксперименты, направленные на проверку закона дисперсии спиновых волн, мы изложим в гл. VIII.

§ 18. Теория спиновых волн в антиферромагнетиках

Строгий квантово-механический расчет энергетического спектра антиферромагнетика может быть проведен только для низких температур. В работе Андерсона [28] для этого был использован полуклассический метод теории спиновых волн [206, 207]; Зиман [29] и Кубо [30] применили более строгий формализм Хольштейна и Примакова [208]; наиболее строгий подход к теории спиновых волн антиферромагнетика был развит в работах Н. Н. Боголюбова, С. В. Тябликова, А. Ц. Ама-туни [31, 32, 97, 209]. Во всех этих работах получены одинаковые результаты для спектра антиферромагнетика. Спектр этот отличается от ферромагнитного — зависимость энергии от импульса вместо квадратичного имеет линейный характер. При учете анизотропии возникает относительно большая щель, отделяющая первый возбужденный уровень от основного.

* Подробный анализ вопросов, связанных с теорией спиновых волн, дан в обзоре А. И. Ахиезера, В. Г. Барьяхтара и М. И. Каганова [276].

Однако все существующие теории спиновых волн в антиферромагнетике сталкиваются с указанной выше (см. § 6) трудностью нахождения основного состояния. Мы изложим здесь основные положения феноменологической теории спиновых волн, развитой М. И. Кагановым и В. М. Цукерником [33] и Е. А. Туровым и Ю. П. Ирхиным [34], следуя в основном работе [33], в которой задача нахождения спектра решалась полуклассическим методом (так же, как это было сделано Херингом и Киттелем для ферромагнетика [210]).

В феноменологической теории состояние антиферромагнетика характеризуется заданием в каждой точке двух или нескольких (по числу подрешеток) магнитных моментов $\mathbf{M}_i(\mathbf{r}, t)$. Это соответствует предположению о существовании подрешеток, которое, как мы видели, подтверждается нейтронографическими экспериментами. В работе [33] рассматривается одноосный антиферромагнетик, в котором намагниченность подрешеток направлена вдоль оси. Гамильтониан системы записывается следующим образом:

$$\mathcal{H} = \int dV \left\{ \alpha' (\mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2) + \alpha \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 - (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2) \mathbf{H} + \right. \\ \left. + \frac{a}{2} (M_{1x}^2 + M_{2x}^2 + M_{1y}^2 + M_{2y}^2) + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial M_{1i}}{\partial x_k} \right)^2 + \right. \\ \left. + \rho_{12} \frac{\partial M_{1i}}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial M_{2i}}{\partial x_k} + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial M_{2i}}{\partial x_k} \right)^2 \right\}. \quad (47)$$

Здесь первые два члена описывают обменное взаимодействие при однородной намагниченности внутри подрешеток и между подрешетками соответственно. Последние три члена также описывают обменное взаимодействие, но связанное с неоднородностью намагниченности подрешеток. Рассматривая микроскопическую модель взаимодействия ионов подрешетки (например в простейшем случае линейной цепочки), можно показать, что

$$\rho \text{ и } \rho_{12} \sim \alpha d^2,$$

где d — постоянная решетки.

Члены с a описывают магнитную анизотропию. Считается, что $a > 0$ и соответственно намагниченность подрешеток направлена вдоль оси z . Как обычно предполагается, что энергия анизотропии много меньше обменной энергии ($a \ll \alpha$).

В члене, описывающем магнитную энергию, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}$, т. е., кроме однородного внешнего поля $\mathbf{H}_0$, следует, вообще говоря,

учесть магнитное поле спиновых волн $\mathbf{h}$, которое описывается уравнениями магнитостатики

$$\text{rot } \mathbf{h} = 0; \quad \text{div } \mathbf{h} = 4\pi \text{ div } (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2). \quad (48)$$

Однако расчеты показывают, что в случае антиферромагнетика влияние поля $\mathbf{h}$ пренебрежимо мало.

В качестве основного состояния выбирается состояние с однородными значениями каждого из магнитных моментов $\mathbf{M}_i^0$; причем в отсутствие поля $\mathbf{M}_1^0 + \mathbf{M}_2^0 = 0$. Возбужденные состояния характеризуются заданием векторов

$$\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_1^0 + \boldsymbol{\mu}_1; \quad \mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_2^0 + \boldsymbol{\mu}_2. \quad (49)$$

Для нахождения возбужденных состояний надо написать уравнения движения магнитных моментов:

$$\frac{\partial \mathbf{M}_1}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}_1 \mathbf{H}_{\text{эфф}}^1]; \quad \frac{\partial \mathbf{M}_2}{\partial t} = \gamma [\mathbf{M}_2 \mathbf{H}_{\text{эфф}}^2]; \quad (50)$$

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}}^i = - \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta \mathbf{M}_i},$$

где γ — гиромагнитное отношение и $\delta \mathcal{H} / \delta \mathbf{M}_i$ — вариационная производная гамильтониана по магнитному моменту. Уравнения (50) являются волновыми уравнениями относительно $\boldsymbol{\mu}_1$ и $\boldsymbol{\mu}_2$, поэтому решение ищется в виде спиновых волн

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_i^0 \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{x} \cdot \mathbf{r})}. \quad (51)$$

Подставляя (51) в (49) и (49) и (48) в (47), получаем систему из шести однородных уравнений, а приравняв детерминант этой системы нулю, мы получаем уравнение, связывающее частоту спиновой волны с ее волновым вектором. Форма уравнений (50) показывает, что члены с α , соответствующие обменному взаимодействию внутри подрешеток, в эти уравнения не входят. Не останавливаясь на промежуточных вычислениях, мы дадим ниже окончательные результаты, полученные в работе [33].

При наличии внешнего поля, параллельного оси z , в основном состоянии компоненты векторов $\mathbf{M}_1^0$ и $\mathbf{M}_2^0$ равны

$$M_{1x}^0 = M_{2x}^0 = M_{1y}^0 = M_{2y}^0 = 0 \text{ и } M_{1z}^0 = -M_{2z}^0 = M_0, \quad (52)$$

где M_0 — абсолютная величина намагниченности подрешеток при $T = 0^\circ \text{K}$. Энергетический спектр спиновых волн $\varepsilon = \hbar \omega$ в этом случае имеет две ветви:

$$\varepsilon_{1,2} = \sqrt{\hbar^2 \cdot 2H_A H_E + (k^2 c)^2 (d \cdot \kappa)^2} \pm \mu H_z, \quad (53)$$

где $\mu = \gamma \hbar$ имеет величину порядка магнетона Бора, $H_A = aM_0$ — эффективное поле энергии анизотропии, $H_E = \alpha M_0$ — эффективное поле обменной энергии и $\theta_i = \frac{\mu M_0}{k d} \sqrt{2\alpha(\rho - \rho_{12})}$ по порядку величины равна температуре Неэля — T_N . Как мы уже упоминали в главе IV, $H_c = \sqrt{2H_A H_E} = \sqrt{\frac{aM_0^2}{\chi_{\perp}}}$ (так как $\chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha}$), это поле, в котором происходит опрокидывание подрешеток при $T = 0^\circ \text{K}$ [ср. с формулой (30)] и поэтому формула (53) справедлива только при $H_z < H_c$.

Если магнитное поле направлено перпендикулярно оси z (для определенности будем считать, что оно направлено вдоль оси x), то в основном состоянии

$$M_{1x} = M_{2x} = \frac{H}{2\alpha} \left(\chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha} \right); \quad M_{1y} = M_{2y} = 0; \quad M_{1z} = -M_{2z} = \sqrt{M_0^2 - M_{1x}^2} \approx M_0. \quad (54)$$

Заметим, что при выводе формул (52) и (54) для основного состояния минимизация потенциала производится при условии $|M_i| = M_0 = \text{const}$ и, таким образом, теория перестает быть строго феноменологической. Она содержит модельное представление о том, что при $T = 0^\circ \text{K}$ намагничивание антиферромагнетика в поле может происходить только путем поворотов магнитных моментов подрешеток без изменения их абсолютной величины.

Энергетический спектр в рассматриваемом случае имеет также две ветви (теперь уже не симметричные):

$$\varepsilon_1 = \sqrt{2\mu^2 H_A H_E + (k\theta_c)^2 (d\chi)^2}; \\ \varepsilon_2 = \sqrt{2\mu^2 H_A H_E + (\mu H)^2 + (k\theta_c)^2 (d\chi)^2}. \quad (55)$$

Зная законы дисперсии, можно определить термодинамический потенциал Бозе-газа спиновых волн [43]

$$\Omega = kT \sum \ln \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) \quad (56)$$

и при его помощи все интересующие нас термодинамические величины. При этом приходится рассматривать две предельные области температур

$$T \ll \frac{\mu H_c}{k} = T_{AE} \quad (57)$$

и

$$\frac{\mu H_c}{k} = T_{AE} \ll T \ll \theta_c \sim T_N. \quad (58)$$

Для этих двух областей температур получаются следующие формулы для теплоемкости

$$c_{\text{магн}} = \frac{2R}{\pi \sqrt{2\pi}} \left(\frac{T_{AE}}{\theta_c} \right)^3 \left(\frac{T_{AE}}{T} \right)^{1/2} e^{-\frac{T_{AE}}{T}} \quad (T \ll T_{AE}); \quad (59)$$

$$c_{\text{магн}} = \frac{8\pi^2 R}{15} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3 \quad (T_{AE} \ll T \ll \theta_c). \quad (60)$$

Аналогично для магнитных восприимчивостей $\chi_{\parallel}$ и $\chi_{\perp}$ получаются следующие температурные зависимости: при $T \ll T_{AE}$

$$\chi_{\parallel} = \frac{2}{\pi \sqrt{2\pi}} \frac{\mu^2}{d^3 k \theta_c} \left(\frac{T_{AE}}{\theta_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^{1/2} e^{-\frac{T_{AE}}{T}}; \quad (61a)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\pi \sqrt{2\pi}} \frac{\mu^2}{d^3 k \theta_c} \left(\frac{T_{AE}}{\theta_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^{1/2} e^{-\frac{T_{AE}}{T}}; \quad (61b)$$

при $T_{AE} \ll T \ll \theta_c$

$$\chi_{\parallel} = \frac{2\mu^2}{3d^3 k \theta_c} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^2; \quad (62a)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{\alpha} - \frac{\mu^2}{6d^3 k \theta_c} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^2. \quad (62b)$$

Температурная зависимость спонтанной намагниченности подрешеток может быть также получена в рамках феноменологической теории [21], если в гамильтониане (47) положить $H = 0$ и ввести два эффективных поля H_c^1 и H_c^2 ($H_c^1 = -H_c^2$), каждое из которых действует только на вектор намагниченности соответствующей подрешетки. Тогда, повторяя приведенные выше вычисления, мы получим для температурной зависимости намагниченности подрешеток следующие формулы:

при $T \ll T_{AE}$

$$M(T) = M_0 \left\{ 1 - \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\mu^2}{d^3 k \theta_c} \frac{H_E}{M_0} \left(\frac{T_{AE}}{\theta_c} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^{1/2} e^{-\frac{T_{AE}}{T}} \right\}; \quad (63)$$

при $T_{AE} \ll T \ll \theta_c$

$$M(T) = M_0 \left\{ 1 - \frac{\mu^2}{6d^3 k \theta_c} \frac{H_E}{M_0} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^2 \right\}. \quad (64)$$

Формулы (59)–(64) являются объектами экспериментальной проверки теории спиновых волн. Отметим, что они в основном совпадают с соответствующими результатами перечисленных выше микроскопических теорий. В эти формулы входят три константы

$$\theta_c, T_{AE} = \frac{\mu H_c}{k} \text{ и } \frac{M_0}{H_E} = \chi_{\perp}^0, \text{ которые должны определяться из}$$

опытных данных. Величины H_c и соответственно T_{AE} определяют величину щели в спектре спиновых волн. Они могут быть определены из магнитных измерений, хотя экспериментальное определение H_c сталкивается с трудностями получения сильных полей. Как мы увидим в следующем параграфе, эксперименты по антиферромагнитному резонансу, в которых радиочастотное поле возбуждает спиновую волну с $\mathbf{z}=0$, также дают возможность определить величину H_c и проверить правильность формул (53) и (55), описывающих при $T=0^\circ\text{K}$ зависимость энергетической щели от величины магнитного поля. Последнее обстоятельство для одноосных кристаллов практически не проверялось. Что касается самой величины H_c , то она определена для двух одноосных кристаллов: MnF_2 и Cr_2O_3 (см. §19). В табл. 5 приведены экспериментальные

Таблица 5

Вещество	H_c , кэ	T_{AE} , °К	$1/\chi_{\perp}^0$, см ³ /CGSM	H_E , кэ	H_A , кэ	T_N , °К
MnF_2	97	13	$1,1 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^5$	8,6	67,5
Cr_2O_3	60	8	$7,7 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^6$	0,62	307

значения H_c (и соответственно T_{AE}) и $\frac{1}{\chi_{\perp}^0}$ для этих кристаллов.

Здесь же даны вычисленные в предположении, что M_0 равно номинальному спиновому моменту, величины $H_E = \frac{M_0}{\chi_{\perp}^0}$ и $H_A =$

$$= \frac{H_c^2}{2H_E}, \text{ а также температура перехода } T_N.$$

Мы видим, что величина щели в спектре может быть очень значительной и достигает 20% от обменной энергии.

Более сложным является вопрос о проверке формул, описывающих температурную зависимость $\epsilon_{\text{магн}}$, $\chi_{\parallel}$, $\chi_{\perp}$ и $M(T)$, соответственной проверке законов дисперсии и определении постоянной θ_c . Основная трудность при этом связана со значительной величиной T_{AE} . Ниже этой температуры все термодинамические величины должны изменяться экспоненциально (причем это верно лишь при $T \ll T_{AE}$). Поскольку для большинства антиферромаг-

нетиков эта температура не превышает $10-20^\circ\text{K}$, то область температур до $2-4^\circ\text{K}$ слишком мала для того, чтобы в ней проверить выполнимость экспоненциального закона. При этом надо иметь в виду, что $M(T)$ по данным для MnF_2 (см. § 22) меняется от 0 до 4°K (т. е. до $\frac{1}{3} T_{AE}$) всего на $8 \cdot 10^{-3}\%$; соответственно, согласно формул (61) и (63), $\chi_{\perp}$ должно измениться всего на $2 \cdot 10^{-3}\%$. С другой стороны, при измерениях $\chi_{\parallel}$ наличие диамагнетизма, возможные парамагнитные примеси не позволяют измерять малые значения $\chi_{\parallel}$ с достаточной точностью. Наиболее благоприятным объектом могли бы быть измерения теплоемкости при соответствующем подборе соединений с $\theta_c/\theta_D \ll 1$ и отсутствии моментов у ядер входящих в них элементов. Однако таких измерений пока не проведено.

Что касается экспериментов в области $T \gg T_{AE}$, то, как мы уже отмечали в § 5, в ряде работ [10, 69, 75] наблюдалась квадратичная зависимость от температуры магнитной восприимчивости [$\chi_{\parallel}$, χ_r или $(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})$] для CoSO_4 , NiSO_4 и MnF_2 . Однако в более точных экспериментах по определению температурной зависимости намагниченности подрешеток методом ядерного резонанса во фторидах переходных металлов (см. следующую главу) получены результаты, не согласующиеся с приведенными выше формулами. При этом следует иметь в виду, что не может быть уверенности в том, что результаты экспериментов, полученные при $T > 0,2T_N$, законно сравнивать с предсказаниями теории спиновых волн, хотя до сих пор никто не проводил для антиферромагнетика анализа границы применимости теории спиновых волн подобно тому, как это сделал Дайсон [211] для ферромагнетиков.

А. С. Боровик-Романов [40] указал, что перечисленные выше трудности можно обойти, если изучать одноосные антиферромагнетики, в которых намагниченность подрешеток направлена не вдоль главной оси, а перпендикулярно к ней. Он и независимо Е. А. Туров [212] произвели расчеты по определению спектра антиферромагнетиков с магнитной структурой типа MnCO_3 , в которой, во-первых, спонтанная намагниченность направлена перпендикулярно главной оси и, во-вторых, наблюдается слабый ферромагнетизм. В соответствии с видом термодинамического потенциала (41), учитывающего все инварианты 2-го порядка для группы симметрии D_{3d}^6 , гамильтониан в этом случае следует записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \int dv \left\{ \frac{A+B}{2} (M_1^2 + M_2^2) + (B-A) M_1 M_2 + (b-a) M_{1z} M_{2z} + \right. \\ \left. + \frac{a+b}{2} (M_{1z}^2 + M_{2z}^2) + 2\beta (M_{1x} M_{2y} - M_{2x} M_{1y}) - (M_1 + M_2) H + \right. \\ \left. + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial M_{1i}}{\partial x_i} \right)^2 + \rho_{12} \frac{\partial M_{1i}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial M_{2i}}{\partial x_i} + \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial M_{2i}}{\partial x_i} \right)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (65)$$

Следуя приведенной выше схеме расчетов, легко получить формулы для законов дисперсии. В случае, когда магнитное поле приложено в базисной плоскости, спектр имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{1,2} = \sqrt{\mu^2 H_x (H_x + H_D) + (k\theta_c)^2 (d \cdot \kappa)^2};$$

$$\varepsilon_{3,4} = \sqrt{2\mu^2 H_A H_E + \mu^2 H_x H_D + (k\theta_c)^2 (d \cdot \kappa)^2}. \quad (66)$$

Здесь мы использовали введенные выше константы эффективных полей анизотропии ($H_A = 2aM_0^*$), обменного взаимодействия ($H_E = \alpha M_0$), а также константу $\theta_c = \frac{\mu M_0}{kd} \sqrt{2\alpha(\rho - \rho_{12})}$. Кроме того, мы ввели, следуя Е. А. Турову [212], еще одно эффективное поле — поле Дзялошинского ($H_D = 2\beta M_0$).

Существенное отличие спектра (66) от рассмотренного выше спектра одноосного антиферромагнетика со спонтанной намагниченностью, направленной вдоль оси (53), состоит в наличии двух ветвей (даже при $H=0$). При этом в одной ветви, как и в обычном случае, имеется энергетическая щель, обусловленная полем анизотропии, в то время как другая ветвь такой щели не имеет и в отсутствие поля является чисто фононной**. Энергетический спектр в поле, параллельном оси z , состоит также из двух ветвей:

$$\varepsilon_{1,2} = k\theta_c \cdot d \cdot \kappa;$$

$$\varepsilon_{3,4} = \sqrt{2\mu^2 H_A H_E + \mu^2 H_z^2 + (k\theta_c)^2 (d \cdot \kappa)^2}. \quad (67)$$

В этом случае выражение для той ветви спектра, которая зависит от магнитного поля, совпадает с соответствующей формулой (55) в спектре одноосного антиферромагнетика с намагниченностью параллельной оси, когда в последнем случае поле направлено перпендикулярно оси. Теперь легко получить все интересующие нас термодинамические величины. Когда магнитное поле приложено в базисной плоскости для полного момента кристалла при $T \ll T_{AE}$, когда возбуждена только первая ветвь спектра, получим следующее выражение:

$$m_{\perp} = \sigma + \chi_{\perp} H_{\perp}, \quad (68a)$$

где

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 - \eta \left(\frac{T}{T_N} \right)^2 \right\}; \chi_{\perp} = \chi_{\perp}^0 \left\{ 1 - 2\eta \left(\frac{T}{T_N} \right)^2 \right\}; \quad (68b)$$

$$\sigma_0 = \chi_{\perp}^0 H_D; \chi_{\perp}^0 = \frac{1}{\alpha} = \frac{M_0}{H_E}; \eta = \frac{\mu^2}{12d^3 \chi_{\perp}^0 k\theta_c} \left(\frac{T_N}{\theta_c} \right)^2. \quad (68b)$$

* Эта формула отличается на коэффициент 2 от приведенной выше, что связано с другим способом написания членов анизотропии.

** Учет анизотропии в базисной плоскости, очевидно, привел бы к наличию щели и в этой ветви, однако ее величина не превышает $0,1^\circ \text{ К}$.

Таким образом, для момента получаем двучленную формулу (68a) со слабым ферромагнитным моментом σ , который убывает по квадратичному закону с повышением температуры. При $T > T_{AE}$ возбуждается вторая ветвь спектра ($\varepsilon_{3,4}$). При этом удвоится коэффициент в формуле (68b) для σ . Температурная зависимость $\chi_{\perp}$ при этом остается неизменной.

В случае, когда магнитное поле направлено по тригональной оси, как мы отметили выше, выражение для той ветви спектра (67), которая зависит от внешнего поля $\varepsilon_{3,4}$, совпадает с формулой (55). Поэтому формулы для $\chi_{\perp}$ в данном случае будут совпадать с формулами для $\chi_{\perp}$ в рассмотренном выше случае (формулы 61б, 62б).

Для спонтанной намагниченности антиферромагнитных подрешеток при $T \ll T_{AE}$, когда возбуждена только ветвь без щели, мы получаем

$$M(T) = M_0 \left\{ 1 - \eta \left(\frac{T}{T_N} \right)^2 \right\}. \quad (69)$$

При $T \gg T_{AE}$ можно пренебречь величиной щели по сравнению с дисперсионным членом. Тогда, так же как и для σ , коэффициент в (69) удваивается. Эти результаты подтверждают, что слабый ферромагнитный момент σ всегда пропорционален намагниченности подрешеток $M(T)$.

Двум ветвям энергетического спектра будут соответствовать два члена в магнитной теплоемкости

$$c_{\text{магн}} = c_1 + c_2. \quad (70)$$

Для первой ветви ($\varepsilon_{1,2}$) выражение для теплоемкости во всей области температур

$$c_1 = \frac{4\pi^2 k}{15d^3} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3 = \frac{16\pi^2 k^2 \chi_{\perp}^0 T_N}{5\mu^2} \cdot \eta \left(\frac{T}{T_N} \right)^3. \quad (71)$$

Второй член, так же как и в обычном случае, будет иметь экспоненциальную температурную зависимость при низких температурах ($T \ll T_{AE}$) (формула (59) с вдвое меньшим коэффициентом, и им можно пренебречь по сравнению с c_1 . При $T \gg T_{AE}$ для c_2 получается такая же формула, как для c_1 и общая магнитная теплоемкость равна $2c_1$.

В заключение рассмотрения теории спиновых волн применительно к антиферромагнетикам с магнитной структурой типа MnCO_3 хочется подчеркнуть, что этот случай является наиболее выгодным в смысле сравнения теории с экспериментом. Как мы уже отмечали, экспоненциальные законы, получающиеся для слу-

чая, когда спонтанная намагниченность параллельна оси анизотропии, практически не поддаются экспериментальной проверке. В рассматриваемом же случае вплоть до самых низких температур должны выполняться приведенные выше степенные законы. Экспериментальные результаты по этому вопросу будут изложены в главе VIII.

§ 19. Определение энергетической щели в спектре антиферромагнетиков методом антиферромагнитного резонанса

Как мы показали в предыдущем параграфе, энергетический спектр антиферромагнетика отличается наличием сравнительно большой щели ε между основным состоянием и первым возбужденным уровнем. Первый возбужденный уровень соответствует спиновой волне с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$, т. е. такому состоянию, при котором все спины в антиферромагнитном кристалле прецессируют вокруг оси легкого намагничивания с одинаковой фазой и амплитудой. Поэтому, помещая такой кристалл в однородное радиочастотное поле частоты ω , мы должны наблюдать резонансное поглощение электромагнитных квантов $h\omega = \varepsilon$. Это явление аналогично обычному парамагнитному электронному резонансу*, где энергетическая щель $\varepsilon = g\mu_B H$ создается зеемановским расщеплением вырожденного электронного уровня парамагнитного иона внешним магнитным полем. Практически наблюдение антиферромагнитного резонанса производят в постоянном внешнем поле H . Тогда, как мы видели, величина щели зависит от направления и величины приложенного поля. В частных случаях, когда поле направлено параллельно или перпендикулярно оси легкого намагничивания (рассматривается одноосный кристалл и $H < \sqrt{2H_A H_E}$), мы получаем следующие формулы для частоты антиферромагнитного резонанса [см. формулы (53) и (55)]:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} \parallel \mathbf{M}, \quad \omega_{1,2} &= \gamma (H_c \pm H); \\ \mathbf{H} \perp \mathbf{M}, \quad \omega_3 &= \gamma H_c, \quad \omega_4 = \gamma \sqrt{H_c^2 + H^2}, \end{aligned} \quad (72)$$

где γ — гиромагнитное отношение.

Формулы (72) справедливы, строго говоря, при $T = 0^\circ \text{K}$. Во всяком случае, как и для всех выводов теории спиновых волн, существенные отклонения следует ожидать, когда начинает сказываться энергия взаимодействия спиновых волн.

В целом ряде теоретических работ антиферромагнитный резо-

* Рассмотрению электронного парамагнитного резонанса, экспериментально открытому впервые Е. К. Завойским [213], посвящен ряд обзоров [86, 214].

нанс исследовался квазиклассически в рамках модели молекулярного поля. В первых работах Нагамия [215] и Киттеля [216] рассмотрен одноосный антиферромагнетик при абсолютном нуле. В дальнейших работах [217—220]* теория была распространена на ромбические кристаллы и на область произвольных температур. Для температурной зависимости частоты антиферромагнитного резонанса для одноосного кристалла и $\mathbf{H} \parallel \mathbf{M}$ была получена формула

$$\omega_{1,2} = \gamma \sqrt{2H_A H_E + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 H^2} \pm \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) H, \quad (73)$$

где $\alpha = \chi_{\parallel} / \chi_{\perp}$, а величины H_A и H_E уже не являются константами, а считаются функциями температуры.

Очень грубая оценка величин показывает [217], что для антиферромагнетика с $T_N \sim 100^\circ \text{K}$, $H_E \sim 10^6 \text{ э}$ и $H_A \sim 10^4 \text{ э}$. Таким образом, резонансная частота $\nu \sim 3 \cdot 10^5 \text{ МГц}$; для того чтобы сместить резонанс в область практически доступного микрорадиоволнового диапазона ($\lambda \sim 1 \text{ см}$), необходимо наложить внешнее поле $\sim 10^5 \text{ э}$. Этим, в частности, объясняется тот факт, что в первых экспериментальных исследованиях радиочастотного поглощения в антиферромагнитных Cr_2O_3 [222, 223], MnF_2 [224], MnS , MnO , MnTe , MnSe [223], проведенных на частотах 9300 МГц и в полях до 10 кэ, никакого резонанса ниже T_N обнаружено не было**. Единственный результат этих работ состоял в том, что было обнаружено более или менее резкое исчезновение линии парамагнитного резонанса при приближении к T_N (рис. 57). Заметим еще, что частота антиферромагнитного резонанса весьма чувствительна к ориентации поля относительно направления намагниченности. Поэтому наблюдение его возможно только на монокристаллах.

Впервые антиферромагнитный резонанс был обнаружен Уббингом, Поулисом, ван ден Хандель, Герриценом и Гортером [225, 35] на монокристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В этой первой и более подробной следующей работе [226] резонанс наблюдался на частоте $\nu = 9,4 \cdot 10^{10} \text{ гц}$ в полях до 10 кэ. Это оказалось возможным благодаря низкому значению $T_N = 4,32^\circ \text{K}$ для этой соли (соответственно $H_c = \sqrt{2H_A H_E} \sim 6-8 \text{ кэ}$). Позднее были произведены также измерения на частоте $32 \cdot 10^{10} \text{ гц}$. Сравнение полученных в этих работах результатов с выводами теории молекулярного поля [228, 229]

* Подробную сводку этих работ можно найти в обзоре Нагамия, Иосидо, Кубо [221].

** Слабое парамагнитное поглощение, наблюдавшееся в этих работах на ряде веществ ниже T_N , очевидно, обусловлено недостаточной чистотой препазатов.

показало следующее. При $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ в ромбическом кристалле спектр получается более сложным, чем в случае одноосного кристалла и вместо одной постоянной $H_c = \sqrt{2H_A H_E}$ характеризуется тремя постоянными H_a , H_b , H_c , имеющими аналогичный

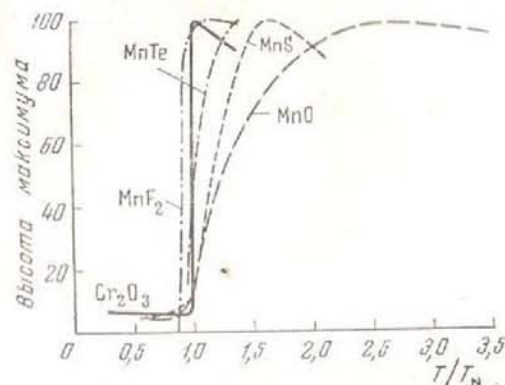


Рис. 57. Зависимость высоты максимумов резонансного поглощения (в отн. ед.) от температуры [223]

смысл. Вид этого спектра для трех направлений внешнего поля приведен на рис. 58—60 (сплошные прямые). На рис. 61 для сравнения изображены кривые, соответствующие формулам (72). На этих графиках по оси ординат отложена величина $H_{px} = \frac{\omega}{\gamma_a}$ в кэ. Пунктирные кривые соответствуют парамагнитному резонансу. Аномальное поведение кривых при $H_x = H_c$ связано с явлением опрокидывания намагниченности подрешеток из направления по оси a к направлению по оси c (см. § 9 главы IV). Экспериментальные положения линий антиферромагнитного резонанса, показанные точками, прекрасно ложатся на теоретические кривые. При этом следует иметь в виду, что постоянная H_c , являющаяся основным параметром проверявшихся кривых, определялась из других экспериментов (ядерного резонанса и магнитных измерений). Постоянные H_a и H_b были определены авторами из подробных исследований диаграмм вращения кристалла в разных плоскостях. Здесь также наблюдается хорошее согласие эксперимента и теории.

В рассматриваемых работах исследовалась также температурная зависимость положений линий антиферромагнитного резонанса. Из этих данных по формулам, аналогичным (73), авторы

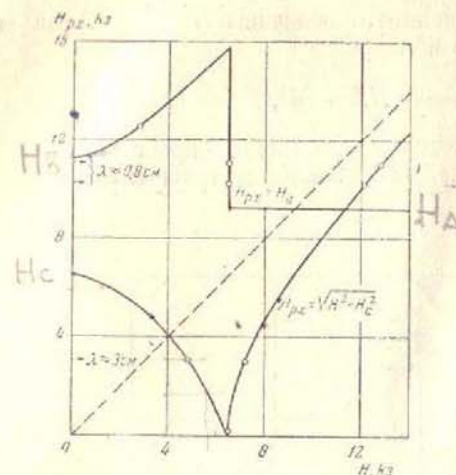


Рис. 58. Зависимость частоты антиферромагнитного резонанса $\omega(H_{px} = \frac{\omega}{\gamma_a})$ от поля, приложенного вдоль оси a в ромбическом $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [229]

Кружками показаны экспериментальные данные

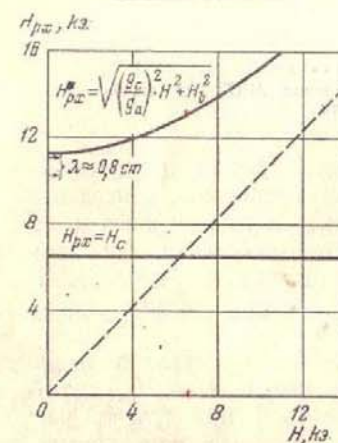


Рис. 60. Диаграмма антиферромагнитного резонанса в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (поле вдоль оси c) [229]

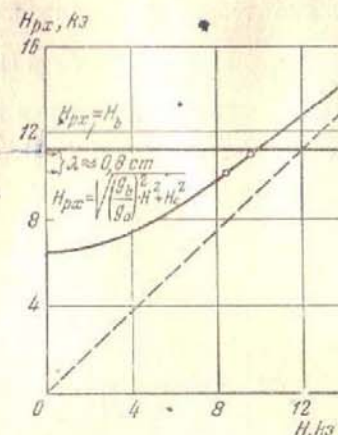


Рис. 59. Диаграмма антиферромагнитного резонанса в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (поле вдоль оси b) [229]

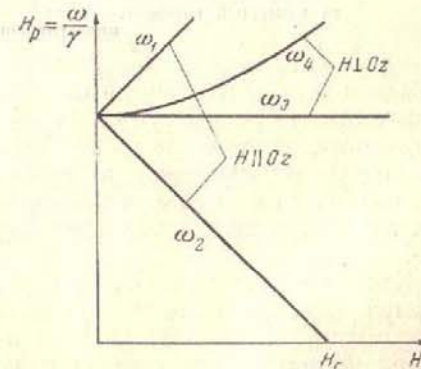


Рис. 61. Диаграмма зависимости частоты антиферромагнитного резонанса $\omega (H_p = \frac{\omega}{\gamma})$ от магнитного поля в одноосном кристалле

определили температурную зависимость величины $H_A H_E$, которая согласно теории молекулярного поля равна

$$2H_A H_E = (1 - \alpha) H_c^2 \sim M^2, \quad (74)$$

где H_c^* — критическое поле, в котором происходит опрокидывание подрешеток при $T \neq 0^\circ \text{K}$. На рис. 62 кружками и треугольниками

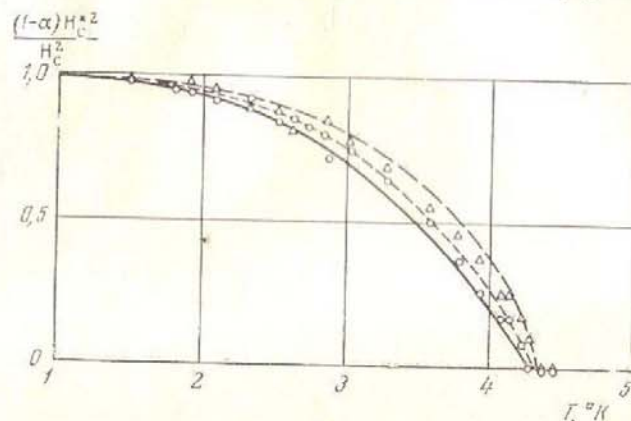


Рис. 62. Температурная зависимость $H_A H_E = (1 - \alpha) H_c^2$ для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

○ — из изучения антиферромагнитного резонанса; — — — кривая $M^2(T)$ по данным протонного резонанса; - - - кривая $(1 - \alpha) H_c^2 / H_c^2$ из измерений восприимчивости; — — — кривая $M^2(T)$ по теории молекулярного поля

показаны результаты, полученные из экспериментов по антиферромагнитному резонансу. Здесь же для сравнения приведены результаты, полученные из наблюдения ядерного резонанса и из магнитных исследований, а также соответствующая функция Бриллюэна. Мы видим, что теория молекулярного поля дает для температурной зависимости только качественно верное описание.

Как видно из рис. 58, для ромбических кристаллов [и из формул (72) для одноосного кристалла, когда $H_x = H_z$, антиферромагнитный резонанс должен наблюдаться при нулевой частоте. Физически это связано с неустойчивостью направления спонтанной намагниченности в критическом магнитном поле. Хардеман и Поулис [230] обнаружили такой резонанс в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на частоте 3,5 Мгц. Эти эксперименты, так же как исследования протонного резонанса и магнитные исследования, дают возможность определить температурную зависимость H_c^* .

показанную на рис. 63. В этом случае получается хорошее согласие результатов, полученных разными методами.

Ряд последующих работ [231, 232, 233] был посвящен изучению интенсивности и ширины линии антиферромагнитного резонанса в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

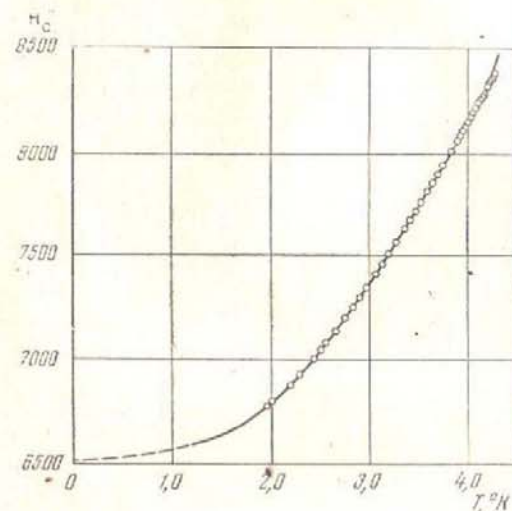


Рис. 63. Температурная зависимость H_c^* для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из данных по антиферромагнитному резонансу на низких частотах [230]

Аналогичные, но гораздо менее подробные результаты были получены при изучении других антиферромагнетиков с низкой температурой перехода: ромбического $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [234] и моноклинного $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [235].

Все известные одноосные антиферромагнетики имеют высокие значения T_N и поэтому их экспериментальное изучение связано с указанными выше трудностями. Джонсону и Нетеркоту [236] удалось обнаружить антиферромагнитный резонанс при $\nu = (96 - 213) \cdot 10^3$ Мгц в MnF_2 в сравнительно слабых полях. Не имея при этом возможности изменять частоту резонанса магнитным полем, они подгоняли ее под частоту генератора, изменяя температуру образца. Дэйгоф [237] наблюдал антиферромагнитный резонанс в Cr_2O_3 в непосредственной окрестности T_N , где величина $\sqrt{2H_A H_E}$ еще не очень велика. Подробные исследования резонанса ведутся в последние годы Фонером [238, 239, 240], разработавшим для этой цели специальный радиоспектрометр,

работающий при $\lambda = 4$ мм и $\lambda = 8$ мм в импульсном магнитном поле до 750 кэ. В своем последнем докладе на Гренобльской конференции по магнетизму [36] он сообщил, что им были исследованы антиферромагнитные

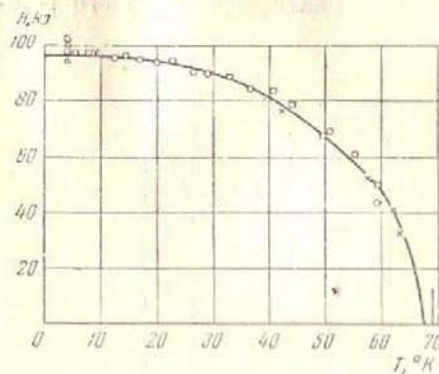


Рис. 64. Температурная зависимость поля, в котором наблюдается антиферромагнитный резонанс в MnF_2 [36] при нулевой частоте

кристаллы MnF_2 , Cr_2O_3 , MnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeF_2 , CoO , CoF_2 , NiO . Резонанс был обнаружен только в первых трех из них. Результаты, полученные Фонером для температурной зависимости $\sqrt{2H_A H_E}$ для MnF_2 и Cr_2O_3 , приведены на рис. 64 и 65. В отличие от MnF_2 для Cr_2O_3 не наблюдается даже качественного согласия с теорией молекулярного поля. В появившемся недавно подробном сообщении Джонсона и Нетеркота [241] приводится аккуратно измеренная кривая температурной зависимости $\sqrt{2H_A H_E}$ для MnF_2 , а также данные по форме и ширине линии антиферромагнитного резонанса. В случае FeF_2 величина $\sqrt{2H_A H_E}$ оказалась такой большой, что

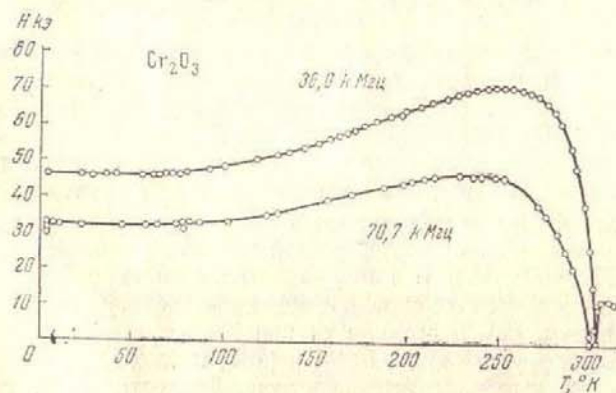


Рис. 65. Температурная зависимость поля, в котором наблюдается антиферромагнитный резонанс в Cr_2O_3 [36]. Приведены результаты, полученные на двух частотах: 36,0 и 70,7 тыс. Мгц

Ольман и Тинкхэм [242] обнаружили антиферромагнитный резонанс в далекой инфракрасной области (от 4 до 15°K $\lambda \sim 200$ мк).

В случае ромбоэдрических антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом электронный резонанс в упорядоченном состоянии должен наблюдаться почти при тех же полях, что и парамагнитный резонанс. В исследованиях, выполненных на монокристаллах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [243, 244], такой резонанс действительно наблюдался. Однако к этим данным следует относиться с осторожностью, так как резонанс мог быть обусловлен и примесным ферромагнетизмом.

Глава VIII

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПОНТАННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПОДРЕШЕТОК

§ 20. Экспериментальные методы

В отличие от ферромагнетиков спонтанная намагниченность подрешеток антиферромагнетиков не проявляется в виде макроскопического магнитного момента и поэтому не может быть обнаружена при магнитных измерениях. В настоящее время известны два способа измерения величины спонтанной намагниченности подрешеток — нейтронографический метод и метод ядерного резонанса. Кроме того, исследование температурной зависимости величины слабого ферромагнетизма практически дает ту же информацию, так как $\sigma \sim M$. Простота этих измерений делает их весьма привлекательными.

Интенсивность дифракционных магнитных максимумов на нейтронограммах пропорциональна квадрату среднего по времени значения магнитного момента иона, находящегося в узле подрешетки. Как уже указывалось выше, абсолютные значения в настоящее время не могут быть получены с очень большой точностью. Мы не будем здесь останавливаться на деталях соответствующих расчетов, которые можно найти в специальных монографиях (см., например, [245]). Однако, исследуя температурную зависимость какого-нибудь магнитного максимума, мы получаем в относительных единицах температурную зависимость намагниченности подрешеток. Результаты, полученные в первых нейтронографических работах, приведены на рис. 66 и 67. В работе, посвященной кубическим окислам [46], исследование ограничивалось температурами вплоть до 80° K. На рис. 66 показаны результаты, полученные для MnO . Мы видим, что приблизительно при той же температуре, при которой наблюдались макси-

мумы восприимчивости [6] и теплоемкости [246], происходит резкое убывание намагниченности. Однако и выше этой температуры магнитные пики не исчезают полностью. Это видно даже на нейтронограмме, снятой при 290° К (см. рис. 1). Очевидно, что в антиферромагнетиках, так же как и в ферромагнетиках, магнитная структура выше T_N не исчезает

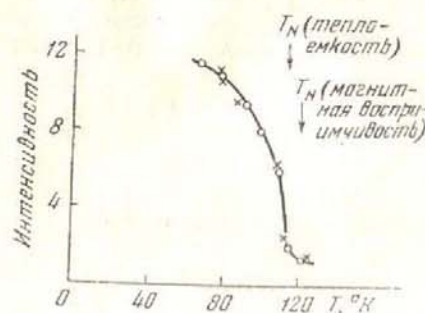


Рис. 66. Температурная зависимость интенсивности магнитного максимума (111) для MnO [46]

Указаны температуры Кюри, определенные из измерений удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости

Полученный результат нужно рассматривать лишь как грубо качественный. Как видно из рисунков, разброс экспериментальных точек довольно велик — 5—10%, а сами точки (кроме случая MnF_2) сняты так редко, что ни о каких количественных выводах говорить нельзя. К сожалению, несмотря на значительный прогресс в нейтронографических исследованиях, они не дали пока достаточно точных результатов для выяснения количественных закономерностей в температурной зависимости спонтанной намагниченности подрешеток. Интересный качественный результат был получен в работе [57]. Температурная зависимость намагниченности для MnBr_2 показывает, что в этом случае переход в антиферромагнитное состояние является переходом 1-го рода.

Значительно более высокую точность обеспечивает метод ядерного резонанса. Идею использования ядерного резонанса для изучения антиферромагнетиков, высказанную впервые Бломбергом и Поулсом [247], мы проиллюстрируем на следующей упрощенной модели.

Пусть (рис. 68) ядро немагнитного иона N , на котором наблюдается резонанс, находится достаточно близко к магнитному

полностью, а сохраняется ближний порядок. Аналогичные результаты получены также и в других работах [57]. При исследовании фторидов [49] измерения были доведены до 10° К и соответственно охвачена почти вся область существования антиферромагнетизма. На рис. 67 приведены результаты по изучению температурной зависимости интенсивности магнитного максимума (100), показывающие, что зависимость намагниченности подрешеток может быть удовлетворительно описана функцией Бриллюэна $gSB(y)$ для соответствующего иона.

иону O . Тогда средний момент иона $O - \langle \mu \rangle$ создает в точке N поле

$$H_{\text{дип}} = - \frac{\langle \mu \rangle}{r^3} + \frac{3r(\langle \mu \rangle \cdot r)}{r^5}$$

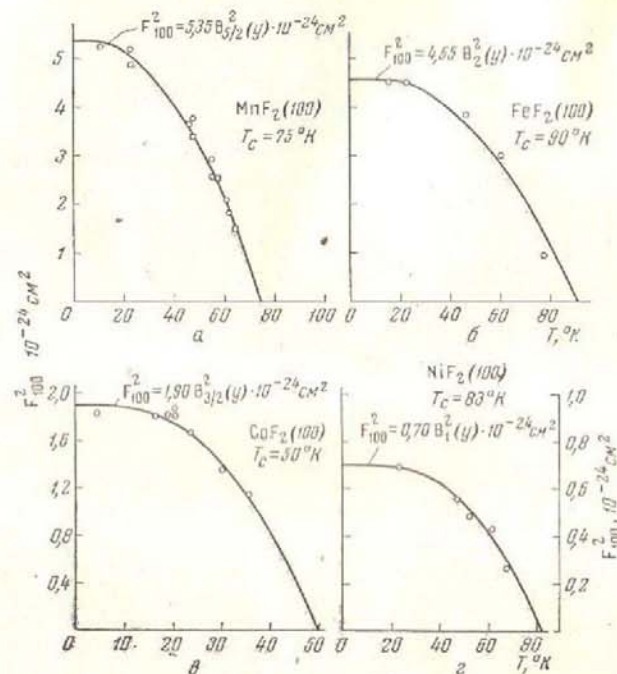


Рис. 67. Температурная зависимость интенсивности максимумов [100], выраженная через кристаллографический структурный фактор F_{100}^2 для а — MnF_2 ; б — FeF_2 ; г — CoF_2 ; з — NiF_2 [49].

Поэтому при наличии внешнего поля H_0 на ядро N действует суммарное поле

$$H_{\Sigma} = H_0 - \frac{\langle \mu \rangle}{r^3} + \frac{3r(\langle \mu \rangle \cdot r)}{r^5}$$

Если, как мы это предположили, взаимодействие носит действительно дипольный характер, то обычно в экспериментах $H_{\text{дип}} \ll H_0$. Тогда приближенно

$$H_{\Sigma} = H_0 - \frac{\langle \mu \rangle \cos(\mu \cdot H_0)}{r^3} + \frac{3(r \langle \mu \rangle) \cos \varphi}{r^4} \quad (75)$$

В парамагнитном состоянии средний момент всегда параллелен приложенному полю, причем, как указывалось выше,

$$\langle \mu \rangle = \frac{CH}{N(T - \theta)} = \frac{\chi_m H}{N}.$$

Тогда из формулы (75) получаем

$$H_{\Sigma} = H_0 \left\{ 1 - \frac{\chi_m}{Nr^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi) \right\}. \quad (76)$$

В реальном кристалле, естественно, следует учесть влияние других магнитных ионов. Однако очевидно, что это не

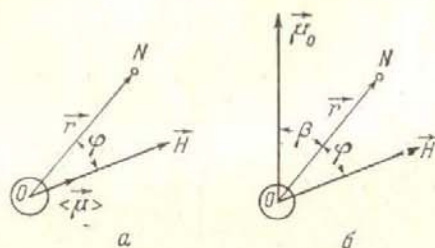


Рис. 68. Схема взаимодействия магнитного момента иона О с магнитным моментом ядра N в парамагнитном (а) и антиферромагнитном (б) состояниях

изменит качественного вида формулы (76), а скажется лишь на величине коэффициентов. Частота ядерного резонанса пропорциональна величине действующего на ядро магнитного поля*. Поэтому в парамагнитном кристалле частота ядерного резонанса сдвигается на величину $\Delta\nu \sim \chi H$. Величина сдвига изменяется в зависимости от ориентации кристалла относительно направления приложенного поля (угол φ). Существенно, что период этого изменения равен 180° . Хорошее согласие с формулой (76) получили Поулс и Хардеман [11], исследовавшие протонный резонанс в монокристалле $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рис. 69 приведены их результаты для температуры $14,3^\circ\text{K}$, когда вещество находится в парамагнитном состоянии. Картина несколько усложняется тем, что около каждого иона находятся четыре протона, для каждого из которых наблюдается своя линия резонанса. Однако зависимость положения

* Подробный анализ теории и экспериментальных методов ядерного резонанса дан в монографии Эндрю [248].

каждой линии согласуется с формулой (76). Результаты, полученные в этой же работе при температуре $3,03^\circ\text{K}$, когда кристалл находится в антиферромагнитном состоянии, приведены на рис. 70. При этом картина смещения линий резко изменилась. Сдвиг частоты возрос примерно в 100 раз, угловая

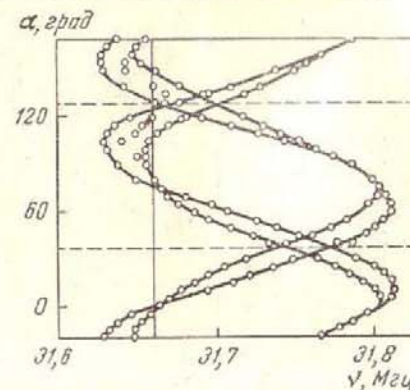


Рис. 69. Магнитный резонанс протонов в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в парамагнитном состоянии [11]. Плоскость ab; температура $T = 14,43^\circ\text{K}$; $H = 7460$ э

зависимость имеет теперь период 360° и симметрична относительно несмещенной протонной линии (вертикальные прямые на рис. 69 и 70). Это легко объяснить на основании формулы (75), если учесть, что в антиферромагнитном состоянии намагниченность подрешеток практически не изменяется при наложении поля, и поэтому $\langle \mu \rangle = \mu_0$. Таким образом, в антиферромагнитном состоянии на ядро N действует суммарное поле

$$H_{\Sigma} = H_0 - \frac{\mu_0}{r^3} \{ \cos(\beta + \varphi) - 3 \cos \beta \cdot \cos \varphi \}, \quad (77)$$

где β угол между $\mathbf{r}$ и направлением спонтанной намагниченности μ_0 . Формула (77) качественно объясняет результат, показанный на рис. 70.

В ряде последующих работ [249—251] были подробно изучены вопросы температурной зависимости константы анизотропии, а также времени релаксации. Однако наиболее важными являются количественные результаты, которые можно получить, изучая температурную зависимость смещения линии ядерного резонанса в антиферромагнетике. Как видно из формулы (77), величина этого смещения при заданном угле φ

пропорциональна среднему моменту иона μ_0 , т. е. величине намагниченности подрешеток. Благодаря большой точности измерения частоты (до 0,01%) это дает возможность с высокой точностью находить температурную зависимость намагниченности подрешеток (правда в относительных единицах,

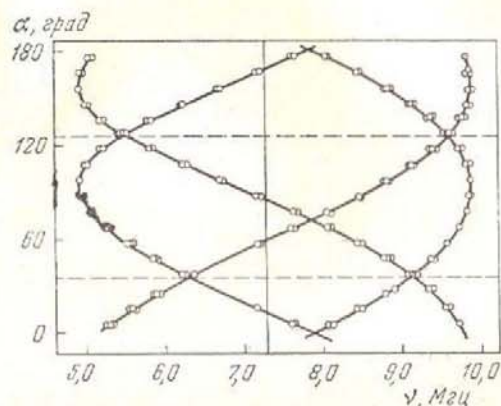


Рис. 70. Резонансная диаграмма для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в антиферромагнитном состоянии [11]. Плоскость ab ; температура $T=3,03^\circ\text{K}$; $H=1705$ э

так как, как мы увидим ниже, дипольное взаимодействие не является основным видом взаимодействия магнитных электронов с ядрами). Результаты, полученные для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [24], приведены на рис. 71.

Долгое время $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оставался единственным антиферромагнетиком, на котором удалось наблюдать ядерный резонанс. Объяснение этому было найдено после того, как Шульман и Жаккарини [252] обнаружили, что в парамагнитном состоянии в MnF_2 сдвиг частоты резонанса спина ядра F^{19} в 30 раз больше, чем вычисленный по формуле (76) на основе модели дипольного взаимодействия. Это явление авторы объяснили тем, что p -электроны $\text{F} \sim 2,5\%$ времени проводят на d -оболочке Mn^{++} , так что на ядро фтора действует сильное поле собственного неспаренного электрона. Это было первое* прямое экспериментальное подтверждение существования косвенного обмена (см. § 6). В случае $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ такое явление, по-видимому, тоже имеет место для ионов Cl^-

* Заметим, что до этого к аналогичным выводам пришел Блинн из анализа результатов по изучению сверхтонкой структуры электронного спектра Mn^{++} в ZnF_2 , проведенному Тинкхэмом [256].

[249, 253], но проявляется слабее, так как резонанс наблюдается на протонах. Наблюдаемая величина парамагнитного сдвига в MnF_2 позволила предсказать положение линии в

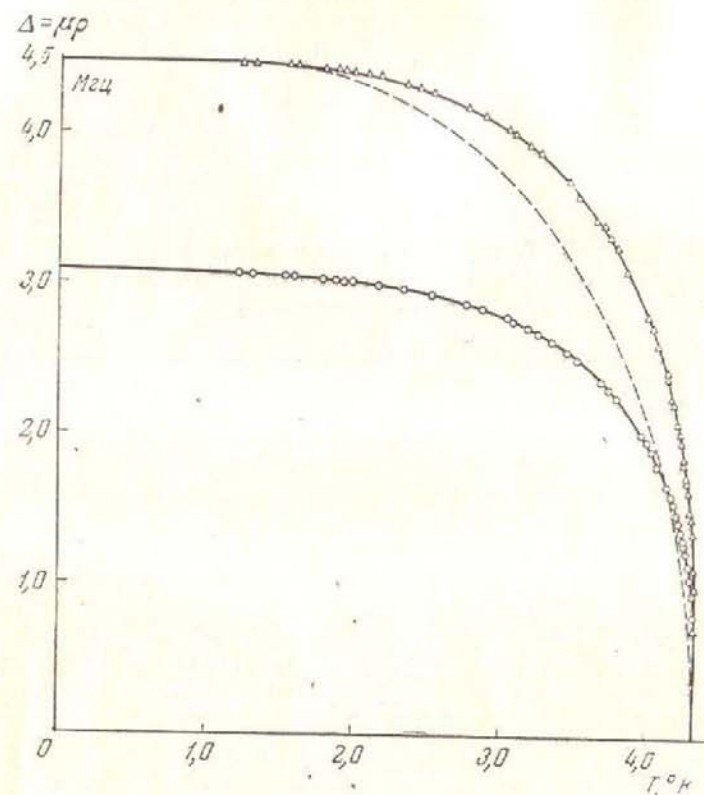


Рис. 71. Температурная зависимость сдвига частоты протонного резонанса Δ в антиферромагнитном $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [24] для $H||a$ (верхняя кривая) и $H||b$ (нижняя кривая). Пунктир — теория молекулярного поля

антиферромагнитном состоянии и вскоре теми же авторами резонанс на ядрах F^{19} был наблюден в антиферромагнитных кристаллах MnF_2 [25] при частотах 150—170 МГц, а затем в CoF_2 и FeF_2 при частотах 130—180 МГц*.

* Интересно отметить, что в развитие этих работ Жаккарини [254] обнаружил на антиферромагнитном кристалле CoF_2 при частотах 160—185 МГц 14 линий, соответствующих резонансу ядер Co^{59} в поле упорядоченных собственных d -электронов.

Что касается подробного изучения температурной зависимости величины слабого ферромагнетизма, то такие измерения, как мы уже указывали, проводились для MnCO_3 [40] и CoCO_3 [41] на специальных магнитных весах, снабженных криостатом, позволявшим перекрыть температурную область 1,5—300° К. Полученные при этом результаты иллюстрирует рис. 49.

В следующих параграфах мы обсудим количественные результаты по температурной зависимости спонтанной намагниченности вблизи точки перехода и вблизи абсолютного нуля.

§ 21. Температурная зависимость спонтанной намагниченности подрешеток в окрестности T_N

В области, близкой к точке перехода, экспериментальные результаты можно сравнивать с выводами теории фазовых переходов 2-го рода, которая предсказывает, что $M^2 \sim T_N - T$ [см. формулу (19) в § 8]. Соответственно на рис. 72 приведены результаты, полученные методом ядерного резонанса для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в координатах M^2 и T . Мы видим, что экспериментальные результаты в этом случае не подтверждают теории — наблюдается гораздо более сильная зависимость M^2 . Возможно, что это связано с цепной структурой антиферромагнитного упорядочения в $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [258]*.

Результаты по изучению температурной зависимости величины слабого ферромагнетизма для MnCO_3 [40] и CoCO_3 [41] представлены на рис. 73. Мы видим, что в области $\sim 1,5^\circ\text{K}$ экспериментальные точки ложатся на прямую

$$(M/M_0)^2 = \xi (1 - T/T_N),$$

где $\xi = 3,6$ для MnCO_3 и 3,0 для CoCO_3 . Известно, что в теории молекулярного поля (для $S = 1/2$) $\xi = 3$. Эксперименты на ферромагнитных металлах приводили к значениям $\xi > 3$: $\text{Ni} - \xi = 5$ [259]—7 [260]; $\text{Fe} - \xi = 7$ [261]. Измерения на ферритах [262] дают значения $\xi = 0,1-0,7$. Таким образом, простая модель молекулярного поля лучше описывает поведение спонтанной намагниченности антиферромагнетиков, чем металлических ферромагнетиков и ферритов. Этот вывод согласуется с теоретическими

* Следует также отметить, что смещение частоты ядерного резонанса может быть обусловлено изменением величины сверхтонкого взаимодействия, связанным с тепловым расширением кристалла.

работами С. В. Вонсовского и К. Б. Власова [263] для ферромагнетиков и Неэля [8] для ферритов.

Для фторидов Mn , Co и Fe данные для области, близкой к T_N , пока не опубликованы.

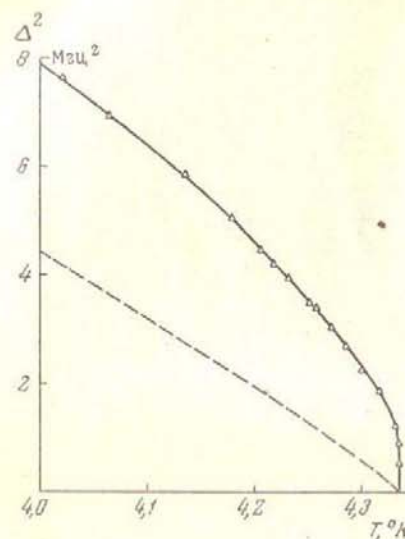


Рис. 72. Температурная зависимость квадрата спонтанной намагниченности подрешеток ($\Delta^2 \sim M^2$) для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вблизи T_N [24]

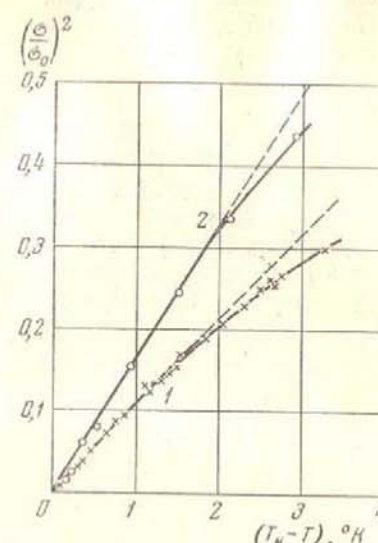


Рис. 73. Температурная зависимость квадрата относительного ферромагнитного момента для MnCO_3 (1) и CoCO_3 (2) вблизи T_N

§ 22. Область температур близких к 0° К

Изучение температурной зависимости спонтанной намагниченности при низких температурах является одной из важнейших задач экспериментальных работ в области антиферромагнетизма. Эти работы должны помочь построить строгую теорию спиновых волн.

Измерения для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [24] были доведены до 1,3° К, т. е. только до $\sim 0,3T_N$. Результаты этой работы представлены на рис. 74 в логарифмических координатах. Из этого рисунка видно, что в области 1,3—2,5° К спонтанная намагниченность убывает по закону T^4 ($M_0 - M \sim T^4$). Исследование температурной зависимости намагниченности подрешеток, проведенное для MnF_2 [25] и CoF_2 [26] от 1,3 до 20,4° К, привело к следующим результатам: для $\text{MnF}_2 - M_0 - M \sim T^{3,5}$, а для $\text{CoF}_2 - M_0 - M \sim T^5$.

Полученные выше степенные законы температурной зависимости при низких температурах трудно согласовать с предсказаниями теории спиновых волн. Согласно теории спиновых волн (см. § 18), при самых низких температурах ($T \ll T_{AE}$) M должно убывать с температурой экспоненциально, а при $T \gg T_{AE}$ $M_0 - M \sim T^2$. Для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $T_{AE} \sim 0,6^\circ\text{K}$, для MnF_2 $T_{AE} \sim 13^\circ\text{K}$. Таким образом, приведенные выше результаты (во всяком случае для MnF_2) относились к промежуточной между двумя предельными

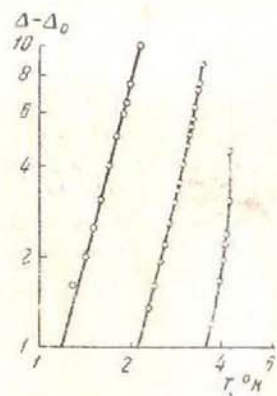


Рис. 74. Температурная зависимость спонтанной намагниченности подрешеток $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta \sim M$) в логарифмических координатах [24]

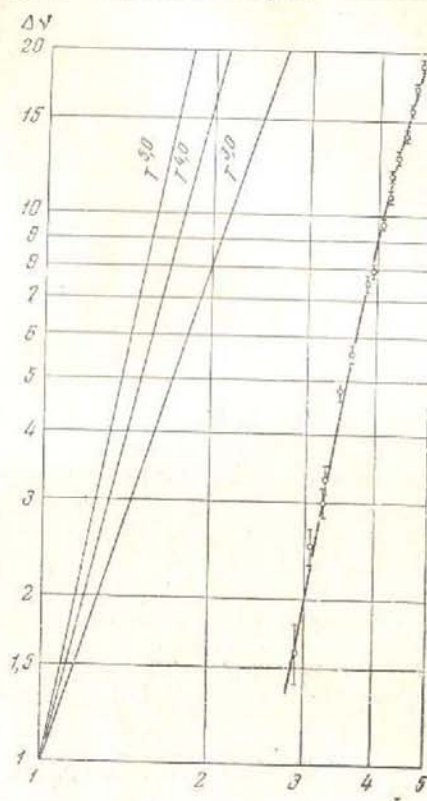


Рис. 75. Температурная зависимость сдвига частоты резонанса F^{19} для MnF_2 [27]

законами области. В связи с этим Жаккарини и Уокер [27] повторили измерения сдвига частоты в MnF_2 , повысив их точность. Их результаты для $T < T_{AE}$ приведены на рис. 75. Авторы отмечают неуклонный рост $\frac{d \log \Delta \nu}{d \log T}$ при уменьшающемся T , как этого требует экспоненциальная зависимость. С другой стороны, сравнение экспериментальных результатов в более широкой области

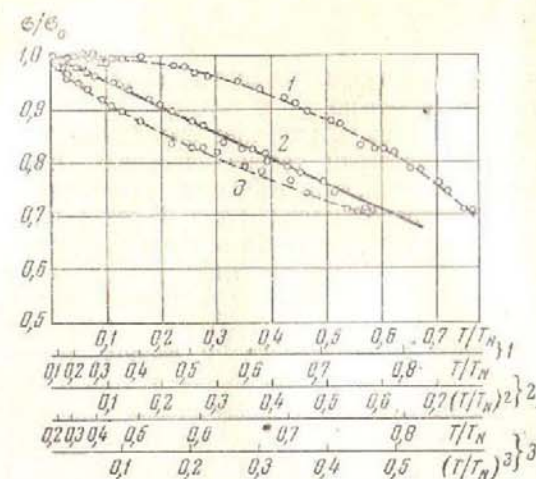


Рис. 76. Зависимость относительного ферромагнитного момента σ/σ_0 от приведенной температуры T/T_N для MnCO_3 [40]

1 — линейная шкала температур по оси абсцисс; 2 — квадратичная шкала; 3 — кубическая шкала

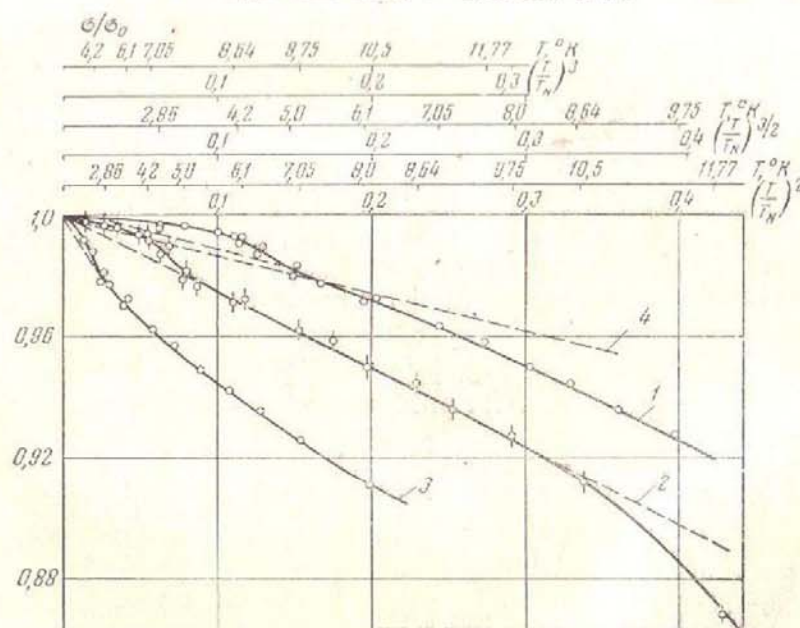


Рис. 77. Зависимость относительного ферромагнитного момента σ/σ_0 от приведенной температуры T/T_N для CoCO_3 [41]

1 — полукубическая шкала температур по оси абсцисс; 2 — квадратичная

шкала ($\sigma/\sigma_0 = 1 - 2\eta \left(\frac{T}{T_N} \right)^2$); 3 — кубическая шкала; 4 — $\sigma/\sigma_0 = 1 - \eta \left(\frac{T}{T_N} \right)$

(до 21°K) с формулой теории спиновых волн для $T \sim T_{\text{AE}}$ [264] не вполне удовлетворительно.

Как мы уже указывали, наиболее выгодными объектами для экспериментальной проверки теории спиновых волн являются одноосные антиферромагнетики, в которых спонтанная намагниченность направлена перпендикулярно главной оси. С этой точки зрения представляют интерес результаты по температурной зависимости величины слабого ферромагнетизма, полученные для MnCO_3 [40] и CoCO_3 [41]. Эти результаты приведены на рис. 76 и 77. В случае MnCO_3 вплоть до температуры в $0,7T_N$ ферромагнитный момент убывает по квадратичному закону. В случае CoCO_3 в области $\sim 4^\circ\text{K}$ наблюдается аномалия, которую, по-видимому, можно связать с переходом от возбуждения одной ветви к возбуждению обеих ветвей спектра спиновых волн. Выше 4°K наблюдается квадратичное убывание σ . Таким образом, эти результаты находятся в хорошем качественном согласии с выводами теории спиновых волн [см. формулу (68a)]. Для количественной проверки теории спиновых волн существенно, что в формулах (68) один и тот же коэффициент η определяет как температурную зависимость спонтанной намагниченности, так и восприимчивости $\chi_{\perp}$. Однако, как видно из рис. 50, в случае MnCO_3 экспериментальные точки для $\chi_{\perp}$ обнаруживают гораздо меньшую зависимость от температуры, чем это предсказывает формула (68) с полученным из рис. 75 значением $2\eta = 0,48$ (пунктирная линия 2, рис. 50). Для CoCO_3 был получен такой же результат. Последнее обстоятельство указывает на то, что существующая в настоящее время теория спиновых волн не может правильно описать наблюдаемые экспериментально результаты.

Создание строгой теории спиновых волн для антиферромагнетиков и ее всесторонняя экспериментальная проверка являются ближайшей задачей развития работ в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау. *Sov. Phys.*, 1933, 4, 675.
2. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников. *Sov. Phys.*, 1935, 6, 66.
3. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников. *Sov. Phys.*, 1935, 6, 255.
4. О. Н. Трапезникова, Л. В. Шубников, Г. Н. Милютин. *Sov. Phys.*, 1936, 7, 237.
5. С. С. Шалыт. *ЖЭТФ*, 1938, 8, 518.
6. H. Bizette, C. Squire, B. Tsai. *C. R.*, 1938, 207, 449.
7. L. Néel. *Ann. de Phys.*, 1936, 5, 232.
8. L. Néel. *Ann. de Phys.*, 1948, 3, 137.
9. J. H. Van Vleck. *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 85.
10. J. W. Stout, M. Griffel. *Phys. Rev.*, 1949, 76, 144.
11. N. J. Poulis, G. E. Hardeman. *Physica*, 1952, 18, 201, 315.

12. J. Van den Handel, H. M. Gijsman, N. J. Poulis. *Physica*, 1952, 18, 862.
13. H. Bizette, C. Terrier, B. Tsai. *C. R.*, 1956, 243, 895.
14. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс. *ЖЭТФ*, 1958, 35, 1053.
15. W. E. Henry. *Phys. Rev.*, 1953, 90, 492.
16. W. E. Henry. *Phys. Rev.*, 1953, 92, 844; 1954, 94, 1946.
17. H. M. Gijsman, N. J. Poulis, J. van den Handel. *Physica*, 1959, 25, 954.
18. C. G. Garret. *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1154.
19. C. J. Gorter, T. van Peski-Tinbergen. *Physica*, 1956, 22, 273.
20. L. N. Néel. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1957, 21, 890.
21. А. С. Боровик-Романов. Магнитные свойства антиферромагнитных диэлектриков. Диссертация. М., 1959.
22. C. G. Shull, J. S. Smart. *Phys. Rev.*, 1949, 76, 1256.
23. P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, 1950, 79, 350.
24. N. J. Poulis, G. E. Hardeman. *Physica*, 1953, 19, 391.
25. V. Jaccarino, R. G. Shulman. *Phys. Rev.*, 1957, 107, 1196.
26. V. Jaccarino, R. G. Shulman, J. L. Davis, J. W. Stout. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1958, 3, 41.
27. V. Jaccarino, L. R. Walker. *J. Phys. et Rad.*, 1959, 20, 341.
28. P. W. Anderson. *Phys. Rev.*, 1952, 86, 694.
29. J. M. Ziman. *Proc. Phys. Soc.*, 1952, A65, 540, 548.
30. R. Kubo. *Phys. Rev.*, 1952, 87, 568.
31. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов. *ЖЭТФ*, 1949, 19, 256.
32. С. В. Тябликов. *Физ. метал. и металловед.*, 1956, 2, 193.
33. М. И. Каганов, В. М. Цукерник. *ЖЭТФ*, 1958, 34, 106.
34. Е. А. Туров, Ю. П. Ирхин. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1958, 22, 1168.
35. J. Ubbink, N. J. Poulis, H. J. Gerritsen, C. J. Gorter. *Physica*, 1952, 18, 361.
36. S. Foner. *J. Phys. et Rad.*, 1959, 20, 336.
37. L. Néel, R. Paulhenet. *C. R.*, 1952, 234, 2172.
38. L. M. Matarrese, J. W. Stout. *Phys. Rev.*, 1954, 94, 1792.
39. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова. *ЖЭТФ*, 1956, 31, 579.
40. А. С. Боровик-Романов. *ЖЭТФ*, 1959, 36, 75.
41. А. С. Боровик-Романов, В. И. Ожогин. *ЖЭТФ*, 1960, 39, 27.
42. И. Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ*, 1957, 32, 1547.
43. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Статистическая физика*. М.—Л., 1951.
44. И. Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ*, 1957, 33, 807.
45. А. С. Боровик-Романов. *ЖЭТФ*, 1959, 36, 1954.
46. C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan. *Phys. Rev.*, 1951, 83, 333.
47. W. L. Roth. *Phys. Rev.*, 1958, 110, 1333.
48. R. A. Erickson, C. G. Shull. *Phys. Rev.*, 1951, 83, 208.
49. R. A. Erickson. *Phys. Rev.*, 1953, 90, 779.
50. Р. А. Алиханов. *ЖЭТФ*, 1959, 36, 1690.
51. Р. А. Алиханов. *ЖЭТФ*, 1959, 37, 1145.
52. B. N. Brockhouse. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 961.
53. R. A. Erickson. *Phys. Rev.*, 1952, 85, 745.
54. D. G. Henshaw, B. N. Brockhouse. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, 2, 9.
55. C. G. Shull, M. K. Wilkinson. *Rev. Mod. Phys.*, 1953, 25, 100.
56. J. S. Kasper, B. W. Roberts. *Phys. Rev.*, 1956, 101, 537.
57. E. O. Wollan, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson. *Phys. Rev.*, 1958, 110, 638.

58. J.W. Cable, M.K. Wilkinson, E.O. Wollan. Bull. Am. Phys. Soc., 1959, 4, 184.
59. M.K. Wilkinson, J.W. Cable, E.O. Wollan, W.C. Koehler. Phys. Rev., 1959, 113, 497.
60. W.C. Koehler, M.K. Wilkinson, J.W. Cable, E.O. Wollan. J. Phys. et Rad., 1959, 20, 180.
61. J.W. Cable, M.K. Wilkinson, E.O. Wollan, W.C. Koehler. Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 194.
62. Б. А. Тавгер, В. М. Зайцев. ЖЭТФ, 1956, 30, 564.
63. А. И. Шубников. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд-во АН СССР, 1951.
64. Б. А. Тавгер. Кристаллография, 1958, 3, 339.
65. И. В. Белов, Н. Н. Неронова, Т. С. Смирнова. Труды Ин-та кристаллогр., 1955, 11, 33.
66. А. М. Заморзаев. Кристаллография, 1957, 2, 15.
67. И. Е. Дзялошинский. Термодинамическая теория «слабого» ферромагнетизма антиферромагнетиков. Диссертация, М., 1957.
68. R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals. N. Y., 1931.
69. А. С. Боровик-Романов, В. Р. Карасик, Н. М. Крейнесс, ЖЭТФ, 1956, 31, 18.
70. H. Bizette, B. Tsai. C. R., 1954, 238, 1575.
71. J. W. Stout, L. M. Matares. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 338.
72. Д. Н. Астров, А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова. ЖЭТФ, 1957, 33, 812.
73. T. R. McGuire, R. J. Happel. J. Phys. et Rad., 1959, 20, 424.
74. J. R. Singer. Phys. Rev., 1956, 104, 929.
75. Н. М. Крейнесс. ЖЭТФ, 1958, 35, 1391.
76. T. R. McGuire, E. J. Scott, F. H. Grannis. Phys. Rev., 1956, 102, 1000.
77. J. H. van Vleck. The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford, 1932.
78. R. Schlapp, W. Penny. Phys. Rev., 1932, 42, 666.
79. H. Bethe. Ann. d. Phys., 1929, 3, 133.
80. С. В. Вонсовский. Современное учение о магнетизме. М., 1953.
81. M. H. L. Pryce. Proc. Phys. Soc., 1950, 63, 25.
82. A. Abragam, M. H. L. Pryce. Proc. Roy. Soc., 1951, A205, 135.
83. A. Abragam, M. H. L. Pryce. Proc. Roy. Soc., 1951, A206, 173.
84. J. C. Slonczewski. Phys. Rev., 1958, 110, 1341.
85. Т. Накамура, Н. Такеда. Progr. Theor. Phys., 1955, 13, 129.
86. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. УФН, 1957, 63, 533.
87. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнесс. ЖЭТФ, 1957, 33, 1119.
88. W. Heisenberg. Zs. Phys., 1928, 49, 619.
89. H. A. Kramers. Physica, 1934, 1, 182.
90. J. H. van Vleck. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 262.
91. M. Shimizu. Progr. Theor. Phys., 1952, 8, 416.
92. J. Yamashita. Proc. Phys. Soc. Japan, 1954, 9, 339.
93. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов. Докл. АН СССР, 1956, 107, 37.
94. P. W. Anderson. Phys. Rev., 1951, 83, 1260.
95. P. W. Kasteleijn. Physica, 1952, 18, 104.
96. R. Kubo. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 344.
97. С. В. Тябляков, А. И. Амадуни. Докл. АН СССР, 1956, 108, 69.
98. W. Marshall. Proc. Roy. Soc., 1955, A232, 48.
99. С. В. Вонсовский. Изв. АН СССР, серия физ., 1954, 18, 312.
100. P. W. Anderson. Phys. Rev., 1950, 79, 705.
101. H. Bizette. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 161.

102. Н. П. Гражданкина. ЖЭТФ, 1957, 33, 1525.
103. Д. Н. Астров, С. И. Новикова, М. П. Орлова. ЖЭТФ, 1959, 37, 1197.
104. H. Bizette, B. Tsai. C. R., 1942, 217, 444.
105. L. Corliss, Y. Delabarre, N. Elliot. J. Chem. Phys., 1950, 18, 1256.
106. P. W. Selwood, F. N. Hill, H. Boardman. JACS, 1946, 68, 2055.
107. Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 1937, 7, 19.
108. К. Б. Власов. Изв. АН СССР, серия физ., 1954, 18, 339.
109. C. J. Gorter, J. Haantjes. Physica, 1952, 18, 285.
110. С. С. Шалыт. ЖЭТФ, 1939, 9, 1071.
111. С. С. Шалыт. ЖЭТФ, 1945, 15, 146.
112. A. J. P. Meyer. J. Phys. et Rad., 1959, 20, 430.
113. Н. М. Крейнесс. ЖЭТФ, 1961, 40, 762.
114. A. Y. Meyer, P. Taglang. C. R., 1954, 239, 961.
115. D. R. Behrendt, S. Legvold, F. H. Spedding. Phys. Rev., 1958, 109, 1544.
116. J. W. Stout, H. E. Adams, JACS, 1942, 64, 1535.
117. S. A. Friedberg. Physica, 1952, 18, 714.
118. М. О. Кострюкова. Докл. АН СССР, 1954, 96, 959.
119. S. A. Friedberg, J. D. Wascher. Physica, 1953, 19, 1072.
120. D. G. Karadnis, R. Hartmans. Physica, 1956, 22, 181.
121. A. H. Cooke, D. T. Edmonds. Proc. Phys. Soc., 1958, 71, 517.
122. M. Foex. C. R., 1948, 227, 193.
123. A. J. Snow. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 127.
124. Н. П. Гражданкина, Д. И. Гурфель. ЖЭТФ, 1958, 35, 907.
125. S. Greenwald. Acta Cryst., 1953, 6, 396.
126. A. J. Snow. Phys. Rev., 1952, 85, 365.
127. D. F. Gibbons. Phys. Rev., 1959, 115, 1194.
128. N. C. Tombs, H. P. Rooksby. Nature, 1950, 165, 442.
129. M. E. Fine. Phys. Rev., 1952, 87, 1143.
130. К. П. Белов, Р. З. Левитин. ЖЭТФ, 1959, 37, 565.
131. R. Street, B. Lewis. Nature, 1956, 188, 1036; Phil. Mag., 1956, 1, 663.
132. И. А. Яковлев, Т. С. Величкина, УФН, 1957, 63, 411.
133. А. С. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 1951, 21, 1303.
134. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, П. Г. Стрелков. Докл. АН СССР, 1954, 99, 699.
135. E. Kanda, T. Haseda, A. Otsubo. Physica, 1954, 20, 131.
136. З. Г. Пинскер. Изв. АН СССР, серия хим., 1943, 6, 415.
137. H. R. Woltjer, H. Kamerlingh Onnes. Leiden Com., 1925, № 173b, c.
138. H. R. Woltjer, E. C. Wiersma. Leiden Com., 1929, № 201a.
139. J. W. Leech, A. J. Manuel. Proc. Phys. Soc., 1956, B69, 210, 220.
140. W. J. de Haas, B. H. Schultz. Physica, 1939, 6, 481.
141. W. J. de Haas, B. H. Schultz, J. Koolhaas. Physica, 1940, 7, 57.
142. C. Starr, F. Bitter, A. R. Kaufmann. Phys. Rev., 1940, 58, 977.
143. М. О. Кострюкова. ЖЭТФ, 1954, 27, 655.
144. R. B. Murray, L. D. Roberts. Phys. Rev., 1955, 100, 1067.
145. H. Bizette, T. Terrier, B. Tsai. C. R., 1956, 243, 1295.
146. H. Bizette, C. Terrier, B. Tsai. J. Phys. et Rad., 1959, 20, 421.
147. H. Bizette, C. Terrier, B. Tsai. C. R., 1957, 245, 507.
148. M. E. Fine, E. S. Greiner, W. C. Ellis. J. Metals, 1951, 191, 56.
149. M. E. Straumanis, C. C. Weng. Acta crystallogr., 1955, 8, 367.
150. R. Linglebach. Zs. Phys. Chem., 1958, 14, 1.
151. В. Н. Быков, В. С. Головкин, Н. В. Агеев, В. А. Левдик, С. И. Виноградов. Докл. АН СССР, 1959, 128, 1153.

152. L.M. Corliss, J.M. Hastings, R.J. Weiss. Phys. Rev. Lett., 1959, 3, 211.
153. Е. И. Кондорский, В. П. Седов. ЖЭТФ, 1958, 35, 1579.
154. A.Y. Meyer, P. Taglang. C. R., 1954, 239, 1611.
155. A.Y. Meyer, P. Taglang. J. Phys. et Rad., 1956, 17, 457.
156. G. Asch, A. Meyer. C. R., 1958, 246, 1180.
157. S. Legvold, F.H. Spedding, F. Barson, J. F. Elliott. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 129.
158. J. M. Lock. Proc. Phys. Soc., 1957, B70, 556.
159. H. Leipfinger. Zs. Phys., 1958, 150, 415.
160. G. Joos. Low Temp. Phys. & Chem. Madison, 1958, 581.
161. B.L. Rhodes, S. Legvold, F.H. Spedding. Phys. Rev., 1958, 109, 1547.
162. J. F. Elliott, S. Legvold, F.H. Spedding. Phys. Rev., 1955, 100, 1595.
163. T. Smith. Phys. Rev., 1916, 8, 721.
164. H. Forestier, G. Chaudron. C. R., 1926, 183, 787.
165. J.L. Snoek. Physica, 1936, 3, 463.
166. A. Serres. Ann. de phys., 1932, 17, 53.
167. K. Endo. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1937, 25, 879.
168. R. Chevallier, S. Mathieu. Ann. de phys., 1943, 18, 258.
169. L. Néel. C. R., 1949, 228, 64.
170. L. Néel. Ann. de phys., 1949, 4, 249.
171. F. J. Morin. Phys. Rev., 1950, 78, 819.
172. G. Haigh. Phil. Mag., 1957, 2, 877.
173. R. Chevallier. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 172.
174. Ch. Guillaud. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 489.
175. L. Néel. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 58.
176. H. Bizette, R. Chevallier, B. Tsai. C. R., 1953, 236, 2043.
177. Li Yin-Yuan. Phys. Rev., 1956, 101, 1450.
178. H. Bizette, B. Tsai. C. R., 1955, 241, 546.
179. T. J. Swoboda, R. C. Toole, J. D. Vaughan. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 5, 293.
180. W. H. Cloud. Phys. Rev., 1958, 111, 1046.
181. R. M. Bozorth, D. E. Walsh. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 5, 299.
182. H. Bizette, B. Tsai. C. R., 1956, 242, 2125.
183. J. W. Stout, E. Katalano. Phys. Rev., 1953, 92, 1575.
184. И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 33, 1454.
185. R. M. Bozorth. Phys. Rev. Letters, 1958, 1, 362.
186. H. Forestier, G. Guiot-Guillain. C. R., 1950, 230, 1844.
187. G. Guiot-Guillain. C. R., 1951, 232, 1832.
188. H. Forestier, G. Guiot-Guillain. C. R., 1952, 235, 48.
189. G. Guiot-Guillain. C. R., 1953, 237, 1654.
190. L. Néel. C. R., 1954, 239, 8.
191. R. Pauthenet, P. Blum. C. R., 1954, 239, 33.
192. G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet, H. Forestier. C. R., 1954, 239, 155.
193. S. Geller. J. Chem. Phys., 1956, 24, 1236.
194. M. A. Gilileo. J. Chem. Phys., 1956, 24, 1239.
195. R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh. Phys. Rev., 1956, 103, 572.
196. E. O. Wollan, W. C. Koehler. Phys. Rev., 1955, 100, 545.
197. R. M. Bozorth, V. Kramer. J. Phys. et Rad., 1959, 20, 393.
198. R. M. Bozorth, V. Kramer, J. P. Remeika. Phys. Rev. Letters, 1958, 1, 3.
199. W. J. de Haas, C. J. Gorter. Leiden Com., 1931, № 215a.
200. W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig, 1928.

201. W. Zocher, H. Török. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1953, 39, 681.
202. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Гостехиздат, 1957.
203. Б. А. Тавгер. Кристаллография, 1958, 3, 342.
204. Y. Le Corre. J. Phys. et Rad., 1958, 19, 750.
205. Боровик-Романов. ЖЭТФ, 1960, 38, 1088.
206. G. Heller, H. A. Kramers. Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, 1934, 37, 378.
207. L. Hulthen. Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, 1936, 39, 190.
208. T. Holstein, H. Primakoff. Phys. Rev., 1940, 58, 1908.
209. А. И. Амар'уни. Физ. метал. и металловед., 1956, 3, 411.
210. C. Herring, C. Kittel. Phys. Rev., 1951, 81, 869.
211. F. Dyson. Phys. Rev., 1956, 102, 1217.
212. Е. А. Туров. ЖЭТФ, 1959, 36, 1254.
213. Е. К. Завойский. J. Phys. USSR, 1945, 9, 245.
214. Д. Инграм. Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. М., 1959.
215. T. Nagamiya. Progr. Theor. Phys., 1951, 6, 350.
216. C. Kittel. Phys. Rev., 1951, 82, 565.
217. F. Keffer, C. Kittel. Phys. Rev., 1952, 85, 329.
218. K. Yosida. Progr. Theoret. Phys., 1952, 7, 425.
219. J. Ubbink. Phys. Rev., 1952, 86, 567.
220. C. J. Gorter. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 332.
221. T. Nagamiya, K. Yosida, R. Kubo. Adv. Phys., 1955, 4, 1.
222. E. P. Tronson, D. F. Diehl, R. K. Wangsness, L. R. Maxwell. Phys. Rev., 1950, 79, 542.
223. L. R. Maxwell, T. R. McGuire. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, 279.
224. R. Hutcheson. Неопубликованная работа, см. L. R. Maxwell. Am. J. Phys., 1952, 20, 80.
225. N. J. Poulis, J. van den Handel, J. Ubbink, J. A. Poulis, C. J. Gorter. Phys. Rev., 1951, 82, 552.
226. J. Ubbink, J. A. Poulis, H. J. Gerritsen, C. J. Gorter. Physica, 1953, 19, 928.
227. H. J. Gerritsen, R. Okkes, B. Bölger, C. J. Gorter. Physica, 1955, 21, 629.
228. J. Ubbink. Physica, 1953, 19, 919.
229. H. J. Gerritsen. Physica, 1955, 21, 639.
230. G. E. G. Hardeman, N. J. Poulis. Physica, 1955, 21, 728.
231. M. Garber, H. J. Gerritsen. Physica, 1956, 22, 189.
232. H. J. Gerritsen, M. Garber. Physica, 1956, 22, 197, 481.
233. H. J. Gerritsen, M. Garber, G. W. J. Drewes. Physica, 1956, 22, 213.
234. M. Date. Phys. Rev., 1956, 104, 623.
235. B. Bölger. Conférence de Phys. des bases temp. Paris, 1955, 146.
236. F. M. Johnson, A. H. Nethercot. Phys. Rev., 1956, 104, 847.
237. E. S. Dayhoff. Phys. Rev., 1957, 107, 84.
238. S. Foner. Phys. Rev., 1957, 107, 683.
239. S. Foner. Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 193.
240. S. Foner. Low Temp. Phys. & Chem. Conf. Madison, 1958.
241. F. Johnson, A. H. Nethercot. Phys. Rev., 1959, 114, 705.
242. R. C. Ohlmann, M. Tinkham. Bull. Am. Phys. Soc., 1958, 3, 416.
243. P. W. Anderson, F. R. Merritt, J. P. Remeika, W. A. Jager. Phys. Rev., 1954, 93, 717.
244. H. Kumagai, H. Abe, K. Ono, I. Hayashi, J. Shimada, K. Iwamura. Phys. Rev., 1955, 99, 1116.
245. Дж. Бэкон. Дифракция нейтронов. ИЛ, 1957.
246. R. W. Millar. J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 1875.

247. N. Bloembergen, N. J. Poulis. *Physica*, 1950, **16**, 915.
248. Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. М., 1957.
249. G. E. G. Hardeman, N. J. Poulis, W. van der Lugt. *Physica*, 1956, **22**, 48.
250. G. E. G. Hardeman, N. J. Poulis, W. van der Lugt, W. P. A. Hass. *Physica*, 1957, **23**, 907.
251. N. J. Poulis, G. E. G. Hardeman, W. van der Lugt, W. P. A. Hass. *Physica*, 1958, **24**, 280.
252. R. G. Shulman, V. Jaccarino. *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1126; 1957, **108**, 1219.
253. R. E. Rundle. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3372.
254. V. Jaccarino. *Phys. Rev. Letters*, 1959, **2**, 163.
255. B. Bleaney. *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1190.
256. M. Tinkham. *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A236**, 535.
257. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс. *ЖЭТФ*, 1955, **29**, 790.
258. W. Marshall. *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**.
259. P. Weiss, R. Forrer. *Ann. de Phys.*, 1926, **5**, 153.
260. К. П. Белов, А. Н. Горяга. *Физ. метал. и металловед.*, 1956, **2**, 3.
261. H. H. Potter. *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146**, 362.
262. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1957, **21**, 1047.
263. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов. *ЖЭТФ*, 1953, **25**, 327.
264. J. A. Eisele, F. Keffer. *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 929.
265. A. Yoshimori. *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, **14**, 807.
266. J. Villain. *J. Phys. & Chem. Solids*, 1959, **11**, 303.
267. F. Bertaut. *C. R.*, 1960, **250**, 85.
268. A. Herpin, P. Meriel, J. Villain. *J. Phys. et Rad.*, 1960, **21**, 67.
269. A. Herpin, P. Meriel, J. Villain. *C. R.*, 1959, **249**, 1334.
270. V. Enz. *Physica*, 1960, **26**, 698.
271. S. T. Lin. *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 1447.
272. Р. А. Алиханов. *ЖЭТФ*, 1960, **39**, 1481.
273. Т. Moriya. *Phys. Rev.*, 1960, **120**, 91.
274. И. Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ*, 1959, **37**, 881.
275. Д. Н. Астров. *ЖЭТФ*, 1960, **38**, 984.
276. А. И. Ахизер, В. Г. Барьяхтар, М. И. Каганов. *УФН*, 1960, **71**, 533; **72**, 3.

ФЕРРИТЫ

СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А. С. Пахомов, Н. А. Смольков

Введение

Новые магнитные материалы — ферриты, привлекающие к себе в последние 20—30 лет пристальное внимание физиков, химиков и представителей многих отраслей современной техники, представляют собой обширную группу веществ, главной отличительной особенностью которых является наличие некомпенсированного антиферромагнетизма. Другая характерная особенность ферритов заключается в том, что все они являются полупроводниками и обладают довольно широким диапазоном значений удельного электросопротивления (от 10^{-3} до 10^{12} ом-см). Своеобразное сочетание магнитных свойств, близких к свойствам ферромагнитных металлов и сплавов, с электрическими полупроводниковыми свойствами делает ферриты чрезвычайно интересным объектом физических исследований как с точки зрения теории строения вещества, так и с точки зрения возможностей использования свойств ферритов в современной науке и технике.

В советской и иностранной научной литературе имеется в настоящее время огромное число работ, посвященных исследованию ферритов и их разнообразным применениям, и это число постоянно возрастает.

В предлагаемом обзоре невозможно осветить всю широкую область применений ферритов в различных областях науки и техники и, в частности, свойства ферритов на СВЧ и в диапазоне радиочастот. К тому же по этим вопросам в литературе имеется уже ряд обобщающих работ, достаточно хорошо освещающих имеющийся материал [1—13]. Поэтому авторы сознательно ограничивают свою задачу систематическим изложением достижений современной науки в области экспе-

риментального и теоретического исследования кристаллической структуры и некоторых физических (тепловых, магнитных и электрических) свойств ферритов.

Глава I

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ФЕРРИТОВ

Ферриты обладают различными кристаллическими структурами. Наиболее широко изучены и нашли практическое применение ферриты следующих семи групп: 1) ферриты, обладающие кристаллической решеткой типа минерала шпинели $MgAl_2O_4$; 2) ферриты со структурой минерала гаусманита Mn_2O_4 ; 3) ферриты редких земель и иттрия со структурой граната; 4) ферриты с орторомбической структурой типа искаженной структуры перовскита (ортоферриты); 5) ферриты щелочно-земельных металлов со структурой магнетоплумбита; 6) литиевые ферриты с кристаллической решеткой типа каменной соли; 7) ферриты кальция и бора с орторомбической кристаллической решеткой.

Самой многочисленной из этих групп является первая, и поэтому можно сказать, что кристаллическая структура шпинели является наиболее характерной для ферритов.

а) Ферриты со структурой шпинели и гаусманита

Исследование и точное определение строения кристаллической решетки шпинели $MgAl_2O_4$, а также идентификация структуры минерального магнетита (феррита железа) Fe_3O_4 со структурой $MgAl_2O_4$ были проделаны сравнительно давно [14, 15]. Было установлено, что идеальную кристаллическую решетку шпинели можно рассматривать как одну из плотных шаровых упаковок кубического типа. В узлах этой плотной упаковки находятся большие по величине двухвалентные отрицательные ионы кислорода, а в междоузлиях в определенном порядке расположены небольшие положительные металлические ионы. Известно [16], что при образовании плотных шаровых упаковок возникают междоузлия двух типов: тетраэдрические, находящиеся в центре тетраэдра, образованного четырьмя соседними ионами, и октаэдрические, находящиеся в центре октаэдра из шести соседних ионов. Количество тетраэдрических междоузлий равно удвоенному количеству узлов плотной упаковки $2N$, а количество октаэдрических междоузлий в два раза меньше N . В дальнейшем будет видно, что в шпинелях далеко не все междоузлия заполнены метал-

лическими ионами, и, следовательно, имеется широкая возможность различного рода перегруппировок катионов по междоузлиям, приводящих к нарушениям идеальной структуры шпинели.

Пространственная группа шпинели $O_h^7 - Fd3m$ (кубическая). Элементарная ячейка ее содержит 56 атомов [17]: 32 атома кислорода в узлах плотной шаровой упаковки, 8 атомов металла в тетраэдрических и 16 атомов металла в октаэдрических междоузлиях. Она включает в себя, таким образом, восемь молекулярных единиц Me_3O_4 (где индекс Me означает собой металлические ионы одного или нескольких сортов).

Если начало прямоугольной системы координат совместить с позицией любого металлического атома, расположенного в тетраэдрическом междоузлии, а оси x, y, z направить по кристаллографическим осям куба, то позиции ионов в элементарной ячейке шпинели, вычисленные в долях параметра решетки a , будут таковы:

позиции ионов металла, расположенных в тетраэдрических междоузлиях:

0, 0, 0;	0, 1/2, 1/2;	1/2, 0, 1/2;	1/2, 1/2, 0;
1/4, 1/4, 1/4;	1/4, 3/4, 3/4;	3/4, 1/4, 3/4;	3/4, 3/4, 1/4;

позиции ионов металла, расположенных в октаэдрических междоузлиях:

1/8, 1/8, 5/8;	1/8, 3/8, 7/8;	1/8, 5/8, 1/8;	1/8, 7/8, 3/8;
3/8, 1/8, 7/8;	3/8, 3/8, 7/8;	3/8, 5/8, 3/8;	3/8, 7/8, 1/8;
5/8, 1/8, 1/8;	5/8, 3/8, 3/8;	5/8, 5/8, 5/8;	5/8, 7/8, 7/8;
7/8, 1/8, 3/8;	7/8, 3/8, 1/8;	7/8, 5/8, 7/8;	7/8, 7/8, 5/8;

позиции ионов кислорода:

1/8, 1/8, 3/8;	1/8, 1/8, 7/8;	1/8, 3/8, 1/8;	1/8, 3/8, 5/8;
1/8, 5/8, 3/8;	1/8, 5/8, 7/8;	1/8, 7/8, 1/8;	1/8, 7/8, 5/8;
3/8, 1/8, 1/8;	3/8, 1/8, 5/8;	3/8, 3/8, 3/8;	3/8, 3/8, 7/8;
3/8, 5/8, 1/8;	3/8, 5/8, 5/8;	3/8, 7/8, 3/8;	3/8, 7/8, 7/8;
5/8, 1/8, 3/8;	5/8, 1/8, 7/8;	5/8, 3/8, 1/8;	5/8, 3/8, 5/8;
5/8, 5/8, 3/8;	5/8, 5/8, 7/8;	5/8, 7/8, 1/8;	5/8, 7/8, 5/8;
7/8, 1/8, 1/8;	7/8, 1/8, 5/8;	7/8, 3/8, 3/8;	7/8, 3/8, 7/8;
7/8, 5/8, 1/8;	7/8, 5/8, 5/8;	7/8, 7/8, 3/8;	7/8, 7/8, 7/8;

Каждая из 16 октаэдрических позиций является центром симметрии кристалла. Совокупности тетраэдрических и октаэдрических междоузлий образуют в кристаллической решетке шпинели две кубические гранецентрированные подрешетки.

Указанное выше расположение ионов в элементарной ячейке может быть записано в более компактной форме, принятой в международной литературе по кристаллографии [18], при помощи введения параметра u , определяющего положение ионов кислорода в плотной шаровой упаковке, а также учета трансляционной симметрии кристалла. В этой записи расположение ионов в элементарной ячейке шпинели выглядит так:

8 ионов металла в позициях 8(a): $0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4;$

16 ионов металла в позициях 16(d): $5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8;$
 $7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8;$

32 иона кислорода в позициях 32(e):

$u, u, u; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u}; 1/4-u, 1/4-u, 1/4-u; 1/4-u, 1/4+u, 1/4+u;$
 $\bar{u}, u, \bar{u}; \bar{u}, \bar{u}, u; 1/4+u, 1/4-u, 1/4+u; 1/4+u, 1/4+u, 1/4-u$

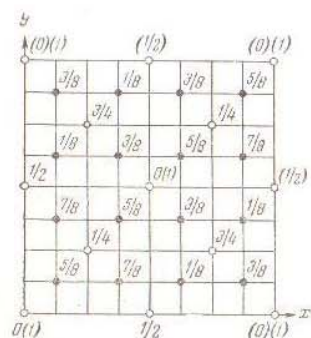


Рис. 1. Проекция на плоскость (x, y) металлических ионов в элементарной ячейке шпинели

Цифры указывают координаты ионов по оси z (в единицах постоянной решетки). Цифры, заключенные в круглые скобки, означают, что данные ионы входят в состав смежных элементарных ячеек. Заштрихованные кружки — ионы в октаэдрических междоузлиях, незаштрихованные кружки — ионы в тетраэдрических междоузлиях

с трансляциями $\pm(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0)$. В случае идеальной структуры шпинели $u = 3/8$, в реальных структурах обычно $u > 3/8$, хотя и незначительно.

На рис. 1 показана проекция металлических ионов, содержащихся в элементарной ячейке идеальной структуры шпинели на плоскость (x, y) .

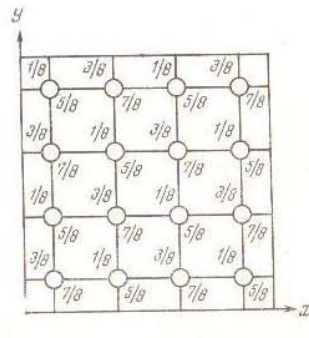


Рис. 2. Проекция на плоскость (x, y) ионов кислорода, содержащихся в элементарной ячейке шпинели ($u = 3/8$)

Цифры указывают координаты ионов по оси z (в единицах постоянной решетки)

Аналогичная проекция ионов кислорода на плоскость (x, y) дана на рис. 2.

Изучая симметрию решетки шпинели, легко заметить, что ее элементарную ячейку (куб с ребром, равным a) можно разбить на восемь кубов-октантов с ребром, равным $a/2$. При этом возникают две группы по четыре октанта в каждой, такие, что расположение ионов в октантах, принадлежащих к одной группе, одинаковое, а в октантах, принадлежащих к разным группам, — разное. Позиции ионов одинаковы в тех октантах, которые имеют общее ребро, и различны в октантах, обладающих общей гранью. На рис. 3 схематически изображены указанные группы октантов. На рис. 4 показаны позиции ионов в двух смежных октантах элементарной ячейки шпинели.

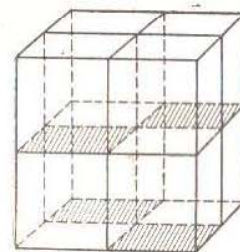


Рис. 3. Разбиение элементарной ячейки шпинели на октанты (у октантов одной из групп плоскости основания заштрихованы)

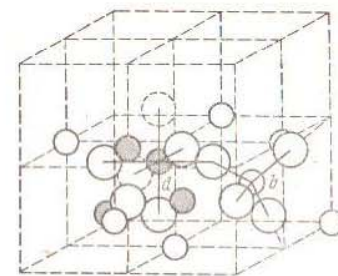


Рис. 4. Позиции ионов в двух смежных октантах элементарной ячейки шпинели

Пунктирные кружки принадлежат другим октантам. Сплошные линии показывают 4- и 6-кратную координации металлических ионов в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях. Большие кружки — ионы кислорода, малые заштрихованные кружки — ионы металла в октаэдрических междоузлиях, малые незаштрихованные кружки — ионы металла в тетраэдрических междоузлиях

Изучение кристаллохимии ферритов показывает, что в структуре шпинели кристаллизуются ферриты цинка $ZnO \cdot Fe_2O_3$, магния $MgO \cdot Fe_2O_3$, марганца $MnO \cdot Fe_2O_3$, железа $FeO \cdot Fe_2O_3$, кобальта $CoO \cdot Fe_2O_3$, никеля $NiO \cdot Fe_2O_3$ и лития $Li_{0.5} \cdot Fe_{2.5}O_4$ [19, 20], а также многочисленные системы смешанных ферритов, имеющие следующую общую формулу $Me_{1-\delta} Me'_{\delta} Fe_2O_4$, где Me и Me' означают собой пару различных ионов указанных выше металлов, а δ изменяется от 0 до 1.

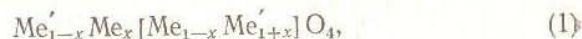
Рентгенографические исследования структуры простых ферритов приводят к выводу о том, что существуют три вида расположения металлических ионов по тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиям [19].

1) Если все двухвалентные металлические ионы расположены в тетраэдрических, а все трехвалентные ионы железа — в октаэдрических междоузлиях, то такое расположение называется «нормальным».

2) Если, наоборот, все двухвалентные ионы металла расположены в октаэдрических междоузлиях, а трехвалентные ионы Fe — в равных количествах в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях, то такое расположение называется «обращенным».

3) Наконец, в том случае, когда ионы металла и ионы Fe^{3+} распределены по тетраэдрическим и октаэдрическим междоузлиям в произвольных количествах, расположение называется «промежуточным».

Для того чтобы ясно было, каково расположение ионов в том или ином конкретном феррите, в химической формуле феррита принято ионы, находящиеся в октаэдрических междоузлиях, заключать в квадратные скобки. Тогда для ферритов можно записать следующую общую формулу:



в которой x может принимать все дробные значения от 0 до 1 и которая при $x=0$ переходит в формулу для феррита с «обращенным», а при $x=1$ — с «нормальным» расположением ионов.

К ферритам со структурой «нормальной» шпинели относятся [19] $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-})$ и $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-})$.

Как показали тщательные исследования [184, 270], почти «нормальной» структурой обладают ферриты марганца (более чем 80% ионов Mn^{2+} расположены в тетраэдрических междоузлиях, причем это распределение практически не зависит от температуры в широкой области температур). Структуру «обращенной» шпинели имеют [19] ферриты магния ($\text{Fe}^{3+}[\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), железа ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), кобальта ($\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), никеля ($\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), меди ($\text{Fe}^{3+}[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$), а также феррит лития $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ [20]. «Промежуточное» расположение ионов в решетке шпинели имеют чаще всего смешанные ферриты. Кроме того, как показывают измерения магнитных моментов насыщения простых ферритов марганца, магния и меди [21—26], которые существенно зависят от распределения ионов по междоуз-

лиям, структура указанных ферритов, как правило, не является идеальной «обращенной» структурой и в сильной степени определяется технологией приготовления. На это обстоятельство впервые указал Неэль [27], показавший, что параметр x в формуле феррита с «промежуточным» распределением катионов в структуре шпинели должен зависеть от скорости охлаждения феррита после спекания. Он вывел [28] следующую формулу зависимости x от температуры:

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = e^{\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E — энергия, необходимая для переноса иона Me из октаэдрического междоузлия в тетраэдрическое, а иона железа, наоборот, из тетраэдрического междоузлия в октаэдрическое. Эта формула находится в хорошем качественном согласии с результатами указанных выше магнитных измерений.

Выше уже было отмечено, что число октаэдрических и тетраэдрических междоузлий в структуре шпинели значительно больше количества катионов, размещающихся в них. В связи с этим первоначально считалось, что размещение катионов по междоузлиям каждого типа является статистическим. Однако затем было установлено, что в некоторых случаях ферриты со структурой шпинели обладают сверхструктурой, т. е. дальним порядком в расположении ионов Me и Me' по тетраэдрическому или октаэдрическому междоузлиям. Были найдены три типа такого порядка [29]:

- 1) порядок 1:1 в подрешетке, образованной совокупностью октаэдрических междоузлий;
- 2) порядок 1:3 в этой же октаэдрической подрешетке;
- 3) порядок 1:1 в подрешетке, состоящей из тетраэдрических междоузлий.

В первом случае каждый ион Me в октаэдрической подрешетке имеет в качестве ближайших соседей в своей подрешетке 4Me' и 2Me, и, наоборот, каждый ион Me' имеет в качестве соседей 4Me и 2Me'. Во втором случае каждый ион Me в октаэдрической подрешетке окружен 6Me', а каждый ион Me' имеет ближайшими соседями по подрешетке 2Me и 4Me'. Наконец, в третьем случае каждый ион Me и тетраэдрической подрешетке окружен в своей подрешетке четырьмя ионами Me', и, наоборот, соседями каждого иона Me' являются четыре иона Me.

Расположение катионов в шпинелях определяется суммарным действием ряда факторов, в числе которых можно назвать: а) кулоновское взаимодействие между ионами; б) бор-

новское отталкивание катионов; в) магнитное взаимодействие; г) наличие у катионов определенной электронной конфигурации, определяющей их сродство к тетраэдрической или октаэдрической координации. Все эти факторы в различной степени зависят от температуры, и поэтому ясно, что различные технологические методы приготовления ферритов приводят к образованию шпинелей с различными расположениями катионов в них.

Вопрос о расположении катионов в ферромагнитных шпинелях и о факторах, влияющих на этот процесс, тщательно исследовался рядом авторов [30—32]. В последнее время он был снова подробно рассмотрен теоретически [33], а затем результаты теории были сравнены с опытными данными по распределению катионов в сложных магний-марганцевых ферритах [34]. Размещению катионов в ферритах марганца со стехиометрическим и нестехиометрическим составом посвящена также работа [35].

В заключение рассмотрения кристаллической структуры ферромагнитных шпинелей следует отметить, что геометрия кристаллической решетки и кристаллохимия шпинелей весьма обстоятельно описаны в работах Е. В. Гортера [29] и Н. Н. Сироты [302].

Все рассмотренные выше ферриты кристаллизуются в структуре шпинели независимо от того, каким способом ониготавливаются.

Существует, однако, феррит меди CuFe_2O_4 , кристаллическая структура которого существенно зависит от условий приготовления. (Аналогичная зависимость, как будет показано ниже, наблюдается у феррита лития.) Если CuFe_2O_4 подвергать закалке от температур спекания выше 760°C , то он приобретает структуру обычной шпинели с обращенным или промежуточным расположением катионов [37]. Если же произвести закалку CuFe_2O_4 от температур спекания ниже 760°C , то этот феррит приобретает тетрагональную структуру, характерную для минерала гаусманита Mn_3O_4 [20]. Пространственная группа гаусманита D_{4h}^{19} параметры решетки: $a=5,75 \text{ \AA}$, $c=9,42 \text{ \AA}$ [36]. Позиции ионов в элементарной ячейке (в долях соответствующих параметров решетки):

$$\begin{aligned} \text{Mn}^{2+}: & 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/4 \\ \text{Mn}^{3+}: & 1/2, 1/4, 1/8; 1/2, 0, 3/8; 1/2, 3/4, 1/8; 3/4, 0, 3/8; \\ \text{O}^{2-}: & \pm u, 1/4, 1/8; 1/4, 1/2 \pm u, 3/8; \\ & \pm u, 3/4, 1/8; 3/4, 1/2 \pm u, 3/8; \quad u \approx 1/4. \end{aligned}$$

При медленном охлаждении CuFe_2O_4 от температуры спекания до комнатной температуры переход от кубической фазы к

тетрагональной происходит при 360°C [296]. Причину указанного перехода одни исследователи видят в эффекте Яна-Теллера [297], другие — в образовании частично ковалентных связей в ионной решетке феррита [298].

б) Ферриты-гранаты и ортоферриты

Следующую довольно многочисленную группу ферритов представляют собой ферриты иттрия и редких земель, имеющие общую формулу $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$, где $\text{Me}^{3+} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tl}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$. Исследования Неэля [38], а также

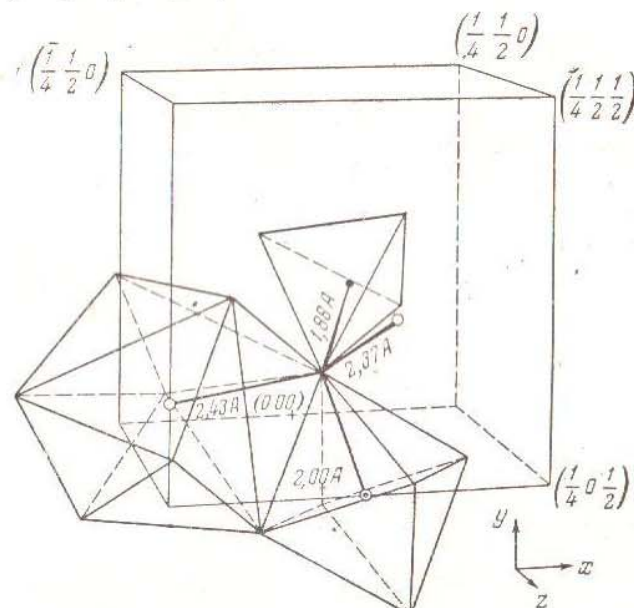


Рис. 5. Координация металлических ионов в кристаллической решетке феррита-граната иттрия

○ — ион Fe^{3+} (a) в позиции $(0, 0, 1/2)$; ● — ион Fe^{3+} (d) в позиции $(0, 1/4, 3/8)$; ○ — ионы Y^{3+} в позициях $(1/4, 1/8, 1/2)$ и $(0, 1/4, 5/8)$. По вершинам полиэдров расположены ионы O^{2-}

Берто и Форра [39] показали, что эти ферриты имеют структуру, изоморфную кристаллической структуре минерала граната (см. также [40]) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Кристаллическая решетка граната, так же как и шпинели, является кубической. Пространственная группа граната $\text{O}_h^{10} - \text{Ia}3d$. В элементарной ячейке содержится восемь «молекул» $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, т. е. 160 атомов: 96 атомов кислорода, 16

атомов Al, окруженных правильными октаэдрами из кислородных атомов, 24 атома Si, окруженных правильными тетраэдрами из атомов O, и 24 атома Ca, каждый из которых имеет в качестве ближайших соседей 8 атомов кислорода, образующих додекаэдр неправильной формы (рис. 5) [41, 42].

Позиции атомов в ячейке, выраженные в долях параметра решетки a , таковы [18]:

Al в позициях 16(a):

0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0;
1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4;

Si в позициях 24(d):

3/8, 0, 1/4; 1/4, 3/8, 0; 0, 1/4, 3/8; 1/8, 0, 3/4;
3/4, 1/8, 0; 0, 3/4, 1/8; 7/8, 0, 1/4; 1/4, 7/8, 0;
0, 1/4, 7/8; 5/8, 0, 3/4; 3/4, 5/8, 0; 0, 3/4, 5/8;

Ca в позициях 24(c):

1/8, 0, 1/4; 1/4, 1/8, 0; 0, 1/4, 1/8; 3/8, 0, 3/4;
3/4, 3/8, 0; 0, 3/4, 3/8; 5/8, 0, 1/4; 1/4, 5/8, 0;
0, 1/4, 5/8; 7/8, 0, 3/4; 3/4, 7/8, 0; 0, 3/4, 7/8;

O в позициях 96(h):

$x, y, z;$ $z, x, y;$
 $1/2+z, 1/2-x, \bar{y};$ $1/2+y, 1/2-z, \bar{x};$
 $\bar{y}, 1/2+z, 1/2-x;$ $1/2-x, \bar{y}, 1/2+z;$
 $y, z, x;$
 $\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z;$
 $1/2-z, \bar{x}, 1/2+y;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$
 $1/2-z, 1/2+x, y;$ $1/2-y, 1/2+z, x;$
 $y, 1/2-z, 1/2+x;$ $1/2+x, y, 1/2-z;$
 $1/4+y, 1/4+x, 1/4+z;$ $1/4+z, 1/4+y, 1/4+x;$
 $3/4+z, 1/4-y, 3/4-x;$ $3/4+x, 1/4-z, 3/4-y;$
 $3/4-x, 3/4+z, 1/4-y;$ $1/4-y, 3/4-x, 3/4+z;$
 $1/4-y, 1/4-x, 1/4-z;$ $1/4-z, 1/4-y, 1/4-x;$
 $3/4-z, 1/4+y, 3/4+x;$ $3/4-x, 1/4+z, 3/4+y;$
 $3/4+x, 3/4-z, 1/4+y;$ $1/4+y, 3/4+x, 3/4-z;$
 $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$
 $x, 1/2-y, 1/2+z;$
 $1/2+z, x, 1/2-y;$
 $1/4+x, 1/4+z, 1/4+y;$

$3/4-y, 3/4+x, 1/4-z;$
 $1/4-z, 3/4-y, 3/4+x;$
 $1/4-x, 1/4-z, 1/4-y;$
 $3/4+y, 3/4-x, 1/4+z;$
 $1/4+z, 3/4+y, 3/4-x;$

$1/2+x, 1/2-y, \bar{z};$ $z, 1/2-x, 1/2+y;$
 $z, 1/2+x, 1/2-y;$ $1/2+y, z, 1/2-x;$
 $1/2-y, \bar{z}, 1/2+x;$ $3/4+y, 1/4-x, 3/4-z;$
 $1/2-x, 1/2+y, z;$ $3/4-z, 3/4+y, 1/4-x;$

$1/4-x, 3/4-z, 3/4+y;$
 $3/4-y, 1/4+x, 3/4+z;$
 $3/4+z, 3/4-y, 1/4+x;$
 $1/4+x, 3/4+z, 3/4-y;$

трансляциями $+ (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2).$

Параметр решетки $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ равен $a=11,83 \text{ \AA}$.

Так же как и в случае шпинели, симметрия решетки граната позволяет разбить элементарную ячейку на восемь кубов-октантов с идентичным расположением ионов в них. На рис. 6 показано такое разбиение, причем для наглядности указаны положения ионов только в одном из октантов. Расположение ионов во всей ячейке можно получить, совмещая первый октант со всеми остальными таким образом, чтобы совпадали одна с другой проведенные пунктиром пространственные диагонали октантов.

Структура ферромагнитных гранатов отличается от описанной выше идеальной структуры тем, что вместо ионов Si^{4+} в позициях 24(d) находятся ионы Fe^{3+} , вместо ионов Al^{3+} в позициях 16(a) находятся также ионы Fe^{3+} и, наконец, вместо ионов Ca^{2+} в позициях 24(c) располагаются ионы Mn^{2+} иттрия и редких земель. Такое замещение ионов сохраняет электрическое равновесие решетки, однако при этом несколько меняется параметр решетки и параметры, определяющие положение атомов кислорода, x, y, z . Например, у $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ постоянная решетки $a=(12,376 \pm 0,004) \text{ \AA}$ [43], $x=-0,0247$, $y=0,0572$, $z=0,1492$ [44], межатомные расстояния приведены в табл. 1 [44].

На рис. 7 показано расположение атомов в элементарной ячейке феррита со структурой граната [45].

Многочисленные исследования [46—49] показали, что ферриты иттрия и редкоземельных металлов в зависимости от состава исходной шихты могут также иметь кристаллическую

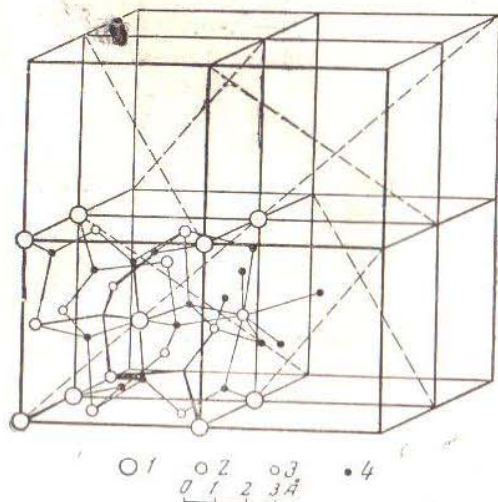


Рис. 6. Элементарная ячейка идеальной структуры граната
1 — ионы Al; 2 — ионы Ca; 3 — ионы Si; 4 — ионы O

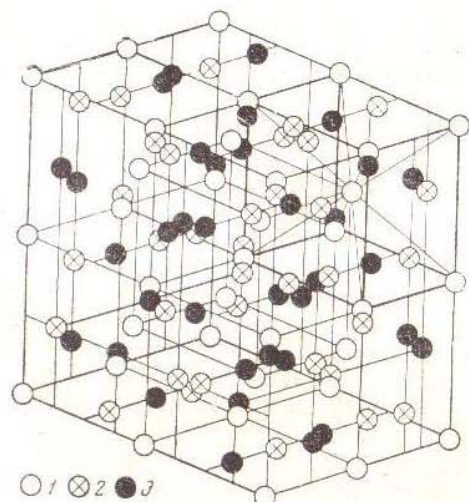


Рис. 7. Расположение металлических ионов в элементарной ячейке феррита-граната
1 — ионы Fe в позициях 16(a); 2 — ионы Fe в позициях 24(d);
3 — ионы Me в позициях 24(c)

Таблица 1
Кратчайшие межионные расстояния в $5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$

Ион	Межионное расстояние, Å		
Y^{3+}	$4\text{Fe}^{3+}(16a)$	3,46	
	$6\text{Fe}^{3+}(24d)$	3,09(2)	3,79(4)
	8O^{2-}	2,37(4)	2,43(4)
$\text{Fe}^{3+}(16a)$	2Y^{3+}	3,46	
	$6\text{Fe}^{3+}(24d)$	3,46	
	6O^{2-}	2,00	
$\text{Fe}^{3+}(24d)$	6Y^{3+}	3,09(2)	3,79(4)
	$4\text{Fe}^{3+}(16a)$	3,46	
	$4\text{Fe}^{3+}(24d)$	3,79	
	4O^{2-}	1,88	
O^{2-}	2Y^{3+}	2,37	2,43
	$1\text{Fe}^{3+}(16a)$	2,00	
	$1\text{Fe}^{3+}(24d)$	1,88	
	9O^{2-}	2,68(2)	2,81
		2,99(2)	3,16(2)
			2,96

структуру другого типа — орторомбическую, которую можно представить себе как несколько искаженную структуру перовскита. Общая формула ферритов, имеющих решетку орторомбического типа и называемых поэтому ортоферритами, имеет вид $\text{Me}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, где $\text{Me} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ [47, 50, 51]. Пространственная группа решеток этих ферритов $D_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$, в элементарной

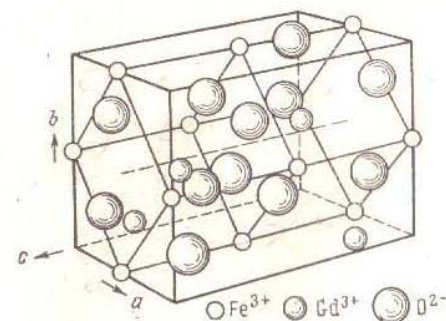


Рис. 8. Элементарная ячейка GdFeO_3

ячейке содержится четыре молекулярные единицы MeFeO_3 . Орторомбическую элементарную ячейку можно рассматривать как состоящую из четырех моноклинных ячеек типа перовскита (рис. 8).

Параметры решеток некоторых ортоферритов (с указанием параметров псевдоячеек) приведены в табл. 2 (ось b псевдоячейки совпадает с осью c истинной). Расположение ионов в элементарной ячейке ортоферритов (в долях параметров решетки) записывается так:

$$\begin{aligned} 4\text{Fe}^{3+} \text{ в позициях } 4(b): & \quad 1/2, 0, 0; \quad 1/2, 0, 1/2; \quad 0, 1/2, 0; \quad 0, 1/2, 1/2; \\ 4\text{Me}^{3+} \text{ в позициях } 4(c): & \quad \pm(x, y, 1/4; \quad 1/2-x, 1/2+y, 1/4); \\ 4\text{O}^{2-} \text{ в позициях } 4(c): & \quad \pm(x, y, 1/4; \quad 1/2-x, 1/2+y, 1/4); \\ 8\text{O}^{2-} \text{ в позициях } 8(d): & \quad \pm(x, y, z; \quad 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; \\ & \quad x, y, \quad 1/2+z; \quad 1/2+x, 1/2-y, z). \end{aligned}$$

Параметры x, y, z для разных ортоферритов различны; для GdFeO_3 , например, они равны [48]:

Ион	Позиция	x	y	z
Cd^{3+}	4(c)	—0,0	,060	0
O^{2-}	4(c)	0,05	0,47	0
O^{2-}	8(d)	—0,29	0,275	0,05

Таблица 2

Параметры кристаллических решеток некоторых ортоферритов [47]

Феррит	Истинная ячейка (орторомбическая)			Псевдоячейка (моноклинная)		
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a=c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$\beta, \text{град}$
GdFeO_3	5,346	5,616	7,668	3,877	3,834	92,8
EuFeO_3	5,371	5,611	7,686	3,884	3,843	92,5
SmFeO_3	5,349	5,592	7,711	3,885	3,856	92,0
NdFeO_3	5,441	5,573	7,753	3,895	3,877	91,4
PrFeO_3	5,495	5,578	7,810	3,912	3,905	90,8
LaFeO_3	5,556	5,565	7,862	3,932	3,931	90,2
YFeO_3 [49]	5,280	5,592	7,602	3,845	3,801	93,3

в) Ферриты со структурой магнетоплумбита

Значительная группа ферритов, именно ферриты щелочно-земельных элементов, обладает кристаллической решеткой типа решетки магнетоплумбита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ или родственных ей решеток. К этой группе относятся так называемые ферроксиды $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$, материалы с формулами $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{BaMeMe}'\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, где Me и Me' — двухвалентные металлические ионы, и целая группа окислов, получаемых замещением ионов Ba^{2+} в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ионами La^{3+} и Na^+ , K^+ , Rb^+ (например, $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) [52].

Кристаллическая структура магнетоплумбита $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ была подробно исследована Адельскольдом [53]. Он установил, что она представляет собой гексагональную плотную упаковку атомов кислорода, отдельные узлы которой заняты атомами Pb, а в междоузлиях расположены атомы Fe. Пространственная группа кристалла магнетоплумбита $D_{6h}^{14} - C6/mmc$, постоянные решетки $a=5,877 \text{ Å}$, $c=23,02 \text{ Å}$. В элементарную ячейку $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ входят две молекулярные единицы, т. е. 64 атома: 2 атома Pb, 24 атома Fe и 38 атомов кислорода. Позиции атомов в элементарной ячейке в долях постоянных решетки выражаются так:

$$\begin{aligned} 2\text{Pb} \text{ в позициях } 2(d): & \quad 1/3, 2/3, 3/4; \quad 2/3, 1/3, 1/4; \\ 2\text{Fe} \text{ в позициях } 2(a): & \quad 0, 0, 0; \quad 0, 0, 1/2; \\ 2\text{Fe} \text{ в позициях } 2(b): & \quad 0, 0, 1/4; \quad 0, 0, 3/4; \\ 4\text{Fe} \text{ в позициях } 4(f): & \quad 1/3, 2/3, z; \quad 2/3, 1/3, z; \\ & \quad 2/3, 1/3, 1/2+z; \quad 1/3, 2/3, 1/2-z; \quad z=1/36; \end{aligned}$$

$$4\text{Fe} \text{ в позициях } 4(f): z=17/90;$$

$$4\text{Fe} \text{ в позициях } 12(k): \quad x, 2x, z; \quad \bar{2}x, \bar{x}, z;$$

$$\begin{aligned} & \quad x, \bar{x}, z; \\ & \quad \bar{x}, \bar{2}x, 1/2+z; \quad 2x, x, 1/2+z; \quad \bar{x}, x, 1/2+\bar{z}; \\ & \quad \bar{x}, \bar{2}x, \bar{z}; \end{aligned}$$

$$2x, x, \bar{z}; \quad \bar{x}, x, \bar{z}; \quad x, 2x, 1/2-z; \quad 2x, \bar{x}, 1/2-z;$$

$$x, \bar{x}, 1/2-z; \quad x=1/6; \quad z=13/120;$$

$$4\text{O} \text{ в позициях } 4(e):$$

$$0, 0, z; \quad 0, 0, \bar{z}; \quad 0, 0, 1/2+z; \quad 0, 0, 1/2-z; \quad z=3/20;$$

$$4\text{O} \text{ в позициях } 4(f): z=-1/20;$$

6O в позициях 6 (h): $x, 2x, 1/4; \bar{2}x, \bar{x}, 1/4; x, x, 1/4;$

$\bar{x}, 2\bar{x}, 3/4; 2x, x, 3/4; \bar{x}, x, 3/4;$
 $x=67/360;$

12O в позициях 12 (k): $x=1/6; z=1/20;$

12O в позициях 12 (k): $x=1/2; z=3/20.$

На рис. 9 изображена модель элементарной ячейки магнетоплумбита $PbFe_{12}O_{19}$. Позиции атомов в феррооксидуре

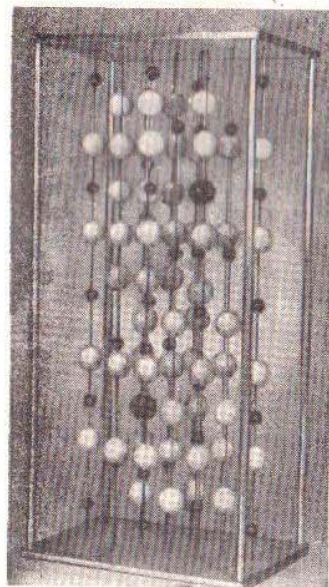


Рис. 9. Модель элементарной ячейки магнетоплумбита $PbFe_{12}O_{19}$ [54]

Большие черные кружки — ионы Pb;
 большие белые кружки — ионы O;
 малые черные кружки — ионы Fe

Ва $BaFe_{12}O_{19}$ весьма мало отличаются от позиций атомов в $PbFe_{12}O_{19}$, что видно хотя бы из того, что параметры решетки $BaFe_{12}O_{19}$ $a=5,891 \text{ \AA}$ и $c=23,215 \text{ \AA}$ чрезвычайно мало отличаются от соответствующих параметров $PbFe_{12}O_{19}$, указанных выше. Места атомов Pb в решетке заняты атомами Ba.

При рассмотрении структуры феррооксидуре $BaFe_{12}O_{19}$ можно легко заметить, что между атомными плоскостями, содержащими в себе атомы кислорода и бария, заключены структурные элементы, расположение атомов в которых идентично с расположением атомов в структуре обращенной шпинели (магнетита) [53]. Эти структурные элементы называются «шпинельными блоками»; на элементарную ячейку $BaFe_{12}O_{19}$ приходится два таких блока. Каждый блок состоит из четырех слоев кислородных атомов и содержит в себе 16 атомов O и 9 атомов Fe [55]. Атомы железа, расположенные в слоях, находящихся между шпинельными блоками, окружены тригональными бипирамидами из пяти соседних атомов O.

Феррооксидур $BaFe_{18}O_{27}$ (или $BaFe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$) представляет собой соединение $BaFe_{12}O_{19}$ и $2Fe_3O_4$. Структура его отличается от структуры $BaFe_{12}O_{19}$ тем, что шпинельные «блоки» в нем больше; они состоят из шести кислородных слоев

и содержат 24 атома кислорода и 15 атомов железа. Постоянные решетки $BaFe_{18}O_{27}$ равны $a=5,88 \text{ \AA}$, $c=32,84 \text{ \AA}$. В элементарную ячейку входят две молекулярные единицы $BaFe_{18}O_{27}$. Позиции атомов в элементарной ячейке $BaFe_{18}O_{27}$ таковы (см. значения координат позиций в случае $BaFe_{12}O_{19}$) [56]:

2Ba в позициях 2 (e);

2Fe в позициях 2 (d);

4Fe в позициях 4 (f); $z=5/24;$

4Fe в позициях 4 (f); $z \cong -7/90;$

4Fe в позициях 4 (f); $z \cong 11/120;$

4Fe в позициях 4 (e); $z=1/18;$

6Fe в позициях 6 (g); $1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 0;$
 $1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2;$

12Fe в позициях 12 (k): $z \cong -3/20; x \cong 1/6;$

6O в позициях 6 (h): $x \cong 1/2;$

12O в позициях 12 (k): $z \cong 8/45; x \cong 1/6;$

4O в позициях 4 (f): $z \cong -8/45;$

12O в позициях 12 (k): $z=1/9; x \cong 1/2;$

4O в позициях 4 (e): $z=1/9;$

12O в позициях 12 (k): $z=-13/360; x \cong 1/6;$

4O в позициях 4 (f): $z=13/360.$

На рис. 10 изображена половина элементарной ячейки $BaFe_{18}O_{27}$ [57], вторая половина является зеркальным отображением первой в плоскости основания рисунка.

В последнее время были получены новые ферромагнитные материалы, являющиеся смешанными ферритами, в состав которых входят в различных соотношениях окислы BaO , Fe_2O_3 и MeO , где символ Me означает двухвалентные ионы Mn, Fe, Co, Ni, Zn или Mg. Рентгенографический анализ позволил разделить эти материалы на четыре группы, символически обозначаемые W, X, Y и Z [58, 59]. К группе W относятся материалы, получающиеся из феррооксидуре $BaFe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$ путем замены ионов Fe^{2+} указанными выше металлическими ионами. Общая формула материалов группы W такова: $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ или $BaMeMe'Fe_{16}O_{27}$. Материалы трех других групп X, Y и Z имеют соответственно следующие формулы: $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$, $Ba_2Me_2Fe_{16}O_{22}$ и $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$.

Из перечисленных материалов соединения, принадлежащие к группам W и Z, имеют гексагональную структуру (пространственная группа $D_{6h}^4 - C 6/mmc$), соединения, принадлежащие к группам X и Y, — ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$), однако все они в значительной степени сходны с магнетоплумбитом. Они отличаются от магнетоплумбита лишь размерами шпинельных блоков, их количеством в элементарной ячейке и расположе-

нием слоев, содержащих атомы бария. У материалов группы W шпинельные блоки, которые разделяют слои кислородных атомов, содержащие атом бария, состоят из шести слоев атомов кислорода по четыре атома в каждом. В элементарную ячейку, как указывалось выше, входят два таких блока.

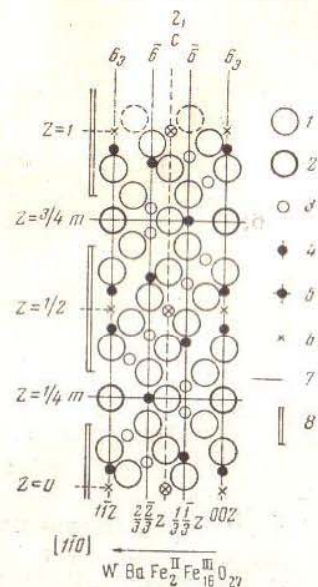


Рис. 10. Элементарная ячейка $\text{BaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$. Показаны только атомы и элементы симметрии, лежащие в плоскости отражения, содержащей ось c
1 — кислород; 2 — барий; 3 — железо в октаэдрической координации; 4 — железо в тетраэдрической координации; 5 — железо в пятикратной координации; 6 — центр симметрии; 7 — плоскость отражения; 8 — шпинельный блок

Параметры решетки равны $c = 32,85 \text{ \AA}$, $a = 5,88 \text{ \AA}$. Материалы группы X содержат в элементарных ячейках как четырехслойные, так и шестислойные шпинельные блоки. Эти блоки чередуются через один и отделяются один от другого одним слоем атомов кислорода, содержащим в себе атом бария. В элементарную ячейку этих материалов (рис. 11) входят три молекулярные единицы $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$. Параметры решетки в этом случае имеют такие значения: $c = 84,11 \text{ \AA}$, $a = 5,88 \text{ \AA}$ [59]. У материалов группы Y шпинельные блоки состоят из четырех слоев атомов кислорода, т. е. это те же блоки, которые

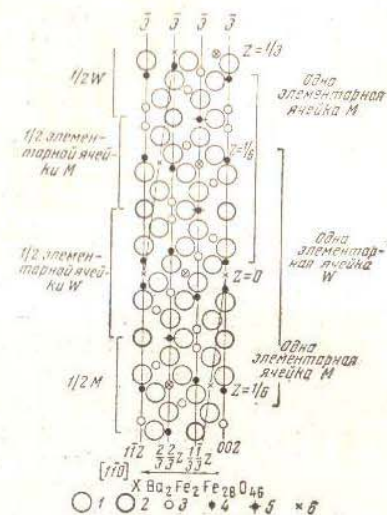


Рис. 11. Около $2/3$ элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$. Показаны только атомы и элементы симметрии, лежащие в плоскости отражения, содержащей ось c

1 — кислород; 2 — барий; 3 — железо в октаэдрической координации; 4 — железо в тетраэдрической координации; 5 — железо в пятикратной координации; 6 — центр симметрии

встречаются в структуре $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако эти блоки разделяются один от другого не одним слоем кислородных атомов, среди которых имеется один атом Ba, а двумя такими слоями. Элементарная ячейка материалов группы Y состоит из трех таких блоков, параметры решетки в этом случае таковы: $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 43,56 \text{ \AA}$. На рис. 12 изображено расположение атомов в элементарной ячейке одного из материалов группы Y — $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. У материалов группы Z элементарная ячейка состоит

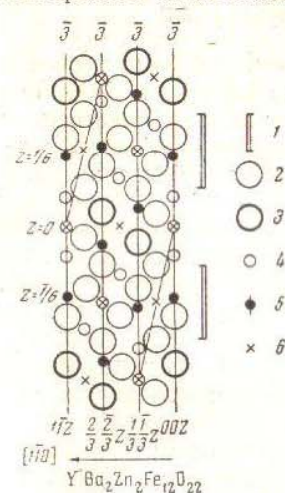


Рис. 12. Две трети элементарной ячейки $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Показаны только атомы и элементы симметрии, расположенные в плоскости отражения, содержащей ось c

1 — шпинельный блок; 2 — кислород; 3 — барий; 4 — железо в октаэдрической координации; 5 — железо в тетраэдрической координации; 6 — центр симметрии

из четырех четырехслойных шпинельных блоков, характерных для магнетоплумбита, однако каждый блок отделен от другого с одной стороны одним, а с другой — двумя слоями атомов кислорода, включающими в себя атомы Ba. Параметры решетки материалов группы Z равны: $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 52,30 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка одного из указанных материалов, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, изображена на рис. 13.

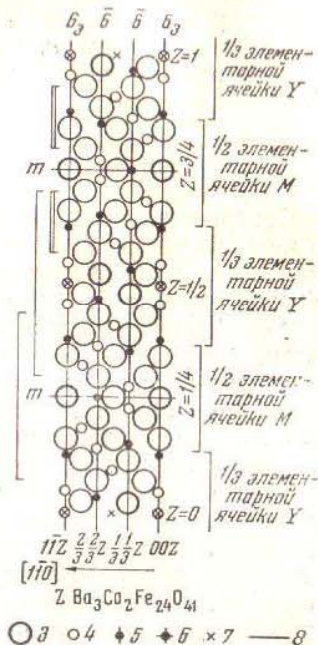


Рис. 13. Элементарная ячейка $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Показаны только атомы и элементы симметрии, лежащие в плоскости отражения, содержащей ось c

1 — шпинельный блок; 2 — кислород; 3 — барий; 4 — железо в октаэдрической координации; 5 — железо в тетраэдрической координации; 6 — железо в пятикратной координации; 7 — центр симметрии; 8 — плоскость отражения

Материалы групп X и Y имеют существенное отличие от материалов остальных групп в смысле магнитных свойств: все они обладают целой плоскостью преимущественных направлений самопроизвольной намагниченности, которая перпендикулярна гексагональной оси. Материалы групп W и Z являются в основном магнито-одноосными с направлением легчайшего намагничивания, совпадающим с гексагональной осью. Однако у некоторых из них, содержащих Co, также имеется плоскость преимущественных направлений намагниченности. В связи с этим для материалов групп W, X, Y и Z предложено специальное название — феррокспланы [58, 59].

г) Ферриты с другими структурами

Совершенно своеобразное строение имеет феррит щелочно-го металла лития, имеющий следующую формулу: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (или $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$). Его кристаллическая структура существенным образом зависит от условий его приготовления. Известны две кристаллические модификации $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: кубическая и тетрагональная [60, 61]. Кубическая модификация образуется при длительном нагревании смеси карбоната лития и окиси железа при температуре выше 600°C (точнее, порядка 670°C), тетрагональная модификация образуется при спекании указанной смеси при температуре ниже 600°C (приблизительно при 570°C). Кубическая модификация $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет структуру типа структуры каменной соли NaCl. Однако характерным отличием ее от этой последней является отсутствие упорядоченности в расположении металлических ионов в решетке. Ионы Li^+ и Fe^{3+} расположены статистически по узлам решетки, которые в структуре NaCl занимают ионы Na. В связи с этим позиции ионов в элементарной ячейке литиевого феррита можно схематически записать так:

4O в позициях 4(b): 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2
2Fe+2Li в позициях 4(c): 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0;
0, 0, 1/2.

Параметр решетки кубической модификации равен $a=4,141 \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$. Тетрагональная модификация $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в отличие от кубической, характеризуется упорядоченным расположением ионов Li^+ и Fe^{3+} по соответствующим узлам решетки. Элементарная ячейка этой модификации имеет вид, представленный на рис. 14. Она может рассматриваться как совокупность двух весьма незначительно деформированных кубических ячеек со структурой каменной соли, имеющих вполне определенное расположение катионов. В работе [61] указывается, что расположение ионов Fe и O в $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ пол-

ностью идентично расположению Ti и O в идеальной структуре анатаза. Структура анатаза может рассматриваться как структура NaCl, имеющая ряд вакансий, расположенных в определенном порядке. Ионы Li в тетрагональном $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и занимают как раз узлы, соответствующие вакансиям в идеальной структуре анатаза.

Следует указать, что феррит лития с формулой $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) обладает структурой, близкой к структуре шпинели [62]. Параметр кубической решетки этого феррита равен $a=8,33 \text{ \AA}$. Браун [20] показал, что ниже 735°C $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ обладает сверхструктурой: ионы Li и Fe расположены в отношении 1:3 по октаэдрическим междоузлиям решетки шпинели таким образом, что каждый ион Li окружен октаэдром из шести ионов Fe, вытянутым вдоль тригональной оси, а каждый ион Fe окружен четырьмя ионами Fe и двумя ионами Li. Выше 755°C указанная сверхструктура исчезает.

Особый класс ферритов образуют ферриты с орторомбической кристаллической решеткой. К их числу относятся феррит кальция CaFe_2O_4 и две группы бороферритов со следующими общими формулами: $A \cdot 4\text{MeO}$ (где $A=\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и $A \cdot 2\text{MeO}$ (где $\text{Me}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$). Пространственная группа CaFe_2O_4 [63] и соединений типа $A \cdot 2\text{MeO}$ [64] — $D_{2h}^{16} - Pnam$, а соединений типа $A \cdot 4\text{MeO}$ [64] — $D_{2h} - Pnam$. В элементарной ячейке CaFe_2O_4 содержится четыре, а в элементарных ячейках $A \cdot 4\text{MeO}$ и $A \cdot 2\text{MeO}$ — две «молекулы». Все атомы в элементарной ячейке расположены в позициях

4(c): $x, y, 1/4; x, y, 3/4; 1/2-x, 1/2+y, 3/4; 1/2+x, 1/2-y, 1/4$. Для кальциевого феррита атомные параметры x и y , например, имеют такие значения [63]:

	x	y		x	y
Fe_I	0,433	0,610	O_I	0,208	0,162
Fe_{II}	0,420	0,108	O_{II}	0,415	0,477
Ca	0,756	0,654	O_{III}	0,521	0,784
			O_{IV}	0,419	0,424

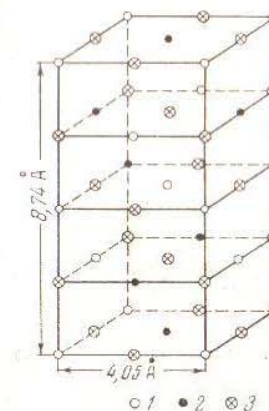


Рис. 14. Расположение ионов в элементарной ячейке тетрагональной модификации $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1 — ионы Fe в 4(a); 2 — ионы Li в 4(b); 3 — ионы O в 8(e)

Таблица 3

Параметры решеток орторомбических ферритов [64, 65]

Феррит	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α
CaFe_2O_4 [63]	$9,230 \pm 0,012$	$10,705 \pm 0,014$	$3,024 \pm 0,004$	—
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$	9,258	9,427	3,104	$91^\circ 02'$
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$	9,243	9,468	3,158	90 43
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CoO}$	9,243	9,390	3,135	90 54
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NiO}$	9,141	9,351	3,047	91 18
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$	9,440	12,25	3,065	104 49
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CoO}$	9,35	12,28	3,03	105 27
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{NiO}$	9,248	12,26	3,01	105 56
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CuO}$	9,397	12,02	3,13	103 56
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot (\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$	9,14	12,45	3,05	—

Параметры решеток рассматриваемых орторомбических ферритов приведены в табл. 3 [64, 65].

Глава II

ТЕОРИЯ МАГНЕТИЗМА ФЕРРИТОВ

а) Ранние работы

Основное и наиболее очевидное отличие ферритов от обычных ферромагнитных металлов и металлических сплавов заключается в том, что все они являются полупроводниками. Поэтому первоначальные попытки построения теории ферромагнетизма ферритов были основаны на рассмотрении магнитных свойств обычных электронных полупроводников. При этом предполагалось, что в ферритах, как и в ферромагнитных металлах, взаимодействие между спинами соседних магнитоактивных ионов носит характер прямого электронного обмена и что возникающая в результате этого взаимодействия связь является ферромагнитной.

Первую модель ферромагнетика, обладающего проводимостью, так называемую полярную модель, предложили С. П. Шубин и С. В. Вонсовский [66]. В отличие от модели Я. И. Френкеля [67] и Гейзенберга [68], согласно которой каждый атом ферромагнетика обладает одним ферромагнитным электроном и возможность одновременного нахождения у одного и того же узла решетки двух электронов исключается, в полярной модели предполагается возможным возникнове-

ние у некоторой части узлов решетки двух электронов с антипараллельными спинами — «двоек», с одновременным появлением равного количества узлов решетки, не имеющих электронов, — «дырок».

К теории ферромагнетизма металлов полярная модель была применена Ортелем [69], а ферромагнитные свойства полупроводников на основе этой модели впервые исследовал Арияма [70]. Арияма рассмотрел полупроводник, у которого число полярных состояний $s \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$. Методом спиновых волн была рассчитана температурная зависимость самопроизвольной намагниченности такого полупроводника в области низких температур. Она имеет следующий вид:

$$I = I_0 \left\{ 1 - 0,1147 \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^{3/2} - 0,045 e^{-\frac{\theta_2}{kT}} \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{3/2} \right\}, \quad (3)$$

где I_0 — намагниченность при $T = 0^\circ \text{K}$, k — константа Больцмана, θ_1 , θ_2 , θ_3 — параметры, зависящие от интеграла обмена и s . Третий член в этой формуле зависит от числа полярных состояний, которое растет с температурой. При $T = 0^\circ \text{K}$ он мал, а при более высоких температурах, где указанный член мог бы играть заметную роль, исходное приближение Ариямы теряет смысл.

Мияхара [71] пытался построить теорию температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнитных полупроводников на основе модели, предложенной Вильсоном [72]. По Вильсону, энергетический спектр полупроводника состоит из двух неперекрывающихся зон: нижней, основной, зоны и верхней — зоны проводимости. При $T = 0^\circ \text{K}$ нижняя зона, которая предполагается узкой, целиком заполнена электронами, в то время как верхняя широкая зона является абсолютно пустой. Полоса запрещенных уровней, лежащая между основной зоной и зоной проводимости, считается также узкой. Мияхара предположил, что в ферромагнетизме участвуют только электроны, находящиеся в возбужденном состоянии в зоне проводимости. Их поведение он описывал одноэлектронными волновыми функциями Блоха. Определяя функцию распределения электронов по энергиям при $T > 0$ и энергетический центр тяжести в отсутствие магнитного поля и при наличии его, Мияхара по формулам статистической физики получил для средней намагниченности поля выражение

$$\bar{I} = I_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \text{th} \left(\frac{\mu_B H}{kT} + \frac{I_0}{I_0 T} \right), \quad (4)$$

где μ_B — магнетон Бора, H — магнитное поле, ΔE — ширина запрещенной зоны. Формула (4) приводит к наличию в низ-

котемпературной части кривой $I=I(T)$ полупроводника второй точки Кюри. Однако в целом теория Мияхара, ввиду использования в ней одноэлектронного приближения и метода энергетического центра тяжести, является весьма грубой и справедлива, в сущности, лишь при температурах, значительно превышающих точку Кюри.

Наиболее интересной из рассматриваемых работ по теории ферромагнетизма электронных полупроводников является работа С. В. Вонсовского и Е. Н. Агафоновой [73]. Указанные авторы уточнили полярную модель, введя в расчет экситоны, т. е. возбужденные состояния, когда у части атомов полупроводника электроны находятся на первом из возбужденных уровней энергии. Решая задачу методом вторичного квантования, они получили для температурной зависимости самопроизвольной намагниченности полупроводника при низких температурах следующую формулу:

$$\bar{I} = I_0 \left\{ 1 - \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^{3/2} + e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{3/2} \right] - e^{-\frac{A+4\beta}{kT}} \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^{3/2} \right\}, \quad (5)$$

где $\theta_1 \sim \frac{I}{k}$, $\theta_2 \sim \frac{I^*}{k}$, $\theta_3 \sim \frac{|\beta|}{k}$, ΔE — энергия возбуждения экситона, I — интеграл обмена электронов невозбужденных атомов, I^* — интеграл обмена между электронами возбужденных и невозбужденных атомов, β — интеграл переноса, A — энергия электростатического взаимодействия электронов в двойке.

При очень высокой энергии возбуждения экситонов ($\frac{\Delta E}{kT} \rightarrow \infty$) формула (5) переходит в формулу (3). Анализ формулы (5) приводит к заключению о том, что могут встречаться ферромагнитные полупроводники трех типов:

а) полупроводники, в которых ни полярные, ни экситонные состояния не играют заметной роли; температурный ход намагниченности таких полупроводников строго аналогичен ходу самопроизвольной намагниченности ферромагнитного диэлектрика («закон трех вторых»);

б) полупроводники, у которых ферромагнетизм создается лишь электронами, находящимися в возбужденном состоянии, экситонами; намагниченность таких полупроводников, как легко видеть из (5), выражается формулой

$$\bar{I} = I_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{3/2} \right], \quad (6)$$

из которой видно, что $\bar{I}=0$ при $T \geq \theta_2$ и $\bar{I} \rightarrow 0$ также при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$, т. е. такие полупроводники обладают двумя точками Кюри: высокотемпературной и низкотемпературной;

в) полупроводники, в которых в образовании ферромагнетизма участвуют электроны как в возбужденном, так и в невозбужденном состояниях; самопроизвольная намагниченность таких полупроводников имеет при некоторой температуре максимум, при $T \rightarrow \theta$ стремится к нулю, а при $T \rightarrow 0$ достигает значения насыщения невозбужденного состояния электронов.

б) Квазиклассическая теория Неэля

Как уже указывалось выше, во всех перечисленных теоретических исследованиях предполагалось, что ферриты в магнитном отношении полностью аналогичны обычным ферромагнитным металлам и металлическим сплавам и отличаются от последних только электрическими свойствами. Однако более тщательный анализ экспериментальных данных показал, что ферриты отличаются в весьма значительной степени от металлов и сплавов и по своим магнитным свойствам. Так, например, магнитная восприимчивость ферритов выше точки Кюри θ не подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (7)$$

где C — константа. Далее, ферриты, обладающие кристаллической структурой нормальной шпинели, $\text{Zn}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ и $\text{Cd}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$, вообще неферромагнитны, в то время как все ферриты, имеющие структуру обращенной шпинели, ферромагнитны [4]. Наконец, у ферритов, для решеток которых характерна ионная химическая связь, магнитный момент насыщения, приходящийся на одну молекулярную единицу, должен был бы равняться сумме магнитных моментов ионов. Таким образом, в случае магнетита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ при $g=2$ для обоих ионов и при значениях спиновых квантовых чисел ионов $S_{\text{Fe}^{2+}}=2$, $S_{\text{Fe}^{3+}}=5/2$ указанный момент имел бы величину

$$n = N_1 g S_{\text{Fe}^{2+}} \mu_B + N_2 g S_{\text{Fe}^{3+}} \mu_B = 1 \times 2 \times 2 \mu_B + 2 \times 2 \times 5/2 \mu_B = 14 \mu_B. \quad (8)$$

Эксперименты Вейсса и Форрера [74], однако, дали для величины магнитного момента насыщения, приходящегося на молекулярную единицу Fe_3O_4 , значение $4,08 \mu_B$.

Первая попытка построения теории магнетизма ферритов с учетом отличия их магнитных свойств от свойств металлических ферромагнетиков принадлежит Неэлю [27]. Неэль предположил, что кристаллическую решетку феррита со струк-

турой шпинели в магнитном отношении можно представить как совокупность двух вставленных одна в другую подрешеток А и В, в узлах которых расположены металлические ионы. Подрешетку А образуют ионы, расположенные в тетраэдрических междоузлиях шпинели, подрешетку В — ионы, расположенные в октаэдрических междоузлиях. Обменные взаимодействия между магнитоактивными ионами отрицательны и таковы, что в основном состоянии магнитные моменты внутри каждой из подрешеток А и В ориентированы параллельно один другому, однако суммарный момент подрешетки А антипараллелен суммарному моменту подрешетки В. Так как количество узлов в подрешетках А и В неодинаково и эти узлы заняты ионами с различными по величине магнитными моментами, подрешетки являются неэквивалентными и, следовательно, несмотря на антипараллельную (антиферромагнитную) ориентацию парциальных намагниченностей подрешеток, будет иметь место самопроизвольная намагниченность, равная разности парциальных намагниченностей подрешеток. Следовательно, по Неэлю, ферромагнетизм ферритов — это некомпенсированный антиферромагнетизм. Неэль ввел для обозначения такого рода ферромагнетизма специальный термин «ферризматизм», однако, как справедливо отметил Я. Г. Дорфман [75], введение такого термина научно не оправдано и не вносит ничего нового в понимание явления.

Неэль рассматривал общий случай феррита со смешанной структурой шпинели, в котором магнитными являются только трехвалентные катионы Fe и часть этих катионов λ расположена в узлах подрешетки А, а другая часть μ — в узлах подрешетки В. Параметры λ и μ связаны между собой очевидным соотношением

$$\lambda + \mu = 1. \quad (9)$$

Общая формула феррита в этом случае имеет вид: $\text{Fe}_{2\lambda}\text{Me}_{1-2\lambda}[\text{Fe}_{2-2\lambda}\text{Me}_{2\lambda}] \text{O}_4$; для нормальной структуры шпинели $\lambda = 0$, для обращенной $\lambda = 1/2$. Если обозначить через I_A намагниченность грамм-иона ионов А и через I_B — намагниченность грамм-иона ионов В, то средняя намагниченность одного грамм-иона феррита равна

$$I = \lambda I_A + \mu I_B. \quad (10)$$

Намагниченность феррита возникает благодаря обменному взаимодействию между ионами железа как внутри каждой из подрешеток, так и между подрешетками, так что необходимо рассматривать три типа обменных взаимодействий А—А, В—В и А—В. Для вычисления парциальных намагниченностей подрешеток

Неэль обобщил известное из теории ферромагнетизма приближение молекулярного поля Вейсса [76]. Идея этого приближения заключается в том, что действие всех остальных ионов на определенный выбранный ион предполагается эквивалентным некоторому эффективному магнитному полю, пропорциональному намагниченности ионов. В случае феррита на каждый ион в подрешетке А действует молекулярное поле h_A , равное сумме двух полей h_{AA} и h_{AB} , обусловленных действием на указанный ион ионов той же подрешетки А и ионов другой подрешетки В. В общем виде это поле можно записать так:

$$h_A = h_{AA} + h_{AB} = n(\alpha \lambda I_A - \mu I_B).$$

Аналогично на ион, находящийся в подрешетке В, действует молекулярное поле h_B , равное

$$h_B = h_{BB} + h_{AB} = n(\beta \mu I_B - \lambda I_A).$$

Здесь n , $n\alpha$ и $n\beta$ — так называемые константы молекулярного поля, которые можно выразить через соответствующие интегралы обмена.

Если рассмотреть теперь поведение феррита выше температуры Кюри, т. е. в парамагнитной области, то в этом случае для парциальных намагниченностей подрешеток справедлив закон Кюри и можно записать

$$\lambda I_A = \lambda \frac{C}{T} (H + h_A); \quad \left(\frac{T}{C} - \lambda \right) \bar{M}_1 + \lambda_{12} \bar{M}_2 = \bar{H} \quad (13)$$

$$\mu I_B = \mu \frac{C}{T} (H + h_B); \quad \lambda_{12} \bar{M}_1 + \left(\frac{T}{C} - \lambda_2 \right) \bar{M}_2 = \bar{H}$$

где C — константа Кюри, H — внешнее магнитное поле. Исключая из уравнений (10), (11), (12) и (13) I_A , I_B , h_A и h_B , можно получить

$$\frac{H}{I} = \frac{1}{\chi} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{C[T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)]}, \quad (14)$$

откуда

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (15)$$

где χ — атомная восприимчивость,

$$\begin{aligned} 1/\chi_0 &= n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta); \\ \sigma &= n^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2; \\ \theta &= nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \end{aligned} \quad (16)$$

Из формулы (15) видно, что парамагнитная восприимчивость ферритов χ действительно не подчиняется простому закону Кюри — Вейсса, дающему прямолинейную зависимость $1/\chi$ от температуры. Выражение (15) представляет собой гиперболу с вогнутостью по направлению к оси температур: именно такая зависимость $1/\chi = 1/\chi(T)$ наблюдается на опыте у большинства ферритов [77, 78].

Если приравнять нулю числитель уравнения (14), то тем самым определится точка пересечения гиперболы (15) с осью температур

$$\theta_p = \frac{nC}{2} [\lambda\alpha + \mu\beta + \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}]. \quad (17)$$

При этой температуре восприимчивость становится бесконечно большой и ниже этой температуры в феррите возникает самопроизвольная намагниченность, т. е. ферромагнетизм. Результирующая самопроизвольная намагниченность грамм-иона равна

$$I_S = |\lambda I_{AS} - \mu I_{BS}|. \quad (18)$$

Молекулярные поля в этом случае имеют тот же вид, что и в случае парамагнетизма, но только под парциальными намагниченностями подрешеток теперь подразумеваются самопроизвольные парциальные намагниченности:

$$h_A = n(\alpha\lambda I_{AS} - \mu I_{BS}); \quad (19)$$

$$h_B = n(\mu\beta I_{BS} - \lambda I_{AS}).$$

Здесь I_{AS} и I_{BS} определяются путем совместного решения системы уравнений

$$I_{AS} = NgS_{Fe^{3+}} \mu_B B_S \left(\frac{gS_{Fe^{3+}} \mu_B h_A}{kT} \right); \quad (20)$$

$$I_{BS} = NgS_{Fe^{3+}} \mu_B B_S \left(\frac{gS_{Fe^{3+}} \mu_B h_B}{kT} \right).$$

Из (18) и (20) можно, в принципе, вычислить температурную зависимость самопроизвольной намагниченности. Кривые $I_S = I_S(T)$ будут, как легко видеть, функциями параметров α , β и λ (или μ) и благодаря этому при различных значениях этих параметров будут иметь весьма разнообразные формы.

Прежде чем проводить анализ возможных форм кривых $I_S = I_S(T)$, необходимо указать, что ферромагнетизм в феррите

может возникать только при условии $\theta_p > 0$ и не может иметь места при $\theta_p < 0$. Из формулы (17) видно, что $\theta_p = 0$ при условии

$$\lambda\alpha + \mu\beta = 0. \quad (21)$$

Следовательно, если рассматривать α и β как прямоугольные координаты, то плоскость (α, β) разделится отрицательной ветвью гиперболы (21) на две области: в той области значений α и β , которая включает в себя начало координат, θ_p будет положительной величиной (область ферромагнетизма), в другой же области при любых α и β $\theta_p < 0$ (область парамагнетизма) (рис. 15). Форму кривых $I_S = I_S(T, \alpha, \beta, \lambda)$ можно установить, определив: 1) значение намагниченности насыщения при $0^\circ K$, 2) ориентацию самопроизвольной намагниченности относительно намагниченности при $T = 0^\circ K$ (вблизи точки Кюри), 3) изменение самопроизвольной намагниченности вблизи абсолютного нуля. Соответствующие вычисления Неэля показывают, что при определенных значениях параметра λ область ферромагнетизма на плоскости (α, β) может быть разделена на ряд подобластей, каждая из которых характеризуется своим типом температурной зависимости самопроизвольной намагниченности.

Действительно, из уравнений (18) и (20) для зависимости самопроизвольной намагниченности от температуры вблизи точки Кюри получается следующее приближенное выражение:

$$I_S = \lambda I_{AS} - \mu I_{BS} = 1,486I \sqrt{\frac{\theta_p - T}{\theta_p}} \left(\lambda \sqrt{K} - \frac{\mu}{\sqrt{K}} \right) \sqrt{\frac{\lambda K + \mu/K}{\lambda K^2 + \mu/K^2}}, \quad (22)$$

где $I = NgS_{Fe^{3+}} \mu_B$, а K — положительный корень уравнения

$$\lambda K^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha)K - \mu = 0. \quad (23)$$

Из уравнения (22) видно, что самопроизвольная намагниченность I_S вблизи точки Кюри либо параллельна I_{AS} , если

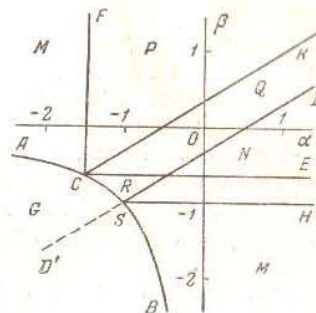


Рис. 15. Диаграмма различных возможных видов температурной зависимости намагниченности феррита в функции α и β при отрицательных взаимодействиях между подрешетками ($\lambda/\mu = 2/3$)

$\lambda \sqrt{K} - \frac{\mu}{\sqrt{K}} > 0$, либо, наоборот, параллельна I_{BS} , если $\lambda \sqrt{K} - \frac{\mu}{\sqrt{K}} < 0$.

Следовательно, I_S меняет знак при $K = \mu/\lambda$ или при условии

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{\beta + 1}{\alpha + 1}, \quad (24)$$

которое следует из уравнения (23). Если рассмотреть теперь диаграмму (α, β) для частного случая $\lambda/\mu = 2/3$ (см. рис. 15) и построить на ней, кроме кривой AB , разделяющей области ферромагнетизма и парамагнетизма, еще три полупрямые, определяемые уравнениями $\alpha = -\mu/\lambda$ (CF), $\beta = -\lambda/\mu$ (CE), $\beta = -1$ (SH), то видно, что при заданном значении λ уравнение (24) представляет собой прямую линию SD . В области, лежащей выше этой линии, значения α и β таковы, что вблизи точки Кюри $I_S \parallel I_{BS}$, а в области, лежащей ниже SD , значения α и β приводят к тому, что $I_S \parallel I_{AS}$.

Исследуя далее на минимум энергию молекулярного поля, приходящуюся на грамм-ион феррита,

$$E = -\frac{1}{2} \lambda I_{AS} h_A - \frac{1}{2} \mu I_{BS} h_B = \\ = -\frac{n}{2} (\alpha \lambda^2 I_{AS}^2 + 2 \lambda \mu I_{AS} I_{BS} + \beta \mu^2 I_{BS}^2), \quad (25)$$

можно получить значение самопроизвольной намагниченности при $T = 0^\circ \text{ К}$ как функцию параметров α и β . Для I_{AS} и I_{BS} , минимизирующих энергию (25), возможны четыре группы решений:

I. $I_{AS} = I_{BS} = 0$ (феррит вплоть до 0° К парамагнитен). В этом случае энергия равна

$$E_I = 0. \quad (26)$$

II. $I_{AS} = I_{BS} = I$, т. е. парциальные намагниченности имеют свое максимальное значение. Минимальное значение энергии имеет вид

$$E_{II} = -\frac{nI^2}{2} (\alpha \lambda^2 + 2 \lambda \mu + \beta \mu^2). \quad (27)$$

III. $I_{AS} = I$, I_{BS} определяется из условия $\frac{\partial E_{III}}{\partial I_{BS}} = 0$ и равняется $-\frac{\lambda}{\mu \beta} I$. Минимум энергии равен

$$E_{III} = -\frac{nI^2}{2} \lambda^2 \left(\alpha - \frac{1}{\beta} \right). \quad (28)$$

IV. $I_{BS} = I$, I_{AS} находится из условия $\frac{\partial E_{IV}}{\partial I_{AS}} = 0$ и равняется $-\frac{\mu}{\alpha \lambda} I$. Соответствующее минимальное значение энергии есть

$$E_{IV} = -\frac{nI^2}{2} \mu^2 \left(\beta - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (29)$$

Очевидно, что значения параметров α и β , которые соответствуют первой группе решений, лежат все в области ниже кривой $ACSB$ на рис. 15, где феррит парамагнитен вплоть до $T = 0^\circ \text{ К}$. Легко показать далее,

что значения α и β , соответствующие решению II, лежат в области FCE ; решение III справедливо для областей $ECSH$ и HSB и, наконец, решение IV имеет место для области ACF . Анализ указанных решений показывает, что в области $ACSH$ самопроизвольная намагниченность при $T = 0^\circ \text{ К}$ совпадает по направлению с I_{BS} , в области HSB — с I_{AS} . Следовательно, учитывая сказанное ранее о направленности самопроизвольной намагниченности вблизи точки Кюри, можно заключить, что в области ASD и при 0° К и вблизи точки Кюри I_S совпадает с направлением I_{BS} , в области BSH I_S в обоих случаях совпадает с направлением I_{AS} , в треугольной же области DSH I_S при $T \sim \theta_p$ совпадает по направлению с I_{BS} , в то время как при $T = 0^\circ \text{ К}$ $I_S \parallel I_{AS}$. Значит в области DSH при некоторой температуре $\theta_{\text{комп}}$ ($0 < \theta_{\text{комп}} < \theta_p$) I_S меняет знак, т. е. обращается в нуль.

Исследование температурного хода самопроизвольной намагниченности вблизи абсолютного нуля, проведенное для двух случаев: 1) когда намагничены до насыщения обе подрешетки и 2) когда намагничена до насыщения одна из подрешеток, показало, что при некоторых значениях параметров α и β (области ACF , FCK и BSH) I_S начинает расти с увеличением температуры, а

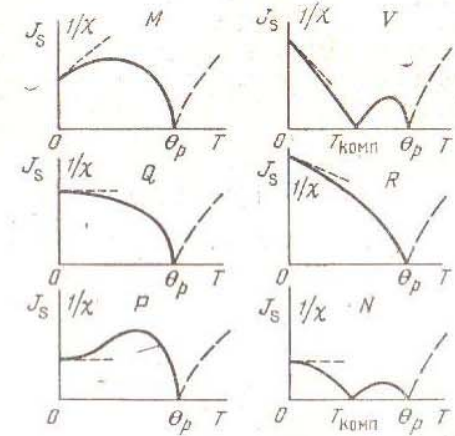


Рис. 16. Типы кривых температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов со структурой шпинели по теории Неэля

при других значениях α и β (области KCE и ECSH) — уменьшаться.

Суммируя все изложенное выше, Неэль указал на шесть возможных типов зависимости I_s и $1/\chi$ от T ; соответствующие графики приведены на рис. 16. Буквы M, Q, P, V, R и N означают тип кривой намагниченности. Эти же буквы на рис. 15 указывают область значений α и β , при которых реализуется данный тип зависимости I_s от T . Важно отметить для дальнейшего, что кривые M, V и R имеют при $T=0^\circ$ К наклон, не равный нулю, обусловленный тем, что при $T=0^\circ$ К одна из подрешеток остается ненасыщенной (решения III и IV), т. е. магнитные моменты ионов в ней не все параллельны одна другой. Это противоречит третьему закону термодинамики. Неэль предполагал, что непараллельные моменты ориентированы хаотично, однако это предположение не является очевидным, и поэтому оно было подвергнуто Яфетом и Киттелем [79] критическому изучению.

см. сборник „Антиферромагнетизм“ стр. 171
в) Обобщенная теория Неэля

Яфет и Киттель показали, что в случае, когда одна из подрешеток не насыщена, истинный минимум энергии молекулярного поля достигается тогда, когда непараллельные магнитные моменты в этой подрешетке определенным образом упорядочены. Так как упорядочение моментов в подрешетках, по общему предположению теории Неэля, определяется взаимодействиями между ближайшими соседними ионами, то для его описания необходимо разделить подрешетку A на две кубические гранецентрированные решетки A' и A'', а подрешетку B — на четыре кубические гранецентрированные подрешетки B₁, B₂, B₃ и B₄. Яфет и Киттель показали, что если пренебречь анизотропией, то можно получить достаточно ясную качественную картину магнитных свойств ферритов, рассматривая лишь две подрешетки: B' и B''. Молекулярные поля, действующие в этом случае на ионы каждой из подрешеток, будут иметь вид:

$$\begin{aligned} h_{A'} &= \frac{1}{2} n (\alpha_1 \lambda I_{A'} + \alpha_2 \lambda I_{A''} - \mu I_{B'} - \mu I_{B''}); \\ h_{A''} &= \frac{1}{2} n (\alpha_2 \lambda I_{A'} + \alpha_1 \lambda I_{A''} - \mu I_{B'} - \mu I_{B''}); \\ h_{B'} &= \frac{1}{2} n (-\lambda I_{A'} - \lambda I_{A''} + \gamma_1 \mu I_{B'} + \gamma_2 \mu I_{B''}); \\ h_{B''} &= \frac{1}{2} n (-\lambda I_{A'} - \lambda I_{A''} + \gamma_2 \mu I_{B'} + \gamma_1 \mu I_{B''}) \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \gamma_1, \gamma_2$ — отрицательны, $n > 0$ и $\alpha_1 + \alpha_2 = 2\alpha$, $\gamma_1 + \gamma_2 = 2\beta$.

Энергия молекулярного поля, приходящаяся на грамм-ион, равна (так как $I_{A'} = I_{A''}$, $I_{B'} = I_{B''}$ и $I_{A'} = I_{B'}$, т. е. рассматривается решетка с одним типом магнитных ионов):

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{2} I_{A'} h_{A'} - \frac{1}{2} \frac{\lambda}{2} I_{A''} h_{A''} - \frac{1}{2} \frac{\mu}{2} I_{B'} h_{B'} - \frac{1}{2} \frac{\mu}{2} I_{B''} h_{B''} = \\ &= -\frac{1}{4} n [\alpha_1 \lambda^2 I_{A'}^2 + \alpha_2 \lambda^2 I_{A''}^2 + \gamma_1 \mu^2 I_{B'}^2 + \\ &\quad + \gamma_2 \mu^2 I_{B''}^2 - \lambda \mu (I_{A'} + I_{A''})(I_{B'} + I_{B''})] = \\ &= -\frac{1}{4} n I_{B'}^2 [(\alpha_1 - \alpha_2 \cos 2\varphi) \lambda^2 + (\gamma_1 - \\ &\quad - \gamma_2 \cos 2\psi) \mu^2 + 4\lambda \mu \sin \varphi \sin \psi], \end{aligned} \quad (31)$$

где φ и ψ — углы, характеризующие распределение намагниченностей подрешеток (рис. 17). Энергия (31) имеет минимум при следующих значениях углов φ и ψ :

- 1) если $\alpha_2 \gamma_2 > 1$, то $\varphi = \psi = 0$;
- 2) если $\alpha_2 \gamma_2 < 1$, то

$$\text{I. при } 0 < \lambda/\mu < |\gamma_2| \quad \varphi = \frac{\pi}{2}, \sin \psi = \frac{\lambda}{\mu |\gamma_2|}; \quad (33)$$

$$\text{II. при } |\gamma_2| < \lambda/\mu < 1/|\alpha_2| \quad \varphi = \psi = \frac{\pi}{2}; \quad (34)$$

$$\text{III. при } 1/|\alpha_2| < \lambda/\mu \quad \psi = \frac{1}{2} \pi, \sin \varphi = \frac{\mu}{\lambda |\alpha_2|}. \quad (35)$$

Отсюда видно, что при $\alpha_2 \gamma_2 > 1$ при любом значении отношения λ/μ наименьшей энергией обладает состояние, в котором имеется антиферромагнитное упорядочение в обеих подрешетках. Если же $\alpha_2 \gamma_2 < 1$, то видно, что минимуму энергии соответствует либо случай неэлевского нескомпенсированного антиферромагнетизма (II), когда обе подрешетки A и B намагничены до насыщения, но их суммарные моменты антипараллельны, либо случай треугольного антиферромагнитного упорядочения (I и III), когда одна из подрешеток (A или B) намагничена до насыщения, а вторая подрешетка разбивается на две подрешетки (A', A'' или B', B''), которые также намагничены до насыщения, но их намагниченности ориентированы под некоторым углом друг к другу,

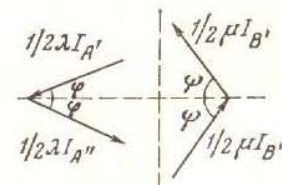


Рис. 17. Равновесное распределение намагниченностей четырех подрешеток (по Яфету и Киттелю) [79]

а векторная сумма этих намагниченностей антипараллельна намагниченности первой подрешетки (рис. 18). Таким образом, поскольку при 0°K все подрешетки в феррите намагничены до насыщения, не может существовать отличной от нуля производной $\frac{dI_S}{dT}$ и, следовательно, незелевские кривые $I_S = I_S(T)$ типов M, V и R не реализуются. Упомянутое выше противоречие третьему закону термодинамики снимается. Число возможных типов кривых зависимости намагниченности от температуры уменьшается, остаются только три типа P, Q и N.

В парамагнитном состоянии намагниченности подрешеток равны

$$I_k = \frac{Ch_k}{T}, \text{ где } k = A', A'', B', B''. \quad (36)$$

Подстановка выражения h_k из (36) в уравнения (30) дает следующую систему однородных уравнений:

$$\begin{aligned} \alpha_1 \lambda I_{A'} + \alpha_2 \lambda I_{A''} - \mu I_{B'} - \mu I_{B''} &= \frac{2T}{nC} I_{A'}; \\ \alpha_2 \lambda I_{A'} + \alpha_1 \lambda I_{A''} - \mu I_{B'} - \mu I_{B''} &= \frac{2T}{nC} I_{A''}; \\ -\lambda I_{A'} - \lambda I_{A''} + \gamma_1 \mu I_{B'} + \gamma_2 \mu I_{B''} &= \frac{2T}{nC} I_{B'}; \\ -\lambda I_{A'} - \lambda I_{A''} + \gamma_2 \mu I_{B'} + \gamma_1 \mu I_{B''} &= \frac{2T}{nC} I_{B''}. \end{aligned} \quad (37)$$

Приравняв нулю детерминант этой системы, можно получить следующие возможные значения точек Кюри:

!!!

Две (!) новых {

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{1}{2} Cn\mu (\gamma_1 - \gamma_2); \\ \theta_2 &= \frac{1}{2} Cn\lambda (\alpha_1 - \alpha_2); \end{aligned} \quad (38)$$

Старая $\rightarrow \theta_3 = \frac{1}{2} Cn [\alpha\lambda + \beta\mu + \sqrt{(\alpha\lambda - \beta\mu)^2 + 4\lambda\mu}]$

(θ_4 — отрицательная величина и физического значения не имеет).

Легко видеть, что результат Неэля (17) получается из (38) при условии $\alpha_1 = \alpha_2$ и $\gamma_1 = \gamma_2$. θ_1 и θ_2 являются температурами, ниже которых начинается антиферромагнитное упорядочение соответственно в подрешетках B и A. θ_3 — обычная температура ферромагнитного упорядочения спинов. В зависимости

от величины отношения λ/μ и коэффициентов молекулярного поля наивысшей может оказаться любая из трех точек Кюри. Следовательно, в одном и том же материале при изменении температуры могут происходить различные превращения от одного типа упорядочения к другому.

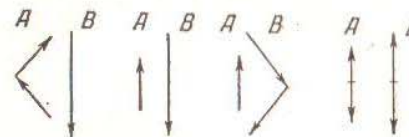


Рис. 18. Возможные виды равновесных распределений намагниченностей подрешеток в ферритах [79]

В последнее время некоторые уточнения в теории антиферромагнитного упорядочения в ферритах сделаны в работе [80].

Теория Неэля, уточненная Яфетом и Киттелем, достаточно хорошо объясняет магнитные свойства ферритов. Выше было отмечено качественно правильное описание температурного хода величины обратной восприимчивости в парамагнитной области. В настоящее время показано, что теоретические оценки величин атомных магнитных моментов различных ферритов также хорошо согласуются с результатами опыта [23, 25, 81]. Опытным путем доказано также и наличие у некоторых ферритов при определенном размещении катионов по узлам подрешеток A и B температуры компенсации на кривой зависимости намагниченности от температуры [82, 83]. Наличие точки компенсации, по теории Яфета и Киттеля, безусловно можно предполагать у ферритов, имеющих структуру граната, поскольку в этом случае кристалл в магнитном отношении можно представить себе как совокупность трех неэквивалентных магнитных подрешеток, парциальные намагниченности которых легко могут образовывать замкнутую треугольную конфигурацию. Действительно, экспериментальные исследования [45] показывают, что на кривых температурной зависимости намагниченности всех ферритов-гранатов, за исключением ферритов-гранатов иттрия, лютеция, самария и европия, обнаруживаются точки компенсации. Исходная гипотеза Неэля и Яфета и Киттеля о наличии в феррите неэквивалентных магнитных подрешеток получила экспериментальное подтверждение в исследованиях по дифракции нейтронов в Fe_3O_4 [84, 85], NiFe_2O_4 [86], MgFe_2O_4 [87], $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [88], CoFe_2O_4 [89], $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [90], LaFeO_3 [91].

Хотя теория Неэля в своем основном варианте была разработана для ферритов, обладающих структурой шпинели,

она, однако, применима при некоторых обобщениях и к ферритам с другими кристаллическими структурами. Так, например, к объяснению магнитных свойств ферритов со структурой граната ее применили сам Неэль и его сотрудники [92, 93]. Свойства ферритов со структурой магнетоплumbита теоретически рассматривались в работе [57]. Интересное обобщение теории Неэля на случай сложных ферритов сделал Ниссен [94].

Теория Неэля носит квазиклассический характер, так как, хотя в ней и учитывается тот факт, что причиной магнетизма ферритов является квантово-механическое обменное взаимодействие, математический аппарат квантовой механики при расчетах не используется.

г) Первоначальная квантовая теория

Последовательное квантово-механическое рассмотрение магнитных свойств ферритов с учетом их специфических особенностей началось сравнительно недавно. Однако, прежде чем переходить к изложению результатов этих исследований, нужно отметить, что, кроме наличия антиферромагнитной связи между спинами ионов, ферриты сильно отличаются от обычных ферромагнетиков также и по характеру обменного взаимодействия между магнитоактивными ионами. Действительно, в ферромагнитных металлах и сплавах связь между атомами с нескомпенсированными магнитными моментами носит прямой характер, поскольку эти атомы являются непосредственными ближайшими соседями в кристаллической решетке. В ферритах же, как это легко видеть из структуры их кристаллических решеток (см. гл. I), такой прямой связи между спинами магнитоактивных ионов не существует, так как указанные ионы не являются ближайшими соседями, а разделены между собой диамагнитными ионами кислорода. Естественнo предположить, что в этом случае в обменном взаимодействии существенную роль играют промежуточные ионы кислорода. Подобный механизм обменного взаимодействия был впервые рассмотрен Крамерсом [95] в 1934 г. и был назван им косвенным обменом.

Крамерс указал, что необходимым условием косвенного обменного взаимодействия является наличие возбужденных (парамагнитных) состояний промежуточных ионов O^{2-} , ибо в основном ($2p^6$) состоянии они не имеют собственного магнитного момента. Пусть два иона металла Me^{2+} , имеющие каждый нескомпенсированный магнитный момент, взаимодействуют между собой при участии в этом взаимодействии иона O^{2-} . Можно рассмотреть следующую упрощенную схему этого взаимодействия. В основном состоянии у ионов Me^{2+}

имеется по одному электрону в d -состоянии, а у иона O^{2-} — два электрона в p -состоянии с гантелевидным распределением электронной плотности. Благодаря значительному расстоянию между ионами Me^{2+} взаимодействие их электронов невелико. Однако вследствие взаимного перекрытия гантелевидного облака p -электронов иона O^{2-} с электронными облаками d -электронов ионов Me^{2+} может возникнуть возбужденное состояние, в котором один из p -электронов кислородного иона перейдет в s - или d' -состояние одного из ионов Me^{2+} . Необходимо предположить, что этот электрон в новом энергетическом состоянии связан сильным, зависящим от спина взаимодействием с уже имеющимся у иона Me^{2+} d -электроном. Оставшийся у иона кислорода второй p -электрон способен в этом случае к осуществлению обменной связи с другим ионом Me^{2+} . В результате такого процесса устанавливается сильная отрицательная связь между ионами Me^{2+} . Процесс косвенного обмена можно изобразить в принципе следующей схемой (рис. 19).

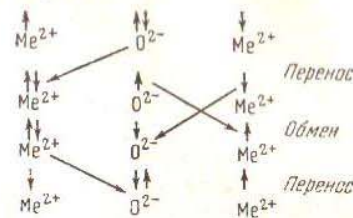


Рис. 19. Схематическое изображение процесса косвенного обменного взаимодействия

Оставшийся у иона кислорода второй p -электрон способен в этом случае к осуществлению обменной связи с другим ионом Me^{2+} . В результате такого процесса устанавливается сильная отрицательная связь между ионами Me^{2+} . Процесс косвенного обмена можно изобразить в принципе следующей схемой (рис. 19).

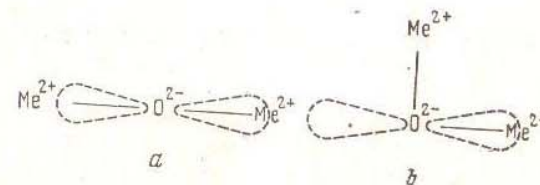


Рис. 20. Схематическое изображение распределения электронной плотности при различных конфигурациях тройки ионов $Me^{2+}-O^{2-}-Me^{2+}$, участвующих в косвенном обмене

Эксперименты по нейтронной дифракции на антиферромагнитном MnO [96] показали, что величина косвенного обменного взаимодействия существенно зависит от взаимного расположения ионов металла и кислорода: если ионы расположены на одной прямой (рис. 20, а), то взаимодействие по величине является наибольшим, если же ионы Me^{2+} расположены в прямоугольной конфигурации (рис. 20, б), то взаимодействие является наименьшим, хотя в этом случае ионы Me^{2+} расположены ближе друг к другу.

Андерсон [97] дал математическое подтверждение этого факта путем последовательного квантово-механического расчета по модели Крамерса. Физически легко понять, что, благодаря гантелевидной форме распределения электронной плотности p -электронов иона O^{2-} (показана пунктиром на рис. 6), перекрытие ее с электронными облаками d -электронов ионов Me^{2+} будет больше в случае прямолинейной конфигурации ионов, нежели в случае прямоугольной конфигурации. Наблюдающееся слабое взаимодействие между ионами Me^{2+} во втором случае объясняется эффектом «гибридизации» волновых функций $2s$ - и $2p$ -состояний или возбуждением $2p$ -электрона на $3d$ -уровень.

Таким образом, теория показывает, что в ферритах основную роль играют не взаимодействия катиона с ближайшими соседними катионами, а взаимодействие иона Me^{2+} с магнитоактивными ионами из второй координационной сферы. С. В. Вонсовский и Ю. М. Сеидов [98] показали, что квантово-механическое выражение обменной энергии в векторной форме, предложенной Дираком,

$$E_{обм} = -\frac{1}{2} \sum_{(i,k)} I_{ik} (\mathbf{S}_i \mathbf{S}_k) \quad (39)$$

остается справедливым и для случая косвенного обменного взаимодействия, если под I_{ik} понимать интеграл косвенного обмена, сложным образом выражающийся через обычный обменный интеграл и интегралы переноса, а под $\mathbf{S}_i$ и $\mathbf{S}_k$ — спиновые векторы пары взаимодействующих металлических ионов (см. также [99]).

Первой попыткой квантово-механической обработки неэлементарной модели феррита является работа Каплана [100], в которой методом спиновых волн с применением уравнений движения спина в каждой из подрешеток в полуклассическом приближении была получена следующая формула температурной зависимости самопроизвольной намагниченности феррита со структурой шпинели:

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 - \frac{0,0587}{|\mathbf{S}_A + 2\mathbf{S}_B|} \left[\frac{kT |\mathbf{S}_A + 2\mathbf{S}_B|}{\left(\frac{11}{2} \right) I_{AB} \mathbf{S}_A \mathbf{S}_B + I_{AA} \mathbf{S}_A^2 + I_{BB} \mathbf{S}_B^2} \right]^{3/2} \right\} \quad (40)$$

Здесь $\mathbf{S}_A$ и $\mathbf{S}_B$ — средние значения спинового момента ионов соответственно в подрешетках А и В, I_{AA} , I_{BB} и I_{AB} — интегралы обмена между ионами, I_0 — намагниченность насыщения. Таким образом, по Каплану, ход намагниченности ферритов

вблизи $T = 0^\circ \text{K}$ аналогичен ходу намагниченности обычных ферромагнетиков.

В 1954 г. К. Б. Власов и Б. Х. Ишмухаметов [101], используя метод энергетического центра тяжести, исследовали зависимость самопроизвольной намагниченности ферритов от температуры и внешнего поля вблизи точки Кюри, а также зависимость парамагнитной восприимчивости от температуры. Полученное ими выражение $1/\chi = 1/\chi(T)$ полностью совпадает с формулой закона Кюри — Неэля (15), однако коэффициенты χ_0 , σ и θ выражаются через соответствующие интегралы обмена и тем самым дается квантово-механическое обоснование теории Неэля.

При разработке квантово-механической теории ферритов возникает значительное затруднение с определением основного энергетического состояния кристалла. Действительно, можно показать, что состояние с двумя антипараллельно намагниченными до насыщения подрешетками не является собственным состоянием квантово-механического оператора энергии системы электронов в феррите. В связи с этим Андерсон [102], пользуясь вариационным методом, определил пределы для энергии основного состояния и получил следующее неравенство:

$$-\frac{1}{2} N I z S^2 > E_0 > -\frac{1}{2} N I z S^2 \left(1 + \frac{1}{zS} \right), \quad (41)$$

где E_0 — энергия основного состояния, $E_1 = -\frac{1}{2} N I z S^2$ — энергия наинизшего состояния, вычисленного по модели двух подрешеток Неэля, N — число атомов в решетке, z — число ближайших соседей данного атома, S — спиновое квантовое число, I — интеграл обмена. Из (41) видно, что ошибка в определении энергии основного состояния по модели Неэля не превышает нескольких процентов. Ясно поэтому, что модель Неэля достаточно хорошо отражает действительное положение дел в ферритах, что, как было указано выше, подтверждается и экспериментально.

В 1954 г. С. В. Вонсовский и Ю. М. Сеидов [103], используя разработанный Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым [104, 105] последовательный метод многоэлектронной трактовки поведения электронов в твердом теле, рассчитали зависимость самопроизвольной намагниченности феррита от температуры в области низких температур. Они исходили при этом из модели двух подрешеток и предполагали, что подрешетки эквивалентны, но магнитные моменты узлов подрешеток различны. Зависимость, полученная ими, имеет вид

$$I(T) = I_0 (1 - \gamma_1 - \gamma_2 T^2), \quad (42)$$

где постоянные $\gamma_1 \sim 10^{-2}$, $\gamma_2 \sim 10^{-4} - 10^{-6}$.

Тем же квантово-механическим методом, что и в изложенной выше работе, предварительно применив его к случаю ферромагнетизма металлов и сплавов [106], задачу о температурной зависимости самопроизвольной намагниченности феррита вблизи $T=0^\circ\text{K}$ решали Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов и Шиклош [107, 108]. Однако они, в отличие от С. В. Вонсовского и Ю. М. Сеидова, предполагали, что подрешетки неэквивалентны, а магнитные моменты узлов обеих подрешеток одинаковы (на каждый узел приходится по одному нескомпенсированному спину). Формула, полученная ими, имеет вид

$$I(T) = I_0 \left\{ 1 - \frac{1,306}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_2} \right)^{3/2} + \frac{0,4431}{2\pi^2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_1} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \right\}, \quad (43)$$

где ε_0 , ε_1 и ε_2 — некоторые функции обменных интегралов. При $T=0^\circ\text{K}$ $\varepsilon_0 \gg kT$ и третий член в фигурной скобке мал по сравнению со вторым, что практически приводит к закону «трех вторых»:

$$I(T) = I_0 (1 - \alpha T^{3/2}), \quad (44)$$

где $\alpha \sim 10^{-4} \div 10^{-6}$.

д) Современная квантовая теория

Обобщенное решение задачи о зависимости намагниченности феррита от температуры и поля в области низких температур дано С. В. Тябликовым [109, 110]. Им рассматривается изотропный феррит, содержащий магнитные ионы двух сортов, имеющие различные спиновые магнитные моменты S_1 и S_2 и расположенные в узлах двух неэквивалентных подрешеток, которые нумеруются соответственно индексами f и g . Гамильтониан системы электронов такого феррита, учитывающий только обменное электростатическое взаимодействие и энергию электронов во внешнем магнитном поле H , имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{(f_1, f_2)} I(f_1 - f_2) (\hat{S}_{f_1} \hat{S}_{f_2}) - \sum_{(f, g)} I(f - g) (\hat{S}_f \hat{S}_g) - \frac{1}{2} \sum_{(g_1, g_2)} I(g_1 - g_2) (\hat{S}_{g_1} \hat{S}_{g_2}) - \mu_B \sum_{(f)} (H \hat{S}_f) - \mu_B \sum_{(g)} (H \hat{S}_g), \quad (45)$$

где μ_B — магнетон Бора, I — соответствующие обменные интегралы, S_f^a , S_g^a — компоненты операторов спинов узлов f и g .

Предполагается, что

$$I(f - g) < 0, \quad I(f_1 - f_2) \geq 0, \quad I(g_1 - g_2) \geq 0. \quad (46)$$

Гамильтониан (45) можно преобразовать от спиновых операторов к операторам вторичного квантования бозевского типа $\hat{b}_f$ и $\hat{b}_f^+$ при помощи соотношений:

$$\hat{S}_f^a = \sigma_f^a \left(1 - \frac{2n_f}{\sigma_f} \right) + A_f^a \varphi(n_f) \hat{b}_f + \hat{A}_f^a \hat{b}_f^+ \varphi(n_f), \quad (47)$$

где

$$n_f = \hat{b}_f^+ \hat{b}_f; \quad \varphi(n_f) = \left(1 - \frac{n_f}{\sigma_f} \right)^{1/2}, \quad (f = f, g), \quad (48)$$

σ_f^a — α -компоненты классического вектора длины $\vec{S}_f$:

$$\begin{aligned} A_f^x &= \frac{1}{\sqrt{\sigma_f}} \left(-e^{i\varphi_f} \frac{\sigma_f + \sigma_f^z}{2} + e^{-i\varphi_f} \frac{\sigma_f - \sigma_f^z}{2} \right); \\ A_f^y &= \frac{i}{\sqrt{\sigma_f}} \left(e^{i\varphi_f} \frac{\sigma_f + \sigma_f^z}{2} + e^{-i\varphi_f} \frac{\sigma_f - \sigma_f^z}{2} \right); \\ A_f^z &= \frac{1}{\sqrt{\sigma_f}} \sqrt{\sigma_f^2 - (\sigma_f^x)^2}; \quad e^{i\varphi_f} = \frac{\sigma_f^x + i\sigma_f^y}{\sqrt{(\sigma_f^x)^2 + (\sigma_f^y)^2}}. \end{aligned} \quad (49)$$

После преобразования $\hat{H}$ принимает вид

$$\hat{H} = E_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4, \quad (50)$$

где

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{(f_1, f_2)} I(f_1 - f_2) (\sigma_{f_1} \sigma_{f_2}) - \mu_B \sum_{(f)} (H \sigma_f) \quad (51)$$

есть энергия основного состояния системы, а $\hat{H}_1$, $\hat{H}_2$ и т. д. содержат в себе члены первой, второй и т. д. степени относительно операторов $\hat{b}_f$ и $\hat{b}_f^+$. В выражении (51) векторы $\vec{\sigma}_f$ определены только по величине, но не по направлению. Ориентация этих векторов определяется из условия минимума E_0

$$-\sum_{(f_1, f_2)} I(f_1 - f_2) \sigma_{f_1}^a - \mu_B H^a = \lambda(f_1) \sigma_{f_1}^a, \quad (52)$$

где $\lambda(f_1)$ — неопределенные множители Лагранжа.

Вводя обозначения

$$\sigma_f^a = \sigma_1^a, \quad \sigma_g^a = \sigma_2^a, \quad I_1 = \mu_B N_1 \sigma_1, \quad I_2 = \mu_B N_2 \sigma_2, \quad (53)$$

где N_1 и N_2 — числа узлов в каждой из подрешеток феррита, а также обозначая

$$I_{11} = \sum_{(f_2)} I(f_1 - f_2) e^{i(f_1 - f_2)k}; \quad I_{12} = \sum_{(g)} I(f - g) e^{i(f - g)k};$$

$$\bar{I}_{11} = I_{11}|_{k=0}; \quad \bar{I}_{12} = I_{12}|_{k=0}; \dots, \quad (54)$$

можно записать (52) следующим образом:

$$-(\bar{I}_{11} + \lambda_1) \sigma_1^a - \bar{I}_{12} \sigma_2^a = \mu_B H^a;$$

$$-\bar{I}_{21} \sigma_1^a - (\bar{I}_{22} + \lambda_2) \sigma_2^a = \mu_B H^a. \quad (55)$$

Поскольку с самого начала рассматривается случай изотропного кристалла, то можно положить, что поле H параллельно оси. Тогда возможны следующие решения системы уравнений (55), дающие минимум энергии (51):

1) Случай слабых полей:

$$H \leq H_1 \quad \left(H_1 = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}} \frac{I_1 - I_2}{\sqrt{N_1 N_2}} \right), \quad \sigma_1^x = \sigma_2^x = 0;$$

$$\sigma_1^y = \sigma_2^y = 0, \quad \sigma_1^z = \sigma_1, \quad \sigma_2^z = -\sigma_2, \quad \lambda_1 = -\bar{I}_{11} + \bar{I}_{12} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{\mu_B H}{\sigma_1};$$

$$\lambda_2 = -\bar{I}_{22} + \bar{I}_{21} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\mu_B H}{\sigma_2};$$

$$E_0 = -\frac{1}{2} N_1 \bar{I}_{11} \sigma_1^2 - \frac{1}{2} N_2 \bar{I}_{22} \sigma_2^2 - \sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}} N_1 N_2 \sigma_1 \sigma_2 - (M_1 - M_2) H.$$

2) Случай промежуточных полей:

$$H_1 \leq H \leq H_2 \quad \left(H_2 = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}} \frac{I_1 + I_2}{\sqrt{N_1 N_2}} \right),$$

$$\lambda_1 = -\bar{I}_{11} + \bar{I}_{21}; \quad \lambda_2 = -\bar{I}_{22} + \bar{I}_{12};$$

$$E_0 = -\frac{1}{2} N_1 \bar{I}_{11} \sigma_1^2 - \frac{1}{2} N_2 \bar{I}_{22} \sigma_2^2 - \frac{1}{2\mu_B} \sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}} \frac{I_1^2 + I_2^2}{\sqrt{N_1 N_2}} -$$

$$- \sqrt{N_1 N_2} \frac{\mu_B^2 H^2}{\sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}}}. \quad (57)$$

3) Случай сильных полей:

$$H \geq H_2, \quad \sigma_1^z = \sigma_1, \quad \sigma_2^z = \sigma_2, \quad \sigma_1^x = \sigma_2^x = \sigma_1^y = \sigma_2^y = 0;$$

$$\lambda_1 = -\bar{I}_{11} - \bar{I}_{12} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{\mu_B H}{\sigma_1}; \quad \lambda_2 = -\bar{I}_{22} - \bar{I}_{21} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\mu_B H}{\sigma_2};$$

$$E_0 = -\frac{1}{2} N_1 \bar{I}_{11} \sigma_1^2 - \frac{1}{2} N_2 \bar{I}_{22} \sigma_2^2 + \sqrt{N_1 N_2 \bar{I}_{12} \bar{I}_{21}} \sigma_1 \sigma_2 - (I_1 + I_2) H. \quad (58)$$

Легко видеть, что в слабых полях парциальные намагниченности подрешеток направлены одна параллельно, а другая антипараллельно полю, в промежуточных полях обе намагниченности составляют с направлением поля некоторый угол и, наконец, в сильных полях намагниченности подрешеток обе ориентированы вдоль поля. Следует, однако, отметить, что случаи промежуточных и сильных полей для ферритов практически недостижимы, так как величина $\frac{1}{\mu_B} \sqrt{\bar{I}_{12} \bar{I}_{21}}$ весьма велика.

Чтобы определить температурный ход намагниченности вблизи абсолютного нуля, необходимо рассчитать спектр энергии слабо-возбужденных состояний. При выборе векторов σ_l , определяемом условием (52), часть $\hat{H}_1$ гамильтониана (50) обращается в нуль. Оператор $\hat{H}_2$, если предположить, что число элементарных возбуждений мало и считать $\varphi(n_l) \approx 1$, преобразуется к виду

$$\hat{H}_2 = - \sum_{(l)} 2\lambda(l) \hat{b}_l^+ \hat{b}_l + \frac{1}{2} \sum_{(l_1, l_2)} R^*(l_1, l_2) \hat{b}_{l_1} \hat{b}_{l_2} +$$

$$+ \sum_{(l_1, l_2)} S(l_1, l_2) \hat{b}_{l_1}^+ \hat{b}_{l_2} + \frac{1}{2} \sum_{(l_1, l_2)} R(l_1, l_2) \hat{b}_{l_1}^+ \hat{b}_{l_2}^+, \quad (59)$$

где

$$R(l_1, l_2) = -I(l_1 - l_2) (\mathbf{A}_{l_1}, \mathbf{A}_{l_2}); \quad S(l_1, l_2) = -I(l_1 - l_2) \cdot (\mathbf{A}_{l_1}^+, \mathbf{A}_{l_2}). \quad (60)$$

Члены $\hat{H}_3$ и $\hat{H}_4$ являются членами более высокого порядка малости, и ими можно пренебречь.

Гамильтониан $\hat{H} = E_0 + \hat{H}_2$ приводится к диагональному виду

$$\hat{H} = E_0 + \Delta E_0 + \sum_{(k)} E_k \hat{\xi}_k^+ \hat{\xi}_k, \quad (61)$$

при помощи канонического преобразования [104]

$$\hat{b}_l = \sum_{(k)} \{U_k(l) \hat{\xi}_k + V_k^*(l) \hat{\xi}_k^+\}; \quad \hat{b}_l^+ = \sum_{(k)} \{U_k^*(l) \hat{\xi}_k^+ + V_k(l) \hat{\xi}_k\}, \quad (62)$$

где $\hat{\xi}_k^+$ и $\hat{\xi}_k$ также являются Бозе-операторами, а функции $U_k(l)$ и $V_k(l)$ определяются из системы четырех линейных однородных уравнений

$$E_k U_k(l_1) = \lambda(l_1) U_k(l_1) + \sum_{(l_2)} S(l_1, l_2) U_k(l_2) + \sum_{(l_2)} R(l_1, l_2) V_k(l_2); \quad (63)$$

$$-E_k V_k(l_1) = \lambda(l_1) V_k(l_1) + \sum_{(l_2)} S^*(l_1, l_2) V_k(l_2) + \sum_{(l_2)} R^*(l_1, l_2) U_k(l_2),$$

$$(l = f, g)$$

и условий ортогональности и нормировки

$$\sum_{(l)} \{U_k^*(l) U_{k'}(l) - V_k^*(l) V_{k'}(l)\} = \delta(k - k'); \quad (64)$$

$$\sum_{(l)} \{U_k(l) V_{k'}(l) - U_{k'}(l) V_k(l)\} = 0.$$

* Собственные значения энергии E_k находятся из условия разрешимости системы (63), т. е. из условия равенства нулю ее детерминанта. Если ограничиться случаем слабых полей, то, используя (49), (56) и (60), можно получить для коэффициентов S и R такие выражения:

$$S(f_1, f_2) = -2\sigma_1 I(f_1 - f_2); \quad S(g_1, g_2) = -2\sigma_2 I(g_1 - g_2);$$

$$R(f_1, g) = -2\sqrt{\sigma_1 \sigma_2} I(f - g); \quad S(f, g) = R(f_1, f_2) =$$

$$= R(g_1, g_2) = 0. \quad (65)$$

Тогда из системы (63) получаются следующие значения энергии элементарных возбуждений:

$$E_k^{1,2} = \pm (A_1 - A_2) + \sqrt{(A_1 + A_2)^2 - 4\sigma_1 \sigma_2 I_{12} I_{21}}, \quad (66)$$

где

$$A_1 = -\sigma_1 (\lambda_1 + I_{11}) = \sigma_1 (\bar{I}_{11} - I_{11}) - \bar{I}_{12} \sigma_2 + \mu_B H;$$

$$A_2 = -\sigma_2 (\lambda_2 + I_{22}) = \sigma_2 (\bar{I}_{22} - I_{22}) - \bar{I}_{21} \sigma_1 - \mu_B H. \quad (67)$$

(Значения энергии $E_k^{3,4}$ со знаком минус перед корнем являются отрицательными и не имеют физического смысла.) $E_k^{1,2}$ вблизи абсо-

лютного нуля можно разложить по малым значениям волнового числа k и, ограничиваясь с достаточной степенью точности членами второго порядка по k , получить

$$E_k^{(1)} \cong 2\mu_B H + \alpha' k^2; \quad E_k^{(2)} \cong 2\mu_B (H_1 - H) + \alpha'' k^2; \quad (H \leq H_1), \quad (68)$$

где

$$\alpha' = \frac{H_2 + H_1}{H_1} (\alpha_{11} \sigma_1 - \alpha_{12} \sigma_2) + \frac{H_2 - H_1}{H_1} (\alpha_{22} \sigma_2 - \alpha_{21} \sigma_1);$$

$$\alpha'' = \frac{H_2 - H_1}{H_1} (\alpha_{11} \sigma_1 - \alpha_{21} \sigma_2) + \frac{H_2 + H_1}{H_1} (\alpha_{22} \sigma_2 - \alpha_{12} \sigma_1). \quad (69)$$

$$\alpha_{ik} = \bar{I}_{ik} - I_{ik}; \quad (i, k = 1, 2)$$

Обычным статистико-термодинамическим путем выводится следующая формула температурной зависимости намагниченности, приходящейся на единицу объема:

$$\frac{I}{V} = \frac{I_1 - I_2}{V} - 2\mu_B \vartheta^{3/2} \left\{ \frac{Z_{3/2}(\beta')}{(4\pi\alpha')^{3/2}} - \frac{Z_{3/2}(\beta'')}{(4\pi\alpha'')^{3/2}} \right\}, \quad (70)$$

где

$$\beta' = \frac{2\mu_B H}{\vartheta}; \quad \beta'' = \frac{2\mu_B (H_1 - H)}{\vartheta}; \quad Z_{3/2}(\beta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n\beta}}{n^{3/2}}; \quad \vartheta = kT. \quad (71)$$

При $H=0$, ввиду того, что $2\mu_B H_1/\vartheta$ большая величина и третий член в (70) стремится к нулю, выражение (70) переходит в формулу температурной зависимости самопроизвольной намагниченности вблизи $T=0^\circ \text{K}$ вида

$$I(T) \cong I_0 (1 - AT^{5/2}), \quad (72)$$

где $A \sim 10^{-5} \div 10^{-7}$. Таким образом, результаты работы [109] подтверждают выводы работы [107].

Экспериментальные исследования температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов шпинелей при низких температурах были проведены Потене [25], А. П. Комаром и сотрудниками [111] и Каувелом [112]. Потене исследовал намагниченность ферритов Ni, Co, Fe и Mn в области температур от 20,4 до 77° K и показал, что для ферритов Ni, Co и Fe справедлив закон $I(T) = I_0 (1 - \alpha T^2)$, полученный в работе [103], а для феррита Mn справедлива формула «закона трех вторых», полученная в [107—109]. А. П. Комар и др. исследовали намагниченность никель-цинкового феррита состава $0,6\text{NiO} \cdot 0,4\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области температур от точки

Кюри до $1,3^\circ \text{K}$. Их кривая $I=I(T)$ в районе $T=0^\circ \text{K}$ близка к кривой «закона трех вторых». Наконец, Каувел показал, что зависимость самопроизвольной намагниченности и удельной теплоемкости магнетита в области температур жидкого гелия выражается «законом трех вторых».

Совсем недавно К. П. Белов и С. А. Никитин [271] провели тщательные измерения температурной зависимости самопроизвольной намагниченности монокристалла феррита марганца в широком интервале температур от $4,2$ до 319°K . Они пришли к заключению, что экспериментальные точки во всем исследованном температурном интервале хорошо укладываются на теоретическую кривую «закона трех вторых». Таким образом, эксперимент довольно хорошо подтверждает выводы теории.

Из приведенного выше обзора работ по теории магнетизма ферритов видно, что в настоящее время в достаточной мере исследован только вопрос о температурной зависимости самопроизвольной намагниченности и о зависимости намагниченности от температуры и поля вблизи абсолютного нуля и вблизи точки Кюри ферритов со структурой шпинели. Объяснен также температурный ход парамагнитной восприимчивости (закон Кюри — Неэля). Однако до сих пор нет еще удовлетворительного теоретического исследования особенностей поведения намагниченности таких интересных веществ, как ферриты-гранаты, не развита еще теория магнитной анизотропии ферритов (особенно таких, как ферроокспланы), не исследован вопрос о доменной структуре ферритов и связи между их магнитными и электрическими (полупроводниковыми) свойствами. Правда, в последние годы были предприняты попытки теоретического исследования магнитных свойств анизотропных кристаллов ферритов. Так, в работе Е. Н. Яковлева [113] методом спиновых волн произведен расчет намагниченности одноосного двухподрешеточного феррита при низких температурах. Иосида и Ташики [114, 272], а также Слончевский [115] сделали попытку исследовать вопрос об источниках энергии магнитной анизотропии ферритов Ni , Co , Fe , Mn и магнетита, в котором часть ионов Fe замещена ионами Co . По их мнению, источниками энергии анизотропии ферритов являются магнитное диполь-дипольное взаимодействие спинов, анизотропное взаимодействие спинов с кристаллическим электрическим полем и анизотропное обменное взаимодействие электронов. Вклад в энергию магнитной анизотропии от каждого из указанных источников у разных ферритов различен и поэтому результаты теоретических расчетов необходимо контролировать при помощи экспериментальных данных по анизотропии того или другого феррита. При помощи указан-

ной методики попытка теоретической оценки энергии магнитокристаллической анизотропии иттриевого граната предпринята в работе [116].

В последнее время начала успешно развиваться феноменологическая теория ферро- и антиферромагнетизма, основанная на применении методов теории групп для вычисления термодинамических функций магнетиков вблизи точек фазовых переходов 2-го рода [117—120]. Эта теория является весьма плодотворной и перспективной, однако к исследованию магнитных свойств ферритов она пока еще не применена.

Наконец, в 1959 г. появилась работа А. А. Гусева [121], в которой на основе метода Боголюбова — Тябликова дается квантово-механическое обоснование квазиклассической трактовки ферритов по модели двух магнитных подрешеток. Не учитывая анизотропных взаимодействий, автор определил возможные равновесные конфигурации магнитных моментов подрешеток, а также зависимость намагниченности от температуры и поля. Вычислены также магнитная восприимчивость и значения критических полей для перехода между возможными магнитными состояниями феррита. Все характерные величины выражаются при этом через атомные константы вещества.

Глава III

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ

При исследовании физических свойств ферриты применяются либо в виде монокристаллов, либо в виде поликристаллических образцов, получаемых путем спекания после прессовки из порошков окислов металлов. В последнем случае физические свойства ферритов, которые являются сложными химическими соединениями, исключительно сильно зависят от целого ряда технологических факторов, в частности от чистоты исходных материалов, температуры спекания и последующей термообработки. Анализ влияния этих факторов на структуру и свойства ферритов выходит за рамки настоящего обзора; ему посвящено в литературе большое количество работ [122—147]. Однако этот вопрос все-таки далеко еще не решен, и поэтому при рассмотрении тех или иных физических свойств ферритов всегда следует учитывать конкретную структуру исследуемых образцов.

а) Тепловые свойства

При тепловом воздействии ферриты испытывают магнитные, электрические и кристаллические превращения, которые сопровождаются в точках превращения эндотермическими

эффектами, а именно: либо аномальным ростом молярной теплоемкости C_p , либо изотермической абсорбцией теплоты. Классической иллюстрацией этого положения является магнитное превращение в магнетите (Fe_3O_4), открытое Вейссом и Форрером [74] в 1929 г., которое состоит в том, что в области

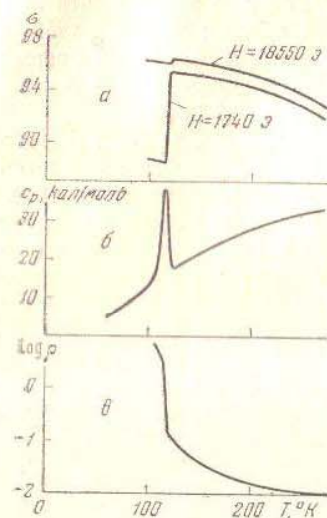


Рис. 21 Аномальный ход намагниченности σ (а), молярной теплоемкости C_p (б) и удельного электросопротивления ρ (в) магнетита при низких температурах

Fe^{3+} упорядочены по октаэдрическим междоузлиям, следовательно, обмен электронами между ионами затруднен, что проявляется в виде большого электросопротивления ρ и высокой энергии активации ϵ . Выше точки превращения упорядоченность ионов нарушается, что ведет к росту электронного обмена между ионами и, следовательно, к падению ρ и ϵ . Поскольку во время перехода через точку превращения при нагревании упорядоченность ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим междоузлиям нарушается, то, следовательно, часть ионов Fe^{2+} переходит в тетраэдрические междоузлия, т. е. магнетит частично приобретает структуру нормальной шпинели, а это приводит к росту молярной намагниченности феррита, что подтверждается опытами Вейсса и Форрера.

Кроме того, указанный переход ионов в магнетите, как показали высокочастотные [152], рентгенографические [153—

118°K намагниченность магнетита резко возрастает при нагревании, как это показано на рис. 21, а. Наличие эндотермического эффекта в точке магнитного превращения у магнетита было установлено Миллером [148]. Автор показал, что при нагревании магнетита от 60,5 до 299,7°K молярная теплоемкость C_p , монотонно увеличивающаяся от 5,495 до 34,39 кал/моль·град, имеет в области 114,7°K резкий максимум 36,27 кал/моль·град шириной по оси температур в 10° (рис. 21, б). Впоследствии Окамура [149] установил, что в области указанного превращения удельное электросопротивление ρ магнетита при переходе от низких к высоким температурам резко падает (рис. 21, в).

Наблюдаемое превращение в магнетите получило следующее объяснение [150, 151]. Ниже точки превращения ионы Fe^{2+} и

[156] и нейтронографические [157] исследования, сопровождаются изменением кристаллической структуры: решетка магнетита из орторомбической превращается в кубическую.

Все эти превращения в магнетите, естественно, требуют доплатительной затраты энергии, т. е. наблюдается эндотермический эффект, выражающийся в резком увеличении C_p .

Низкотемпературные превращения наблюдаются не только у магнетита, но и у некоторых других ферритов. Яфет и Киттель [79], рассмотрев экспериментальные результаты, полученные Неэлем и Броше [158] по обменному взаимодействию в $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, пришли к заключению, что в указанных ферритах при $x > 0,7$ в области низких температур должны наблюдаться точки магнитных превращений. Ниже этих точек в ферритах должно существовать треугольное упорядочение парциальных намагниченностей подрешеток, выше—антиферромагнитное. Действительно, согласно нейтронографическим исследованиям, проведенным Гастингсом и Корлиссом [86, 160], цинковый феррит, антиферромагнитный при комнатной температуре, имеет в области 9°K точку превращения. Веструм и Гримс [159], исследовавшие молярную теплоемкость C_p ферритов $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $x \geq 0,6$, в области от 5 до 350°K, нашли, что максимум C_p , соответствующий магнитному превращению, наблюдается при 9,5°K, причем этот пик C_p увеличивается с ростом x , как это видно из рис. 22.

У титано-магнетита Fe_2TiO_4 имеются две низкотемпературные точки превращения (56,0 и 99,1°K), сопровождающиеся появлением пиков на кривой $C_p = C_p(T)$ [162].

Изучение C_p ферритов ZnFe_2O_4 , CaFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , алюмината и кобальтата железа (FeAl_2O_4 и FeCo_2O_4) и Fe_2TiO_5 в области от 50 до 300°K, проведенное Кингом и Тоддом [161, 162], показало, что в указанной области температур кривые $C_p = C_p(T)$ носят нормальный характер, т. е. происходит монотонное возрастание C_p с температурой, причем, у CaFe_2O_4 в области от 150 до 200°K имеется небольшая аномалия в ходе кривой, которую можно отнести, по-видимому, за счет примесей.

В области высоких температур также наблюдаются точки магнитных и структурных превращений. Бонниксон [163], исследовавший C_p ферритов CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и MgFe_2O_4 в области от 298 до 1850°K, установил, что рост C_p кальциевых ферритов при нагревании происходит почти по линейному закону у первого феррита вплоть до 1510°K, где происходит изотермическая абсорбция теплоты, идущей на расплавление феррита (25,870 кал/моль), у второго—до 1750°С, где также наблюдается изотермическая абсорбция (36,110 кал/моль). Дальнейшее поглощение теплоты происходит линейно вплоть до 1850°K. У MgFe_2O_4 наблюдаются два эндотермических эффекта: один при 665°K, сопровождающийся

появлением пика на кривой $C_p = C_p(T)$ и соответствующий магнитному превращению (точка Кюри); второй — при 1230°K, сопровождающийся изотермической абсорбцией теплоты. Природу

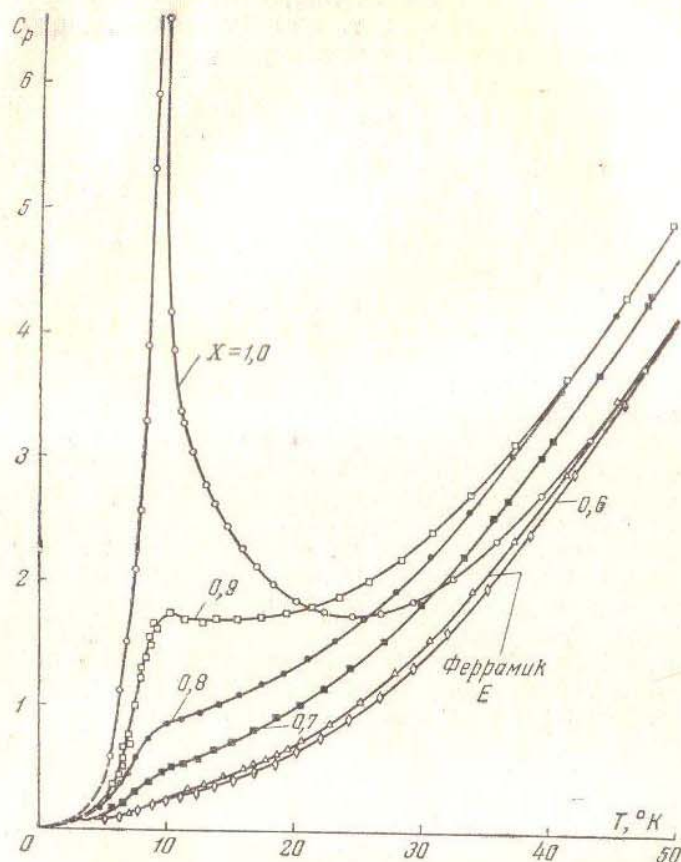


Рис. 22. Зависимость молярной теплоемкости C_p шести ферритов $Ni_{1-x}ZrFe_2O_4$, включая феррамик E, от температуры ниже 50°K

второй точки превращения без соответствующего исследования структуры определить невозможно.

У медного феррита ($CuFe_2O_4$) имеются два пика C_p : один при 390°С, соответствующий переходу от кубической структуры к тетрагональной, второй — при 470°С, относящийся, по-видимому, к магнитному превращению материала (точка Кюри) [164].

Магний-марганцевый феррит ($Mg_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$) имеет пик $C_p = 49,58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ при 150°С (точка Кюри) [165].

У феррита $LiFeO_2$, как установил Кейто [166], наблюдается эндотермический эффект в зависимости от обжига в области от 684 до 713°С, соответствующий структурным превращениям. Как известно из работ ряда авторов [60, 61, 167], $LiFeO_2$ имеет три структурные модификации: две тетрагональные с упорядоченным распределением ионов Li^+ и Fe^{3+} и одну кубическую со статистическим распределением указанных ионов. Установленный эндотермический эффект соответствует переходу от упорядоченного распределения ионов к неупорядоченному.

У $LiFe_5O_8$ имеется два эндотермических эффекта: один при 635°С, другой — в зависимости от обжига в области от 745 до 766° [166]. Если последняя точка соответствует переходу от упорядоченного к неупорядоченному распределению ионов, то первая есть точка Кюри. По данным других авторов, точка Кюри $LiFe_5O_8$ имеет значения от 590 до 635°С [168 — 172].

Теплоемкость ферритов-гранатов измерена пока лишь в области низких температур. Эдмондс и Петерсен [276] изучили C_p феррита-граната иттрия в области температур от 1 до 4°K. Они нашли, что теплоемкость, приходящаяся на единицу объема материала, удовлетворяет соотношению:

$$C_p = C_M + C_L = 68,9T^{3/2} + 29,3T^3 \text{ эрг/}^\circ\text{K} \cdot \text{см}^3,$$

где C_M — вклад, вносимый в C_p спиновыми волнами, а C_L — вклад, вносимый решеткой. Из полученных опытных значений C_p авторы нашли величину характеристической температуры Дебая $\theta = 454^\circ\text{K}$.

Мейер и Гаррис [277] изучили молярную теплоемкость C_p ферритов-гранатов Y, Gd, Er, Ho и Yb в области температур от 1,4 до 20°K. Они установили, что для феррита-граната иттрия в области от 1,4 до 4°K выполняется соотношение

$$C_p = 2,15 \cdot 10^{-3} T^{3/2} + 0,36 \cdot 10^{-3} T^3 \text{ дж/}^\circ\text{K} \cdot \text{моль}$$

и что полученные значения C_p явно меньше значений Эдмондса и Петерсена [276], у которых, по-видимому, образец содержал значительные примеси. У ферритов-гранатов Gd, Er, Ho и Yb значения C_p значительно выше, нежели у феррита-граната Y, однако теплоемкости всех исследованных материалов возрастают с повышением температуры. Влияние магнитного поля H на низкотемпературную теплоемкость было исследовано Канцлером, Улкером и Голтом [278] на феррите-гранате иттрия при $T = 1,45^\circ\text{K}$. При возрастании H от 0 до 18 000 э удельная теплоемкость,

отнонесенная к единице объема материала, линейно уменьшается от 121 до 94 $\text{эрг}/^\circ\text{К} \cdot \text{см}^3$, удовлетворяя при $H = 0$ равенству

$$C_p = 33,6T^{3/2} + 20,57T^3 \text{ эрг}/^\circ\text{К} \cdot \text{см}^3;$$

для температуры Дебая получается значение $\theta = 510^\circ\text{К}$. Полученное последними авторами значение C_p феррита-граната иттрия заметно меньше значений, полученных в предшествующих исследованиях, и, по-видимому, является наиболее точным, благодаря тщательности эксперимента и чистоте изученного материала.

Экспериментальные значения молярных теплоемкостей C_p некоторых ферритов при 298,16°К даны в табл. 4.

Таблица 4

Молярные теплоемкости C_p ферритов при 298,16°К

Феррит	C_p , кал/град·моль	Грамм-моль	Источник
Fe_3O_4	34,39	221,52	[148]
ZnFe_2O_4	32,99	241,08	[161]
CaFe_2O_4	36,72	215,78	[161]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	46,10	271,86	[161]
MgFe_2O_4	34,35	200,02	[161]
CoFe_2O_4	36,53	234,64	[161]
NiFe_2O_4	34,81	234,39	[161]
$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	36,00	238,404	[159]
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	33,68	240,411	[159]
Fe_2TiO_4	34,01	223,60	[162]
Fe_2TiO_5	39,26	239,60	[162]

Наблюдаемые в ферритах магнитные и структурные превращения характеризуются также пиками на кривой зависимости линейного коэффициента теплового расширения α от температуры. По данным Кейто [166], величина α у LiFeO_2 имеет до и после точки перехода значение $1,8 \cdot 10^{-5}$, а в указанной точке обладает явно выраженным максимумом, у LiFe_5O_8 до структурного перехода $\alpha = 1,80 \cdot 10^{-5}$, а после перехода $\alpha = 1,44 \cdot 10^{-5}$. В точке Кюри у LiFe_5O_8 также наблюдается некоторый рост значения α . На наличие пика на кривой $\alpha = \alpha(T)$ в точке Кюри указывают Х. С. Валеев, Н. Г. Дроздов и А. Л. Фрумкин [172], исследовавшие тепловое расширение литий-цинковых ферритов.

Линейный коэффициент теплового расширения ферритов α , как это видно из опытных данных, имеет величину порядка 10^{-5} . В частности, А. И. Августиник и Е. П. Васильев [173]

приводят следующие средние значения α , измеренные в области температур от 20 до 600°С: NiFe_2O_4 — $1,08 \cdot 10^{-5}$; CuFe_2O_4 — $1,28 \cdot 10^{-5}$; ZnFe_2O_4 — $0,96 \cdot 10^{-5}$. Авторы приводят такого же порядка значения α и для ряда никель-цинковых и медно-цинковых ферритов.

Вейль [174] дает для ZnFe_2O_4 среднее значение $\alpha = 0,75 \cdot 10^{-5}$ в области температур от 18 до 200°С и для CoFe_2O_4 и NiFe_2O_4 средние значения α в области температур от 600 до 800°С соответственно $1,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,1 \cdot 10^{-5}$.

Если вопросам теплоемкости и теплового расширения ферритов посвящено уже значительное число работ, то, к сожалению, пока имеется мало данных об их теплопроводности. Практика показывает, что ферриты являются плохими проводниками тепла.

Это видно, например, из неравномерности распределения магнитных и других свойств феррита по сечению образца при закалке. Однако количественных данных о теплопроводности ферритов пока почти нет. Крукенберг [175] дает для магнетита значения коэффициента теплопроводности $k = 0,003 \div 0,006 \text{ кал}/\text{см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$.

Даутетт и Фрейберг, исследовавшие теплопроводность ряда монокристаллов ферритов в области температур от 1,5 до 25°К, нашли, что при отсутствии внешнего магнитного поля H , параллельного направлению теплового потока, марганцевый и кобальт-цинковый ферриты имеют $k = 0,0147 \text{ кал}/\text{см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$ при 4°К, в то время как марганец-цинковый феррит имеет $K = 0,098 \text{ кал}/\text{см} \cdot \text{град} \cdot \text{сек}$.

При наложении поля $H = 10000 \text{ э}$ теплопроводность марганцевого и кобальт-цинкового ферритов возрастает во всей температурной области, в частности для марганцевого феррита $\Delta K/K \approx 0,2$ при 2°К ($\Delta K = K - K_0$, K_0 — значение K при 0°К). В случае марганец-цинкового феррита подобного влияния магнитного поля на теплопроводность не обнаружено [176].

б) Намагниченность насыщения ферритов-шпинелей

Как известно, магнитные свойства металлов и их соединений определяются главным образом спиновыми магнитными моментами неспаренных $3d$ -электронов. Однако орбитальное движение электронов вносит также свой вклад в суммарный магнитный момент ионов в кристаллической решетке. В общем случае магнитный момент иона определяется величиной gS , где g —фактор спектроскопического расщепления (g -фактор), а S —суммарное спиновое квантовое число. Для случая, когда орбитальное движение не учитывается, т. е. $g = 2$, магнитный момент иона равен $2S$.

В табл. 5 даны значения $2S$ для ионов Me^{k+} (k — показатель валентности), наиболее часто встречающихся в ферритах и в их твердых растворах с другими соединениями (алюминаты, хромиты и др.). Значения $2S$ даны в μ_B — магнетонах Бора ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/гс).

Таблица 5

Значения спиновых магнитных моментов ионов

$2S, \mu_B$	0	1	2	3	4	5
Me^{k+}	$Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, La^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}$	Cu^{2+}	Ni^{2+}, V^{3+}	$Co^{2+}, Ni^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}$	Fe^{2+}, Mn^{3+}	Mn^{2+}, Fe^{3+}

Используя эти данные, можно на основе теории Неэля [27] подсчитать молекулярные магнитные моменты насыщения различных ферритов. Классическим примером ферритов является магнетит Fe_3O_4 , или $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Поскольку магнетит имеет структуру обращенной шпинели, то один ион Fe^{3+} молекулы магнетита находится в тетраэдрическом междоузлии А, а другой ион Fe^{3+} , а также ион Fe^{2+} — в октаэдрическом междоузлии В. Неэль утверждает, что отрицательное обменное взаимодействие А — В сильнее, чем отрицательные обменные взаимодействия А — А и В — В, в результате чего магнитные моменты ионов в междоузлиях В будут ориентированы параллельно друг относительно друга, но противоположно магнитным моментам в А, т. е. будет наблюдаться такая картина:

Междоузлие	А	В
Me^{k+}	$\vec{Fe^{3+}}$	$\vec{Fe^{3+}}, \vec{Fe^{2+}}$
$2S, \mu_B$	5	5, 4

В итоге магнитный момент молекулы магнетита будет равен $n = \Sigma 2S = 4 \mu_B$. Это вычисленное теоретически значение n для магнетита находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $n = 4,08 \mu_B$, полученным Вейссом и Форрером [74] задолго до создания Неэлем теории магнитных свойств ферритов.

Аналогичные расчеты можно сделать для феррита со структурой нормальной шпинели, например для $ZnFe_2O_4$. Поскольку в междоузлии А будет располагаться ион Zn^{2+} , для которого $2S = 0$, то взаимодействие А — В будет отсутствовать,

следовательно, слабое отрицательное взаимодействие В — В будет играть решающую роль: оно заставит магнитные моменты обоих ионов Fe^{3+} , расположенных в междоузлиях В, ориентироваться антипараллельно друг относительно друга, т. е. общая картина будет такова:

Междоузлие	А	В
Me^{k+}	Zn^{2+}	$\vec{Fe^{3+}}, \vec{Fe^{3+}}$
$2S, \mu_B$	0	5, 5

В результате для цинкового феррита молекулярный момент $n = \Sigma 2S = 0$, т. е. феррит должен быть немагнитным, что действительно подтверждается на опыте.

Основываясь на теории Неэля, можно подсчитать значение n для других ферритов со структурой шпинели. Полученные экспериментальные значения n находятся в хорошем согласии с вычисленными, как это показано в табл. 6.

Таблица 6

Экспериментальные и теоретические значения молекулярных магнитных моментов некоторых ферритов со структурой шпинели

Феррит	Me^{k+} в подрешетках		$\Sigma 2S, \mu_B$	Экспериментальные значения n, μ_B [21—26, 29, 74, 177—181]
	А	В		
$FeFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	$(4+5) - 5 = 4$	4,03—4,08
$MnFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Mn^{2+} + Fe^{3+}$	$(5+5) - 5 = 5$	4,40—5,00
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Co^{2+} + Fe^{3+}$	$(3+5) - 5 = 3$	3,30—3,94
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Ni^{2+} + Fe^{3+}$	$(2+5) - 5 = 2$	2,22—2,40
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Cu^{2+} + Fe^{3+}$	$(1+5) - 5 = 1$	1,30—1,70
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Mg^{2+} + Fe^{3+}$	$(0+5) - 5 = 0$	0,86—2,20
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Fe^{3+}	$0,5Li^{+} + 1,5Fe^{3+}$	$(0+7,5) - 5 = 2,5$	2,47—2,60
$ZnFe_2O_4$	Zn^{2+}	$Fe^{3+} - Fe^{3+}$	$(5-5) - 0 = 0$	0
$CdFe_2O_4$	Cd^{2+}	$Fe^{3+} - Fe^{3+}$	$(5-5) - 0 = 0$	0

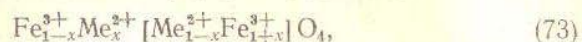
Некоторые расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями n могут быть объяснены следующими причинами:

а) ферриты имеют структуру неполностью обращенной шпинели;

б) g -фактор двухвалентных катионов $g_{Me^{2+}} \neq 2$.

Впервые на возможность первой причины указал Неэль при объяснении увеличения n медного феррита при закалке. Равновесное распределение ионов, соответствующее высокой температуре,

при закалке «замораживается» в феррите, следовательно, часть x ионов Me^{2+} оказывается в междоузлиях А. Соответственно x ионов Fe^{3+} будет задерживаться в междоузлиях В. В результате структура оказывается не полностью обращенной, а магнитный момент молекулы n увеличится, поскольку парциальный момент n_A , соответствующий намагниченности насыщения ионов в междоузлиях А, уменьшится, а парциальный момент n_B возрастет. Таким образом, общая формула феррита будет



а магнитный момент молекул представится формулой

$$n = 10x + 2S_{\text{Me}^{2+}}(1 - 2x). \quad (74)$$

В табл. 7 даны значения n для медного и магниевого ферритов стехиометрического состава при разной термической обработке, полученные Гортером [29].

Таблица 7

Значения молекулярных магнитных моментов ферритов Cu и Mg при различной термообработке

Феррит	Термическая обработка, °С	n, μ_B	Структура, соответствующая n	% нарушения обращенности шпинели
Cu	Отожжен при 360°	1,3	$\text{Fe}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}(\text{Fe}_{1,04}\text{Cu}_{0,96})\text{O}_4$	4
Cu	Закален от 900°	2,3	$\text{Fe}_{0,84}\text{Cu}_{0,16}(\text{Fe}_{1,16}\text{Cu}_{0,84})\text{O}_4$	16
Mg	Отожжен при 700°	1,1	$\text{Fe}_{0,89}\text{Mg}_{0,11}(\text{Fe}_{1,11}\text{Mg}_{0,89})\text{O}_4$	11
Mg	Закален от 1250°	1,4	$\text{Fe}_{0,86}\text{Mg}_{0,14}(\text{Fe}_{1,14}\text{Mg}_{0,86})\text{O}_4$	14

Как видно из приведенных данных, даже при отсутствии закалки имеется нарушение обращенности, особенно это видно на примере магниевого феррита, который при идеально обращенной структуре должен был бы иметь $n = 0$, в то время как даже при медленном охлаждении от 700°С он имеет $n = 1,1\mu_B$. Гортер [177] получил магнийевый феррит, охлажденный медленно от 1450°С с $n = 2,2\mu_B$ и точкой Кюри $\theta_K = 330^\circ\text{C}$. Автор объясняет этот результат исчезновением при высокой температуре спекания дефектов решетки, способствующих диффузии ионов.

Необходимо отметить, что даже при охлаждении слой феррита, лежащий ближе к поверхности, имеет более статистическое распределение ионов, чем слой, залегающий в глубине материала.

Это объясняется тем, что благодаря низкой теплопроводности феррита трудно создать по сечению образца одинаковую степень охлаждения. Нейтронографическое исследование ферритов дало возможность установить степень обращенности многих ферритов.

Бэкон и Робертс [87, 183], Корлисс, Гастингс и Брокман [182] подтвердили факт неполной обращенности MgFe_2O_4 , а Гастингс и Корлисс [184] установили, что MnFe_2O_4 по своей структуре скорее всего близок к нормальной шпинели, поскольку 81% ионов Mn^{2+} находится в междоузлиях А. Натанс, Пиккарт, Гаррисон и Крисман [185] получили на основании нейтронографических исследований твердых растворов $\text{Mg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, где $x = 0,25; 0,50; 0,75$ и $0,90$, закаленных от 1400 и 1000°С, что около 90% ионов Mn^{2+} в указанных растворах находится в междоузлиях А.

Закалка «немагнитных» цинкового и кадмиевого ферритов, как это было экспериментально доказано Брокманом [30], также приводит к «замораживанию» статистического распределения ионов, соответствующего высокой температуре, и, следовательно, к отклонению в данном случае от нормальной структуры и к появлению магнитного момента $n > 0$.

Второй причиной отклонения опытных значений n от вычисленных является то, что g -фактор иона Me^{2+} не равен 2, как, например, для NiFe_2O_4 . Как показали опыты [29], закалка никелевого феррита дает такое же значение $n = 2,3\mu_B$, какое получается и при медленном охлаждении его. Следовательно, отклонение от значения $\Sigma 2S = 2\mu_B$ нельзя отнести за счет нарушения обращенности структуры. Поскольку в данном случае $x = 0$, то магнитный момент n , согласно уравнению (74), будет определяться только магнитным моментом иона Me^{2+} , но поскольку $n \neq 2S_{\text{Me}^{2+}}$, то, следовательно, имеется сильное влияние орбитального момента, а это значит, что $n = gS$, где $g > 2$.

Многочисленные опыты по ферромагнитному резонансу показывают, что эффективный g -фактор никелевого феррита $g_{\text{эфф}} = 2,18 \div 2,26$ [186—188], т. е. предположение о $g_{\text{Me}^{2+}} > 2$ для никелевого феррита полностью подтверждается.

Примешивание к никелевому ферриту цинкового феррита ведет к тому, что ионы Zn^{2+} начинают занимать междоузлия А, вытесняя ионы Fe^{3+} , которые переходят в междоузлия В, вместо выбывших ионов Ni^{2+} . В результате такой замены ионов взаимодействие А—В начнет уменьшаться, следовательно, будет понижаться точка Кюри раствора, в то время как магнитный момент

n начнет расти. Этот рост n будет продолжаться до тех пор, пока взаимодействие А—В не ослабнет настолько, что оно не в состоянии будет подавлять отрицательное взаимодействие В—В. Последнее станет тогда играть определяющую роль и в результате магнитный момент n начнет уменьшаться с дальней-

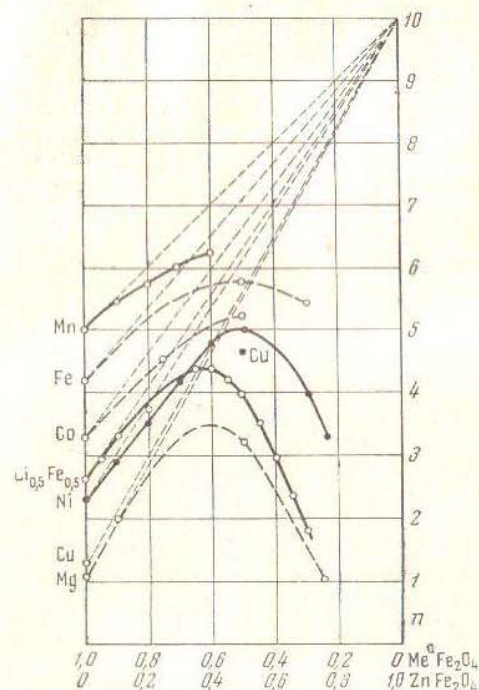


Рис. 23. Магнитные моменты насыщения n (в магнетонах Бора) твердых растворов $\text{MeFe}_2\text{O}_4\text{—ZnFe}_2\text{O}_4$ (по Гортеру) [22]

ферритов максимум значения n сдвигается в сторону меньших концентраций немагнитного феррита, как это было показано на примере температурной зависимости магнитной индукции твердых растворов $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{—CdFe}_2\text{O}_4$ [189].

Температурной зависимости самопроизвольной намагниченности ферритов со структурой шпинели были посвящены работы Потене [21, 24, 25]. На рис. 24 и 25 даны кривые зависимости $\sigma_s/\sigma_0 = f(T/\theta)$, где σ_s — намагниченность насыщения, σ_0 — абсолютная намагниченность насыщения, θ — точка Кюри, для ферритов Ni, Co и Fe. Штриховые линии — экспериментальные дан-

ные, сплошные — вычисленные теоретически по теории Неля [27, 28].

Подобные кривые $\sigma_s/\sigma_0 = f(T/\theta)$ имеют также ферриты Mn, Mg, Cu и Li. Значительный интерес представляют твердые растворы ферритов с алуминатами, хромитами и другими соединениями. Эти

Из приведенных кривых видно, что максимальные значения магнитных моментов имеют растворы с концентрацией цинкового феррита, равной 40—50%. Проведенные пунктиром касательные в начале кривых показывают, как линейно возрастал бы магнитный момент раствора с повышением концентрации цинкового феррита, если бы взаимодействие В—В было положительным. Тогда для чистого цинкового феррита со структурой нормальной шпинели молекулярный магнитный момент был бы равен $n=10\mu_B$.

С повышением температуры твердого раствора магнитного и немагнитного

растворов можно рассматривать как соединения, полученные в результате замещения в феррите ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и другими трехвалентными ионами.

Гийо и Мишель [180, 190] исследовали растворы феррита железа с алуминатом железа $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, где x — параметр, меняющийся от 0 до 0,20. Магнитные моменты данных растворов меняются в зависимости от x линейно и близки к значениям $n=4-3x$.

Джонс и Робертс [181] исследовали систему $\text{MgFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. По их измерениям n растворов при 20°K меняется от $1,1\mu_B$ до $0,3\mu_B$, когда параметр x меняется от 0 до 1,0. Поскольку MgFe_2O_4 имеет структуру, близкую к обращенной шпинели, то авторы предполагают, что немагнитные ионы Al^{3+} размещаются в междоузлиях В, в результате соответствующее количество ионов Mg^{2+} переходит в междоузлия А, вытесняя при этом ионы Fe^{3+} . Следовательно, с увеличением в растворе концентрации алумината структура раствора приближается к структуре нормальной шпинели, а суммарный магнитный момент n уменьшается, поскольку уменьшаются парциальные магнитные моменты ионов в междоузлиях А и В, т. е. n_A и n_B .

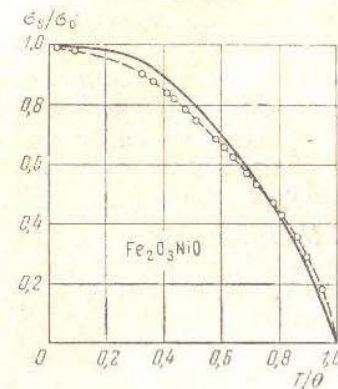


Рис. 24. Кривая $\sigma_s/\sigma_0 = f(T/\theta)$ для $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

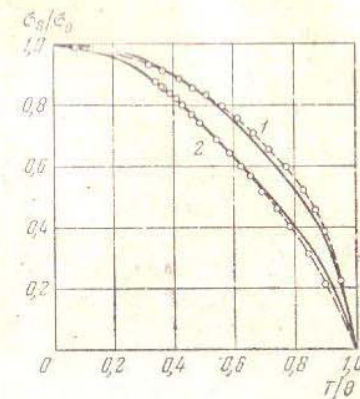


Рис. 25. Кривые $\sigma_s/\sigma_0 = f(T/\theta)$ 1 — для $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; 2 — для $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

растворов можно рассматривать как соединения, полученные в результате замещения в феррите ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} и другими трехвалентными ионами.

Гийо и Мишель [180, 190] исследовали растворы феррита железа с алуминатом железа $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$, где x — параметр, меняющийся от 0 до 0,20. Магнитные моменты данных растворов меняются в зависимости от x линейно и близки к значениям $n=4-3x$.

Джонс и Робертс [181] исследовали систему $\text{MgFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. По их измерениям n растворов при 20°K меняется от $1,1\mu_B$ до $0,3\mu_B$, когда параметр x меняется от 0 до 1,0. Поскольку MgFe_2O_4 имеет структуру, близкую к обращенной шпинели, то авторы предполагают, что немагнитные ионы Al^{3+} размещаются в междоузлиях В, в результате соответствующее количество ионов Mg^{2+} переходит в междоузлия А, вытесняя при этом ионы Fe^{3+} . Следовательно, с увеличением в растворе концентрации алумината структура раствора приближается к структуре нормальной шпинели, а суммарный магнитный момент n уменьшается, поскольку уменьшаются парциальные магнитные моменты ионов в междоузлиях А и В, т. е. n_A и n_B .

Нейтроннографические исследования Бэкона и Робертса [87] подтвердили предположение о расположении ионов Al^{3+} в междоузлиях В. Правда, Бэкон [183] указывает на то, что детальное рассмотрение данных дифракций нейтронов на $MgAl_2O_4$ приводит к заключению, что магниевый алюминат имеет структуру, несколько отличающуюся от структуры нормальной шпинели: имеется небольшой сдвиг в сторону обращенной шпинели, однако точность измерений интенсивностей не позволяет сделать однозначных выводов.

В свете последнего указания Бэкона можно утверждать, что в твердых растворах магниевого феррита и алюмината небольшая доля у ионов у, по-видимому, находится в междоузлиях А. В этом общем случае система будет иметь формулу:

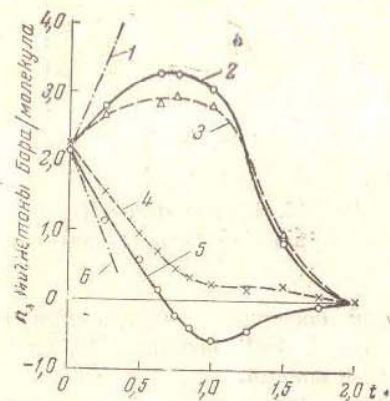
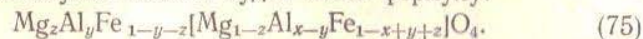


Рис. 26. Зависимость магнитного момента n растворов $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ и $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$ от концентрации в них алюмината и галлата никеля и от термообработки

1 — наклон кривой при размещении Ga^{4+} в позиции А; 2 — $NiO \cdot Fe_{2-x}Ga_xO_4$ (отожженный); 3 — $NiO \cdot Fe_{2-x}Ga_xO_4$ (закаленный); 4 — $NiO \cdot Fe_{2-x}Al_xO_4$ (закаленный); 5 — $NiO \cdot Fe_{2-x}Al_xO_4$ (отожженный); 6 — наклон кривой при размещении Al^{3+} в позиции А

0 до 0,63, причем в этой области $|n_B| > |n_A|$. В точке $x=0,63$ $n=0$, поскольку парциальные магнитные моменты ионов в междоузлиях А и В, т. е. n_A и n_B , равны по величине, но взаимно антипараллельны. При дальнейшем увеличении x начинает доми-

Максвелл, Пикарт и Холл [191—192] и Гортер [29] исследовали намагниченность насыщения системы $NiFe_{2-x}Al_xO_4$. Магнитный момент n растворов, экстраполированный в $0^\circ K$, уменьшается линейно с увеличением x и при значении $x=0,63$ проходит значение $n=0$, а затем начинает расти по абсолютному значению в отрицательной области, достигая максимума при $x=1,0$. При дальнейшем увеличении $x > 1,0$ момент n уменьшается, достигая значения $n=0$ при $x=2,0$, как это показано на рис. 26.

Указанную зависимость n от состава можно объяснить следующим образом. С увеличением концентрации алюмината в растворе ионы располагаются главным образом в междоузлиях В, в результате происходит уменьшение n на участке значений x от

нирование парциальная намагниченность подрешетки А, т. е. $|n_A| > |n_B|$, поэтому знак n меняется. В области $x=1,0$ взаимодействие А—В начинает ослабевать и n уменьшается, достигая при $x=2,0$ значения $n=0$, т. е. материал становится парамагнитным.

Мак-Гайр и Гринвальд [193] исследовали систему $NiFe_{2-x}Cr_xO_4$. Они нашли, что при $0^\circ K$, когда x меняется от 0 до 1,0, магнитный момент растворов n уменьшается от $2,3 \mu_B$ до $0,4 \mu_B$. При значении $x=1,5$ момент $n=0,63 \mu_B$, последнее можно объяснить тем, что при данной концентрации имеется либо неполное насыщение решеток, либо некоторая угловая расстановка спинов. Термагнитное изучение составов в интервале от $77^\circ K$ до точки Кюри θ_K показало, что кривые намагниченности имеют форму кривой типа R по классификации Неэля, за исключением состава с $x=1,0$, для которого кривая имеет форму кривой типа N с температурой компенсации $T_{комп}$, т. е. с температурой, при которой магнитный момент n , меняя знак, проходит через значение $n=0$. Авторы установили, что $T_{комп}$ указанного раствора зависит от термообработки, например, образцы, закаленные в воде от температуры 1700 и $900^\circ K$, имели $T_{комп}$ соответственно 450 и $320^\circ K$.

Дербишир и Яриан [194] исследовали систему $Fe^{2+}Fe_{2-x}^{3+}Cr_x^{3+}O_4$ и установили, что растворы со значениями x от 0 до 0,3 являются обращенными шпинелями, спины ионов, находящихся в междоузлиях В, не все параллельны. Последнее относится особенно к растворам с большим x , например, $x > 0,5$.

Гортер и Шулкес [29, 195] установили, что в системе $Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Cr_xO_4$ при изменении x от 0 до 2,0 магнитный момент n уменьшается от $2,47 \mu_B$ до $0,10 \mu_B$, а точка Кюри θ_K растворов падает от 680 до $80^\circ C$, в то время как температура компенсации $T_{комп}$ уменьшается от $+205^\circ C$ для состава с $x=1,0$ до $-16^\circ C$ для состава с $x=1,50$, а затем $T_{комп}$ повышается и достигает значения $+35^\circ C$ для состава с $x=2,0$.

Наличие $T_{комп}$ можно объяснить тем, что при повышении температуры от $0^\circ K$ парциальные магнитные моменты n_A и n_B уменьшаются по абсолютной величине, причем $|n_B| > |n_A|$ вплоть до $T_{комп}$ при достижении последней $|n_B| = |n_A|$, что дает $n=0$. При дальнейшем росте T начинает доминировать n_A , т. е. выполняется $|n_A| > |n_B|$, следовательно, при $T=T_{комп}$ n меняет знак. Рост момента n по абсолютной величине при температуре выше $T_{комп}$ продолжается до тех пор, пока сильно взаимодействие А—В. Но когда последнее начнет ослабевать, момент n будет уменьшаться и в точке Кюри θ_K станет равным нулю. Изменение n_A , n_B и n в зависимости от температуры схематично представлено на рис. 27.

Мияхара и Ониши [196] исследовали систему $(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuCr}_2\text{O}_4)_x$. Они нашли, что с ростом концентрации медного хромита в растворе магнитный момент n раствора монотонно уменьшается. Необходимо отметить, что в твердых растворах ферритов с хромитами магнитные моменты n имеют более низкие значения, нежели те, которые получаются по теории ферромагнетизма Неэля [27]. Эту аномалию можно объяснить [197] тем, что комбинированное действие внутрикристаллических электрического и магнитного полей на ион Cr^{3+} приводит к так называемому эффекту гашения спинов, в результате которого ион Cr^{3+} имеет спин не $3/2$, а $1/2$.

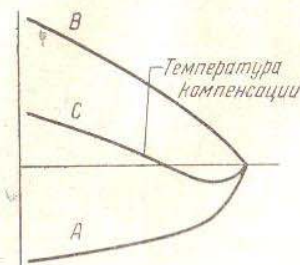


Рис. 27. Температурные изменения n_A , n_B и n в ферритах, обладающих $T_{\text{комп}}$
 A — кривая зависимости n_A от T ;
 B — кривая зависимости n_B от T ;
 C — кривая зависимости n от T . (По оси абсцисс отложена температура, по оси ординат — магнитный момент)

Исследование систем $\text{NiFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ и $\text{NiFe}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_4$ было проведено Максвеллом и Пиккартом [192, 198]. Авторы показали, что кривые зависимости намагниченности насыщения от температуры имеют форму кривой θ по классификации Неэля [27]. Точек компенсации данные растворы не имеют.

в) Намагниченность насыщения ферритов-гранатов

Намагниченность насыщения ферритов со структурой граната $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tu}, \text{Yb}$ или Lu , была изучена Потене [45, 92, 93, 211—214], Геллером и Гиллео [40, 42, 44, 215, 216] и Генри [217].

Как было сказано выше (гл. I), в приходившейся на «молекулу» ячейке ферритов-гранатов имеется три типа междоузлий, занятых положительными ионами: додекаэдрические междоузлия — 24 (c), в которых находятся шесть ионов Me^{3+} , октаэдрические междоузлия — 16 (a), в которых находятся четыре иона Fe^{3+} , и, наконец, тетраэдрические междоузлия — 24 (d), в которых расположены шесть ионов Fe^{3+} . Между ионами Me^{3+} (c), Fe^{3+} (a) и Fe^{3+} (d), где c, a и d означают тип междоузлия, существуют косвенные обменные взаимодействия, осуществляющиеся, согласно теории Крамерса [95], через посредство иона кислорода O^{2-} . Эти взаимодействия между магнитными ионами являются отрицательными, и наибольшими по величине из них будут те, которые, как показали Андерсон [97] и Ван-Флек [218], имеют место между двумя магнитными ионами, находящимися на близком расстоянии

от иона O^{2-} и расположенными так, что угол, образованный прямыми линиями, идущими от магнитных ионов к иону O^{2-} , близок к 180° . Из работы Геллера и Гиллео [44], исследовавших кристаллографию и магнитные свойства иттриевого феррита-граната, видно, что из всего многообразия расположения магнитных ионов наиболее сильным отрицательным взаимодействием характеризуются два расположения ионов, а именно: Fe^{3+} (a) — O^{2-} — Fe^{3+} (d) под углом $126,6^\circ$ и Fe^{3+} (d) — O^{2-} — Me^{3+} (c) под углом $122,2^\circ$. Авторы указывают еще одно расположение под большим углом ($147,7^\circ$) Fe^{3+} (a) — O^{2-} — Fe^{3+} (a), но в данном случае косвенное обменное взаимодействие будет слабым, поскольку расстояние O^{2-} — Fe^{3+} (a) велико и равно приблизительно $4,41 \text{ \AA}$, в то время как расстояния Fe^{3+} (a) — O^{2-} , Fe^{3+} (d) — O^{2-} и Me^{3+} (c) — O^{2-} соответственно равны $2,00$; $1,88$ и $2,37 \text{ \AA}$.

Если парциальные магнитные моменты ионов молекулы, находящиеся в указанных трех типах междоузлий, обозначить через n_c , n_d и n_a , то, принимая во внимание указанные выше отрицательные взаимодействия, получим для момента насыщения молекулы $(5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3)$ величину

$$n = |n_c - (n_d - n_a)|. \quad (76)$$

Поскольку $n_d = 6 \times 2S_{\text{Fe}^{3+}} = 6 \times 5 = 30 \mu_B$; $n_a = 4 \times 2S_{\text{Fe}^{3+}} = 4 \times 5 = 20 \mu_B$ и $n_c = 6I_{\text{Me}^{3+}}$, где $I_{\text{Me}^{3+}}$ — магнитный момент иона Me^{3+} ; из формулы (76) следует, что

$$n = (6I_{\text{Me}^{3+}} - 10) \mu_B. \quad (77)$$

Магнитный момент иона Me^{3+} равен $I = L + 2S$, где S — спиновый момент, L — орбитальный момент. В табл. 8 даны в магнетонах Бора значения n , вычисленные как с учетом, так и без учета орбитального момента L , и приведены экспериментальные данные, полученные Потене [45] для ферритов-гранатов.

На рис. 28 и 29 даны кривые температурной зависимости молекулярных магнитных моментов n иттриевого и редкоземельных ферритов-гранатов.

Из приведенных кривых $n = f(T)$ видно, что для ферритов-гранатов Gd, Tb, Dy, Ho, Er и Tu наблюдаются точки компенсации $T_{\text{комп}}$, при которых $n = 0$. Значения $T_{\text{комп}}$ и точек Кюри θ_K ферритов-гранатов приведены в табл. 8.

Замещение в ферритах-гранатах ионов Fe^{3+} трехвалентными ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} и Cr^{3+} показало, что ионы Al^{3+} и Ga^{3+} имеют склонность занимать тетраэдрические междоузлия 24 (d), а ионы In^{3+} , Sc^{3+} и Cr^{3+} — октаэдрические междоузлия 16 (a). Указанное замещение, проведенное Геллером и Гиллео [42] в

Таблица 8

Теоретические и экспериментальные значения магнитных моментов насыщения n ферритов-гранатов [45]

Me	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
L	0	—	—	0	3	5	6	6	5	3	0
S	0	—	—	7/2	6/2	5/2	4/2	3/2	2/2	1/2	0
$n = 6 (L + 2S) - 10$	10	—	—	32	44	50	50	44	32	14	10
$n_{\text{эксп}}$	9,44	9,32	5,15	30,3	31,4	32,5	27,5	23,1	2,0	0	8,32
$n = 12 S - 10$	10	—	—	32	26	20	14	8	2	4	10
$T_{\text{компл.}}, ^\circ\text{K}$	—	—	—	290	246	220	136	84	$4 < T_{\text{компл.}} < 20,4$	—	—
$\theta_K, ^\circ\text{K}$	560	578	566	564	568	563	567	556	549	548	549

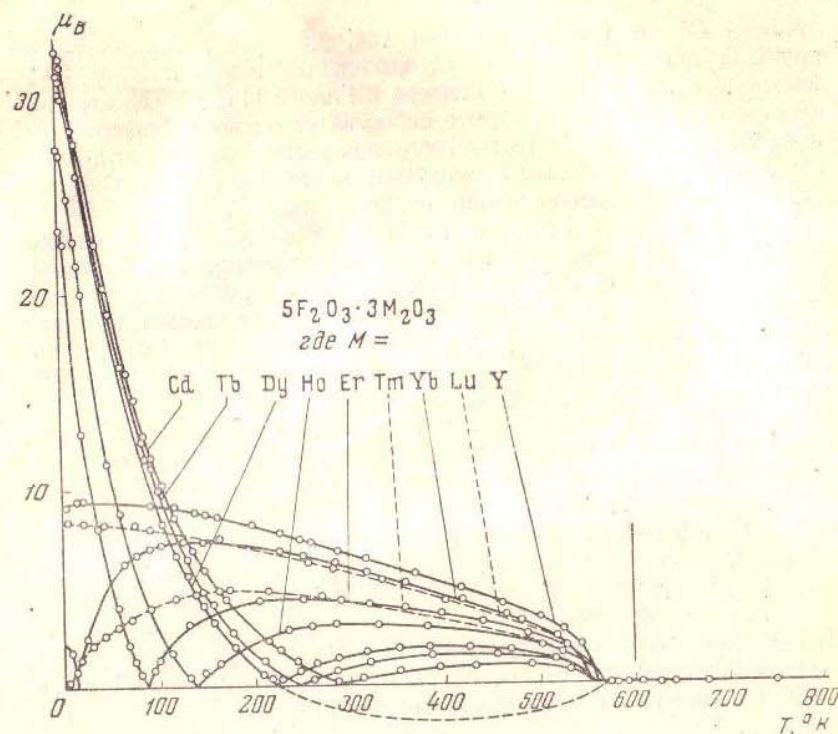
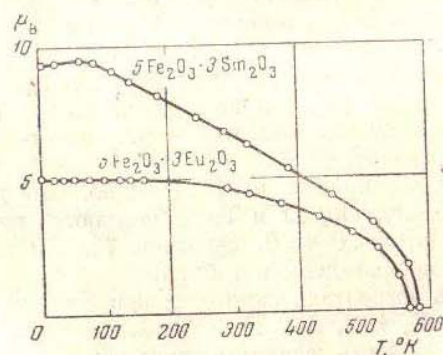
Рис. 28. Температурная зависимость намагниченности насыщения n редкоземельных ферритов-гранатов и феррита-граната иттрия [45]

Рис. 29. Температурная зависимость намагниченности насыщения ферритов-гранатов самария и европия [45]

иттриевом феррите-гранате $(5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$, показало, что в случае $\text{Me}=\text{Al}$, Ga молекулярный магнитный момент n уменьшается, а при замещении ионами $\text{Me}=\text{In}^{3+}$, Sc^{3+} , Cr^{3+} момент n сначала растет с увеличением x , а затем уменьшается. Так, например, в случае замещения ионов Fe^{3+} ионами Sc^{3+} максимум n достигается в области $x=0,75$. По данным Вилье и Лорье [219], при замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} минимум n достигается при $x=0,5$. При всех указанных выше замещениях ионов Fe^{3+} точка Кюри θ_K иттриевого феррита-граната уменьшается с увеличением x .

Вилье, Потене и Лорье [220] изучили влияние на магнитные свойства ферритов-гранатов гадолиния, диспрозия и эрбия замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , Ga^{3+} и Cr^{3+} . В случае замещения в гадолиниевом феррите-гранате $(5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Gd}_2\text{O}_3$ момент n достигает максимума при $x=1$, если ионы Fe^{3+} замещаются ионами Al^{3+} . Если же ионы Fe^{3+} замещаются ионами Cr^{3+} , то при изменении x в пределах от 0 до 0,3 n плавно уменьшается. Замещение ионов Fe^{3+} в феррите-гранате диспрозия ионами Al и Ga показало на участке x от 0 до 1,0 монотонный рост n . В феррите-гранате эрбия $(5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Er}_2\text{O}_3$ на участке x от 0 до 1,0 в случае замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} момент n возрастает, в то время как при замещении Fe^{3+} ионами Cr^{3+} n убывает.

г) Намагниченность насыщения других ферритов

Изучение намагниченности ферритов со структурой магнетоплумбита производили многие авторы. По данным Вента и др. [57], бариевый гексаферрит (феррохсдюр I) $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, или

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, имеет молекулярный момент $n \approx 22\mu_B$, в то время как по расчетам, основанным на модели, в которой моменты восьми ионов Fe^{3+} направлены антипараллельно моментам остальных четырех ионов Fe^{3+} , $n = (8-4) \cdot 5 = 20\mu_B$. Другой бариевый феррит (ферроксдюр II) $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, или $\text{BaFe}_{16}^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$, должен иметь, согласно теории, $n = 28\mu_B$, в то время как из опыта получается значение $n \approx 24\mu_B$. Генри [199], исследуя $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, установил, что при $1,3^\circ\text{K}$ на каждый атом Fe приходится момент, равный $1,64\mu_B$.

Монс и Бэнкс [200] исследовали влияние замещения ионов Fe^{3+} в $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ионами Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и Ti^{4+} на магнитные свойства материала. Установлено, что ионы Ga^{3+} имеют тенденцию к беспорядочному замещению ионов Fe^{3+} в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях в шпинельных блоках, входящих в структуру магнетоплumbита. Магнитный момент в соединениях $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$, где $x = 0,22 \div 0,26$, больше, чем n $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, на $2 \div 4\%$. Ионы Ti^{4+} , Mg^{2+} и Cr^{3+} имеют склонность к размещению в октаэдрических междоузлиях, в результате чего магнитный момент n и точка Кюри θ_K феррита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ уменьшаются с ростом x . Аналогичная картина имеет место и в случае замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , что было ранее подтверждено Гийо и Вилларом [201], исследовавшими $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Аналогичное исследование влияния замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , Ga^{3+} и Cr^{3+} в $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ было проведено рядом других авторов [202].

Полученные Зоммерградом и Бэнксом [52] соединения $\text{La}_x\text{Me}_{1-x}^+\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+$, K^+ , Pb^+ , обладают магнитным моментом $n = 21,5\mu_B$ и точкой Кюри $\theta_K = 440^\circ\text{C}$.

Широкое применение в технике имеют разработанные Джонкером, Вином и Брауном [58] гексаферриты, называемые ферроокспланами. Получены четыре группы ферроокспланов: W, X, Y и Z, которые имеют соответственно формулы: $\text{BaMe}_3\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ и $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ или в сокращенной записи Me_2W , Me_2X , Me_2Y и Me_2Z , где $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . Упомянутый выше ферроксдюр II представляет собой феррооксплан Fe_2W . В табл. 9 даны значения $4\pi I_s$ (I_s — намагниченность насыщения при 20°C) и точки Кюри θ_K некоторых ферроокспланов.

Ван-Уитерт и Свейнкамп [203] установили, что при замещении ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} , In^{3+} или Cr^{3+} в ферроокспланах Ni_2W , $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{W}$ и Zn_2W и в соединении $\text{BaNiFe}_{14}\text{O}_{23}$ намагниченность насыщения I_s уменьшается и примерно в области составов, у которых одна треть ионов Fe^{3+} замещена, проходит через значение $I_s = 0$, а при дальнейшем замещении ионов Fe^{3+} начинает расти по абсолютной величине, имея противоположный знак. Этот рост

Таблица 9

Намагниченности насыщения и точки Кюри ферроокспланов

Феррооксплан	$4\pi I_s$, эс	θ_K , $^\circ\text{C}$
Mn_2W	4000	410
CoFeW	4500	430
ZnFeW	4800	422
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{FeW}$	4600	425
Co_2Y	2900	340
Mg_2Y	1400	300
Co_2Z	3500	400

продолжается на узком участке замещения, примерно в интервале замещения одного-двух ионов Fe^{3+} , затем начинается снижение I_s по абсолютной величине. Так же как и в случае феррита $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, указанное выше изменение I_s ферроокспланов при замещении ионов Fe^{3+} можно объяснить изменением величин парциальных намагниченностей: первоначально в рассматриваемых соединениях доминирующую роль играет намагниченность n_B , а затем — намагниченность n_A . При замещении ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} перехода через $I_s = 0$ авторы в указанных материалах не обнаружили.

Энц, Фаст и Вин [204] исследовали температурную зависимость намагниченности насыщения $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ и ферроокспланов Co_2Y и Co_2W . Гортер [205] изучил влияние замещения ионов Fe^{3+} двумя ионами $\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ на намагниченность I_s в $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$: I_s и θ_K растворов уменьшаются по мере замещения.

Почти все редкоземельные ферриты с орторомбической кристаллической решеткой — ортоферриты — обладают в области низких температур слабым ферромагнетизмом. В табл. 10 приведены значения молекулярных магнитных моментов ортоферритов [91—93, 206—209].

Бозорт [210] сделал попытку качественно доказать, что природа ферромагнетизма ортоферритов аналогична природе слабого ферромагнетизма $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как показал И. Е. Дзялошинский [117], наличие слабого спонтанного магнитного момента у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является следствием магнитной симметрии его кристаллической решетки. Используя методику, развитую И. Е. Дзялошинским, Е. А. Туров и В. Е. Найш [273] недавно разработали

Таблица 10

Молекулярные магнитные моменты ортоферритов

Ортоферрит		$n_B \cdot \mu_B$
PrFeO ₃	[206]	0,21
NdFeO ₃		0,05
SmFeO ₃		0,42
EuFeO ₃		0,05
YFeO ₃		0,27
YbFeO ₃		0,90
DyFeO ₃		0,00
HoFeO ₃	[207]	3,00
ErFeO ₃		0,40
TbFeO ₃		2,00
LaFeO ₃		4,60

детальную теорию слабого ферромагнетизма редкоземельных ортоферритов.

Ферриты кальция и бора являются неферромагнитными и их исследование представляет главным образом теоретический интерес.

д) Статические магнитные характеристики

Начальная и максимальная магнитные проницаемости μ_0 и $\mu_{\text{макс}}$, коэрцитивная сила H_c , остаточная и максимальная магнитные индукции B_r и B_m ($B_m \leq B_s$) ферритов широко зависят от чистоты и дисперсности исходного сырья и от технологии изготовления ферритов.

На рис. 30 даны кривые изменения μ_0 , $\mu_{\text{макс}}$ и H_c для двойных ферритов в твердых растворах никелевого, магниевого и марганцевого ферритов стехиометрического состава, изготовленных из окислов NiO, MgO и Fe₂O₃ и из углекислого марганца MnCO₃ спеканием при 1300°C в течение 3 часов в воздушной атмосфере с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Изменение температуры спекания, атмосферы и способа охлаждения может резко изменить магнитные характеристики ферритов, как это показали Н. Н. Шольц и К. А. Пискарев [221—223], Л. И. Рабкин, Б. Ш. Эпштейн и С. А. Соскин [5, 224, 225], Экономос [129], Кедесди и Таубер [124], К. Д. Захаров [226] и др. На рис. 31 даны кривые зависимости B_m , B_r , H_c и μ_0 для

NiFe₂O₄, Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ и MnFe₂O₄ от температуры спекания, полученные Кедесди и Таубером [124] при помощи автоматически записывающего флюксметра на частоте 1 кГц.

Из приведенных кривых видно, что повышение температуры спекания $T_{\text{спек}}$ способствует росту магнитной индукции B_m и уменьшению коэрцитивной силы H_c , а следовательно, повышению

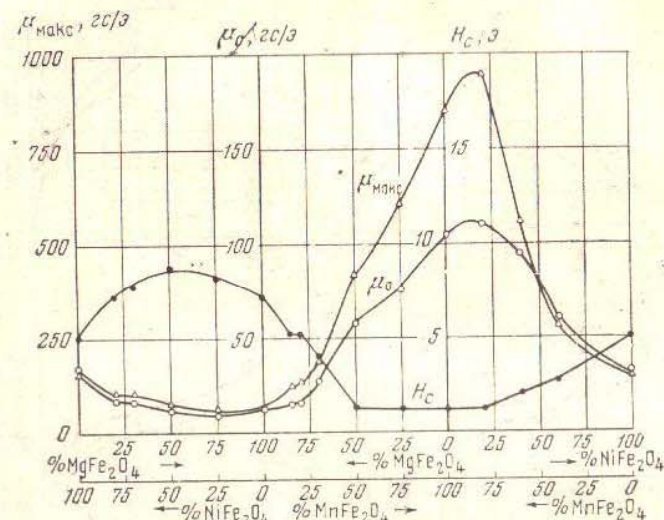


Рис. 30. Зависимость μ_0 , $\mu_{\text{макс}}$ и H_c двойных ферритов от состава при комнатной температуре

начальной проницаемости μ_0 . Это объясняется увеличением плотности материала, улучшением его однородности и уменьшением пористости с ростом $T_{\text{спек}}$. Необходимо отметить, однако, что эта закономерность справедлива до тех пор, пока при высоких температурах не начнется разложение феррита. Так, например, у NiFe₂O₄ при $T_{\text{спек}}$ выше 1400°C начинает уменьшаться B_m , плотность материала также начинает уменьшаться, благодаря разложению феррита и выпадению фаз.

На влияние температуры спекания на магнитные свойства ферритов указывал также Сноек [4], по его данным медно-цинковый феррит, приготовленный при $T_{\text{спек}}=1100^\circ\text{C}$, имеет $\mu_0=118$ гс/э, а при 1250°C — $\mu_0=295$ гс/э.

Экономос [129] указывает, что μ_0 магниевого феррита увеличивается, а H_c уменьшается с увеличением плотности феррита, которая возрастает с ростом $T_{\text{спек}}$ и с временем выдержки при этой температуре.

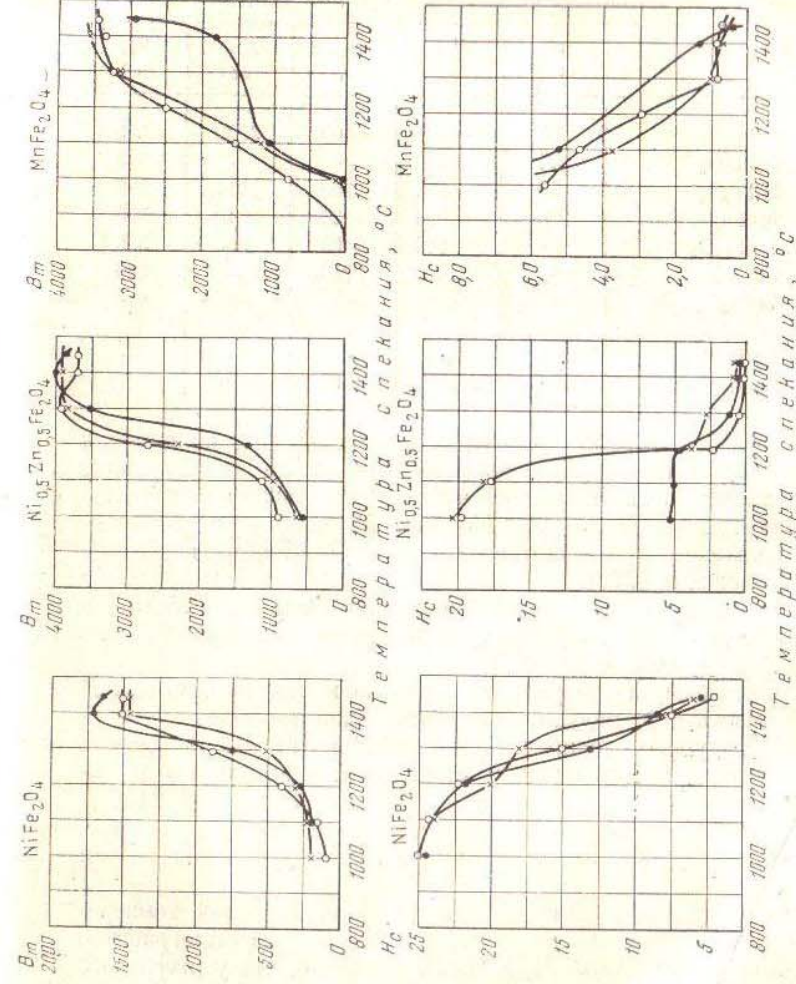
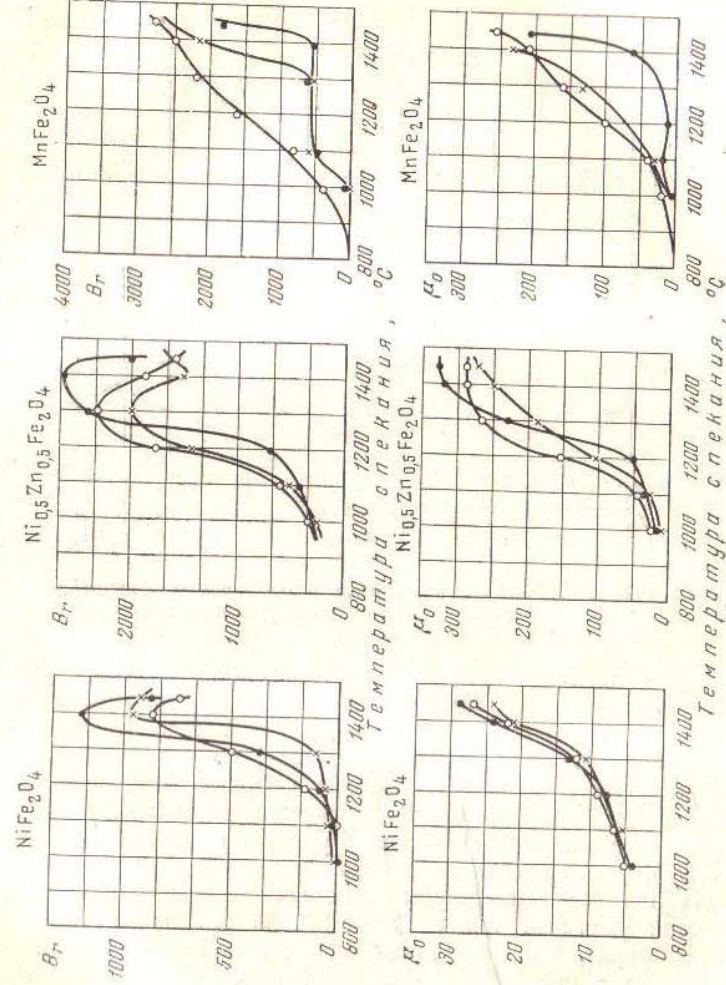


Рис. 31. Зависимость B_r , B_m и H_c различных ферритов от температуры спекания при разных условиях: $\times$ — $\times$ —воздушная атмосфера при спекании и затем закалка в воздухе до комнатной температуры (к.т.); $\bullet$ — $\bullet$ —воздушная атмосфера при спекании и медленное охлаждение в печи до к.т.; $\circ$ — $\circ$ —спекание и затем медленное охлаждение до к.т. в атмосфере N_2 .

В табл. 11 даны значения μ_0 , H_c , B_m , B_r и точки Кюри θ_K некоторых простых ферритов.

Как уже отмечалось выше, примешивание к магнитному ферриту цинкового или кадмиевого феррита ведет к понижению

Таблица 11

Основные магнитные параметры некоторых ферритов

Феррит	μ_0 , гс/э	H_c , э	B_m , гс	B_r , гс	θ_K , °C
FeFe_2O_4	65	2,1	4300	3200	590
CoFe_2O_4	≥ 1	—	—	—	520
NiFe_2O_4	30	5,0	1700	1150	590
MnFe_2O_4	225	0,5	4120	3340	320
MgFe_2O_4	25	7,0	1400	800	370
LiFe_2O_4	17	14,0	2250	1500	620
CuFe_2O_4	90	—	—	—	455
ZnFe_2O_4	1	—	—	—	—
CdFe_2O_4	1	—	—	—	—
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	≥ 1	2000	4000	1500	450

точки Кюри θ_K твердого раствора. Следовательно, понижается константа анизотропии K и магнестрикция λ , а это означает, что понижается коэрцитивная сила H_c и увеличивается начальная магнитная проницаемость μ_0 . На рис. 32 дано пространственное изображение μ_0 в системе $\text{NiO} - \text{ZnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, изученной Г. А. Смоленским [227].

Как видно из рис. 32, наибольшим значением $\mu_0 = 2500$ гс/э обладает состав $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, приготовленный при $T_{\text{спек}} = 1380^\circ\text{C}$ в течение 4 часов.

По исследованию магнитной проницаемости, коэрцитивной силы и магнитной индукции ферритов-гранатов пока имеется мало литературных данных. К. П. Белов, М. А. Зайцева и А. В. Педько [209] определили статическое значение H_c в интервале температур от -200 до $+300^\circ\text{C}$ для $4,8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Gd}_2\text{O}_3$. Авторы обнаружили, что H_c в точке компенсации $T_{\text{комп}}$ и в точке Кюри θ_K имеет максимумы, как это показано на рис. 33.

Н. А. Смольков и Дай До-шен [228] исследовали температурную зависимость μ_0 , $\mu_{\text{макс}}$, H_c , B_m и B_r ферритов-гранатов $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$ и $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Gd}_2\text{O}_3$. Было показано, что у иттриевого феррита-граната изменение указанных характеристик происходит так же, как и у ферритов-шпинелей, у которых отсутствует точка компенсации $T_{\text{комп}}$ в то время как в гадолиниевом феррите-гранате в точке компенсации $T_{\text{комп}}$ и в точке Кюри θ_K

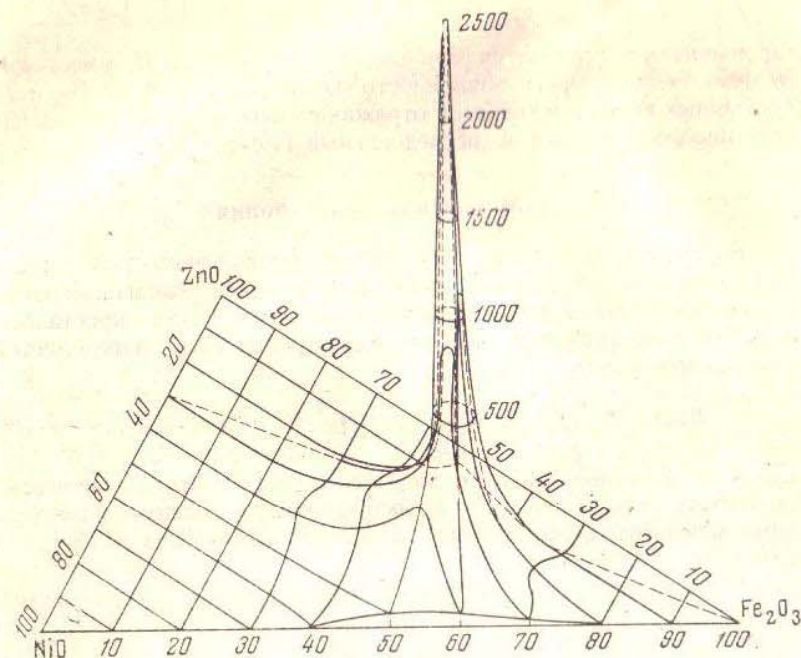


Рис. 32. Зависимость начальной магнитной проницаемости H_0 системы $\text{NiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ от состава.

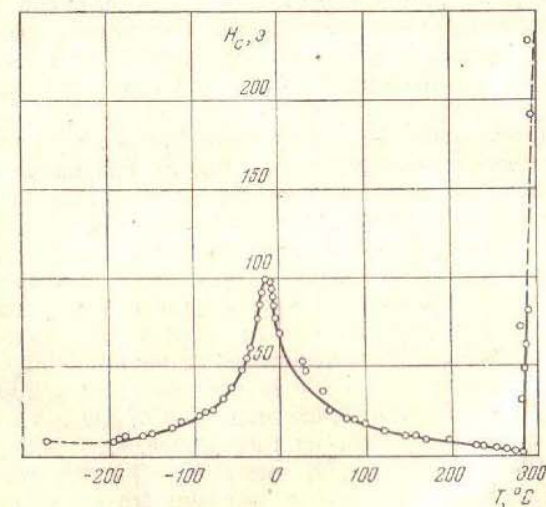


Рис. 33. Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры в феррите-гранате $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 0,2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{Fe}_2\text{O}_3$

проницаемости становятся равными $\mu_0 = \mu_{\text{макс}} = 1$, а H_c имеет максимум. Температурные зависимости магнитных индукций B_m и B_r указанных ферритов-гранатов отражают температурный ход намагниченностей насыщения, исследованный Потене [45].

е) Магнитная анизотропия

Благодаря магнитной кристаллографической анизотропии энергия кристалла зависит от ориентации вектора намагниченности I_s относительно кристаллографических осей. Для кристаллов с кубической решеткой энергия анизотропии $E_{\text{аниз}}$ определяется уравнением

$$E_{\text{аниз}} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots, \quad (78)$$

где K_1 и K_2 — константы анизотропии первого и второго порядков соответственно, а $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — направляющие косинусы вектора намагниченности относительно кристаллографических осей [229, 230].

Для кристаллов с гексагональной решеткой $E_{\text{аниз}}$ определяется формулой

$$E_{\text{аниз}} = K_1 \sin^2 \theta, \quad (79)$$

где θ — угол между вектором намагниченности I_s и направлением гексагональной оси.

Указанные константы анизотропии монокристаллов ферритов можно определить экспериментально тремя разными способами: исследуя ферромагнитное резонансное поглощение (ф. р.); измеряя моменты вращения (м. в.) и изучая петлю гистерезиса (п. г.). В табл. 12 приведены значения K_1 для монокристаллов ряда ферритов.

Из данных табл. 12 видно, что ферриты со структурой шпинели имеют отрицательное значение K_1 при комнатной температуре, исключение составляет феррит кобальта, который обладает положительным значением K_1 . Последнее обстоятельство дает возможность получить смешанный феррит с малой константой анизотропии, что имеет большое значение в технике СВЧ для получения узкой резонансной кривой, так как ширина резонансной кривой существенно зависит от величины K_1 . Так, например, Блюм и Знеймер [241], получившие на чистом NiFe_2O_4 ширину резонансной кривой $\Delta H = 400$ э, добились $\Delta H = 200$ э путем примешивания к NiFe_2O_4 0,025 мол. % CoFe_2O_4 .

Они исходили при этом из того факта, что NiFe_2O_4 имеет $K_1 \approx -5 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$, CoFe_2O_4 имеет $K_1 = +2 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$ и K_1 растворов меняется линейно в зависимости от концентрации. Подобную закономерность изменения K_1 смешанных ферритов

Таблица 12

Константы анизотропии монокристаллов ферритов

Феррит	Метод измерения	Т°, С	K_1 , эрг/см ³	Автор
Fe_3O_4	ф. р.	Комнатная	$-1,10 \cdot 10^5$	Викфорд [152]
Fe_3O_4	» »	—155	$+0,40 \cdot 10^6$	
Fe_3O_4	м. в.	+15	$-1,40 \cdot 10^5$	Н. Л. Брюхатов [231]
Fe_3O_4	» »	Комнатная	$-1,07 \cdot 10^5$	Вычислено по данным Квиттнера [232]
Fe_3O_4	» »	—155	$+0,43 \cdot 10^6$	Вычислено по данным Ли [233]
Fe_3O_4	естеств. . .	» »	Комнатная	Вильямс, Бозорт
	искусств. . .	» »	»	и Герц [155, 156]
NiFe_2O_4	п. г.	»	$-6,24 \cdot 10^4$	Голт, Матисас, Ремейка [234]
NiFe_2O_4	» »	—196	$-8,70 \cdot 10^4$	
NiFe_2O_4	ф. р.	Комнатная	$-6,27 \cdot 10^4$	Ягер, Голт, Меррит
	» »	»	$-5,10 \cdot 10^4$	Вуд [188]
MnFe_2O_4	м. в.	»	$-2,8 \cdot 10^4$	Хили [235]
MnFe_2O_4	» »	—196	$-1,87 \cdot 10^5$	Бозорт, Тилден и Вильямс [236]
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	» »	Комнатная	$+3,9 \cdot 10^6$	
$\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,004}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	» »	»	$-1,0 \cdot 10^4$	
$\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{2,45}\text{O}_4$	» »	»	-10^5	Фолен [279]
$\text{Mn}_{0,45}\text{Zn}_{0,55}\text{Fe}_2\text{O}_4$	ф. р.	»	$-3,8 \cdot 10^3$	Ягер, Голт, Ремейка и Меррит [237]
MgFe_2O_4	» »	»	$-3,9 \cdot 10^4$	Криссман, Харрисон и Бельсон [238]
CuFe_2O_4	» »	—	$-6,3 \cdot 10^4$	Окамура и Кояма [239]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	ф. р.	Комнатная	$+3,0 \cdot 10^6$	Смит и Бельджерс [240]
Zn_2Z	м. в.	»	$+0,8 \cdot 10^6$	Энц, Фаст и Вийон [204]
$\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{Z}$	» »	»	$+0,2 \cdot 10^6$	
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	п. г.	»	$+2,2 \cdot 10^6$	Виллер [286], Потене и Ринс [287]
$\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	» »	»	$+3 \cdot 10^6$	Заммерград и Вэнкс [52]
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	ф. р.	»	$-6,2 \cdot 10^3$	К. П. Белов, В. Ф. Белов и В. А. Тимофеева [282]
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	» »	»	$-5,2 \cdot 10^3$	А. Г. Гуревич и И. Е. Гублер [283]
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	м. в.	+17	$-6,7 \cdot 10^3$	Пирсон [244]
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	» »	»	$-19,8 \cdot 10^3$	

установили Фолен и Радо [242], исследовавшие моменты вращения монокристаллов системы $(\text{MgO})_{1-x}(\text{FeO})_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ в области температур от -196 до $+26^\circ\text{C}$. Они нашли, что в данной системе для растворов с $0,2 \leq x \leq 1$ константа K_1 при комнатной температуре меняется по закону $K_1 = -(8,5x + 2,5) \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$.

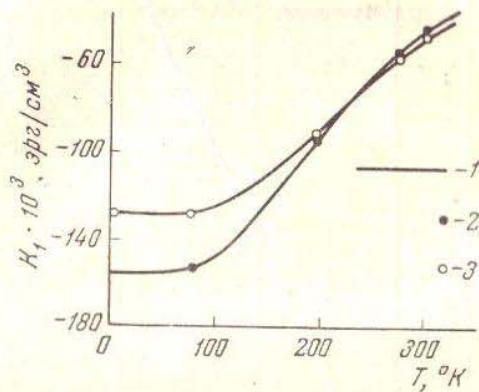


Рис. 34. Температурная зависимость константы анизотропии K_1 , Mg—Fe-феррита, содержащего 6% магнетита
1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальные данные при высоком значении M_s ; 3 — при низком значении M_s

Авторы утверждают, что указанная закономерность изменения K_1 , по-видимому, справедлива и для растворов с $x < 0,2$. Фолен и Радо [243] провели также сравнение своих опытных результатов с теорией, разработанной Иосидой и Ташики [114]. На рис. 34 даны кривые $K_1 = f(T)$ для Mg—Fe-феррита, содержащего 6% магнетита в случае высокой намагниченности насыщения M_s и в случае малой M_s , достигнутой путем обжига монокристалла в течение 3 часов при 750°C в гелиевой атмосфере с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

В хорошем согласии с теоретическими оценками [114] находятся опытные значения константы K_1 , полученные Фоленом [279] для $\text{Li}_{0,55}\text{Fe}_{2,45}\text{O}_4$. По данным автора, упорядочение ионов Li^+ по октаэдрическим междоузлиям влияет на величину K_1 , например, при 77°K для упорядоченного феррита $K_1 = -127 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$, а для неупорядоченного $K_1 = -162 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$. По мере повышения температуры константы K_1 обоих ферритов уменьшаются по абсолютной величине, стремясь к общему значению.

Обширные исследования по температурной зависимости K_1 монокристаллов ферритов выполнил методом измерения моментов

вращения Пирсон [244]. Им изучено влияние на анизотропию магнетита замещения ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} и Al^{3+} и установлено, что в области температур от 120 до 400°K кривые $K_1 = f(T)$ для образцов всех исследованных составов имеют максимум в области от 200 до 250°K , причем у отдельных образцов константа достигает значения $K_1 = -16 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$. Были исследованы также монокристаллы $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,7 \leq x \leq 1,0$), $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,25$), $\text{Co}_{0,04}\text{Mn}_{0,96}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,70 \leq x \leq 0,91$)

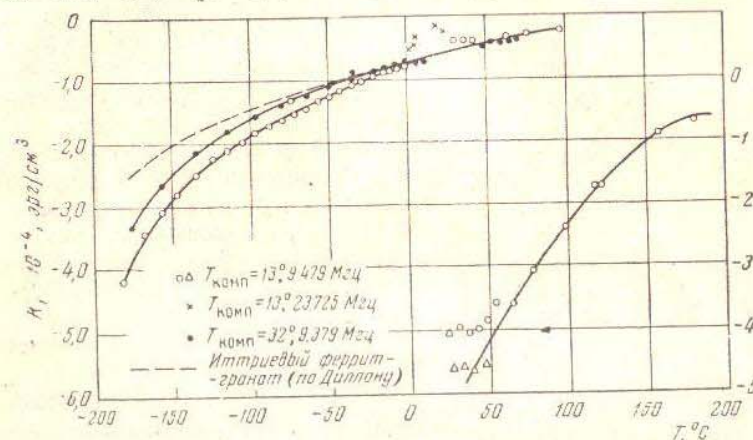


Рис. 35. Температурная зависимость константы анизотропии K_1 ферритов-гранатов гадолиния ($8\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$) и иттрия ($3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$)

и монокристаллы гадолиниевого и самариевого ферритов-гранатов. Установлено, что K_1 марганцевого феррита $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ значительно изменяется с изменением концентрации ионов Fe^{3+} , а образцы с $x = 0,70$ и $0,76$ обладают даже положительной константой анизотропии, что согласуется с опытными результатами других авторов [280]. В ферритах $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при изменении параметра x от 0 до $0,25$ константа K_1 при 290°K повышается от $-40,7 \cdot 10^3$ до $+171 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$. Для ферритов-гранатов $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ были получены соответственно значения $K_1 = -6,7 \cdot 10^3$ и $-19,8 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$ при 290°K и $K_1 = -15,2 \cdot 10^3$ и $-82,5 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^3$ при 200°K . Данные Пирсона для гадолиниевого феррита-граната хорошо согласуются с опытными результатами Калхауна, Смита и Овермейера [245], исследовавших ферромагнитный резонанс в монокристаллах $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с различными точками компенсации. Результаты авторов в виде кривых $K_1(f)T$ приведены на рис. 35, где для сравнения дана кривая $K_1 = f(T)$ для монокристалла $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, построенная по опытным данным Диллона [246].

Джонс, Родриг и Вольф [247], пользуясь своими данными по ферромагнитному резонансу и данными Потене [211] по намагниченности, определили значения K_1 для монокристаллов $3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Sm}$ и Er . Полученные кривые $K_1 = f(T)$ приведены на рис. 36. В дальнейшем [281] была также определена температурная зависимость константы K_1 для $3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$.

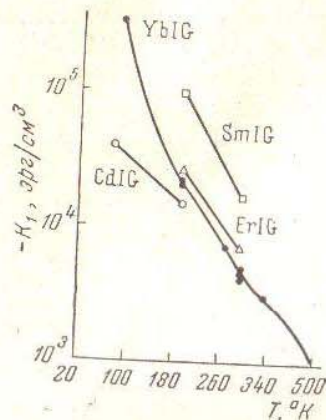


Рис. 36. Температурная зависимость K_1 ферритов-гранатов $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$, где $\text{Me} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Sm}$

В противоположность ферритам-гранатам, ортоферриты редких земель исследованы слабо: лишь одна работа [284] посвящена измерению петли гистерезиса $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Из этой работы следует, что наблюдаемая на опыте аномально большая коэрцитивная сила указанных материалов $H_c \approx 2 \cdot 10^4$ э соответствует константе анизотропии $K_1 \approx 10^5$ эрг/см³.

Довольно подробно исследована в настоящее время анизотропия гексаферритов, имеющих структуру магнетоплumbита. Энц, Фаст и Вин [204] измерили температурную зависимость константы анизотропии ферроксидюра $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и ферроокспланов Co_2Y , Co_3Z , $\text{Co}_8\text{Zn}_{2-\delta}\text{Z}$ и $\text{Co}_{1.92}\text{Fe}_{0.08}\text{Z}$ в широкой области температур. Они нашли, что у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ константа K_1 с повышением температуры монотонно уменьшается от значения $K_1 \approx 4,3 \cdot 10^6$ эрг/см³ при -190°C до нулевого значения в точке Кюри, имея при комнатной температуре величину $K_1 \approx 3,2 \cdot 10^6$ эрг/см³. У $\text{Co}_8\text{Zn}_{2-\delta}\text{Z}$ константа K_1 почти линейно уменьшается при комнатной температуре от значения $K_1 \approx 0,7 \cdot 10^6$ эрг/см³ до $K_1 \approx -1,7 \cdot 10^6$ эрг/см³ при изменении параметра δ от 0 до 2. Подобное изменение знака константы K_1 было получено Бикфордом [285] для $\text{Co}_8\text{Fe}_{2-\delta}\text{W}$, когда при изменении δ от 0 до 2 константа анизотропии понижалась от $K_1 = 2 \cdot 10^6$ эрг/см³ до $K_1 = -5 \cdot 10^6$ эрг/см³. По данным Виллера [286] и Потене и Риме [287], магнетоплumbит $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

имеет при комнатной температуре $K_1 = 2,2 \cdot 10^6$ эрг/см³. У $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, также обладающего структурой магнетоплumbита, $K_1 = 3 \cdot 10^6$ эрг/см³.

ж) Магнитострикция

Ферриты, так же как и ферромагнитные металлы и сплавы, обладают свойством магнитострикции, т. е. изменяют свои линейные размеры при намагничивании.

Для монокристаллов ферритов, имеющих кубическую кристаллическую решетку, магнитострикция $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$ (где l — длина в направлении измерения, Δl — абсолютное приращение длины) определяется приближенно известным уравнением

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_{[100]} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3 \lambda_{[111]} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1), \quad (80)$$

где α_1, α_2 и α_3 — направляющие косинусы вектора намагниченности по отношению к кристаллографическим осям; β_1, β_2 и β_3 — направляющие косинусы направления измерения Δl , $\lambda_{[100]}$ и $\lambda_{[111]}$ — константы продольной магнитострикции насыщения в направлении осей [100] и [111] соответственно. Под продольной магнитострикцией в данном случае понимается стрикция, наблюдающаяся в том случае, когда направление внешнего магнитного поля H совпадает с направлением l . В случае, когда поле H перпендикулярно l , наблюдаемая магнитострикция называется поперечной.

Первые измерения магнитострикции ферритов были проведены на поликристаллических образцах магнетита, как материала наиболее широко изученного. Определялись продольная и поперечная магнитострикция насыщения $\lambda_{s(\parallel)}$ и $\lambda_{s(\perp)}$. Впоследствии были измерены магнитострикции на поликристаллических образцах других ферритов. В результате многочисленных исследований было установлено, что продольная магнитострикция $\lambda_{s(\parallel)}$ имеет положительный знак для магнетита и отрицательный знак — для всех остальных ферритов со структурой шпинели, а также для ферроксидюра I ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). В табл. 13 приведены значения $\lambda_{s(\parallel)}$ для ряда ферритов, а также даны для сравнения значения $\lambda_{s(\parallel)}$ для металлического никеля и для двух сплавов: ванадиевого пермендюра и 45-пермаллоя (45% Ni, 55% Fe).

Магнитострикционные свойства ферритов-гранатов изучены пока еще слабо. К. П. Белов и его сотрудники [209, 274, 275] исследовали зависимость λ иттриево-гадолиниевых ферритов-гранатов

Константы магнитострикции поликристаллических ферритов
(для сравнения приведены данные Ni и сплавов)

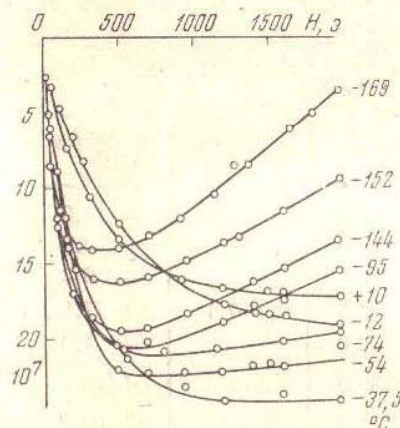
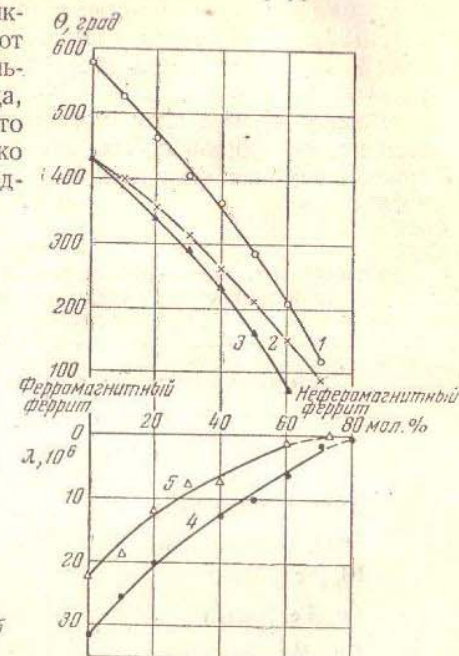
Материал	$\lambda_{s(\parallel)} \cdot 10^6$	Материал	$\lambda_{s(\parallel)} \cdot 10^6$
Ni	-45 [248], -33 [249]	CuFe ₂ O ₄	-23 [227]
Пермендюр	+70 [249]	MgFe ₂ O ₄	-5,3 [251]
Пермаллой	+27 [249]		-5 [142]
Fe ₃ O ₄			
искусств.	+40 [248], +29 [250]	MnFe ₂ O ₄	-2 [248]
естеств.	+32,4 [250]	LiFe ₂ O ₄	-8 [249]
NiFe ₂ O ₄	-27 [249], -32 [227], -25,8 [252], -21 [142], -26 [144, 252, 253]	BaO·6Fe ₂ O ₃	-5 [248]
CoFe ₂ O ₄	-200 [249], -110 [254], -210 [255]	3,2Gd ₂ O ₃ ·4,8Fe ₂ O ₃	-1 [274]

Примечание. В квадратных скобках указан источник.

$(3+x)\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (5-x-y)\text{Fe}_2\text{O}_3$ от температуры в области температур от -196°C до точки Кюри. Было установлено, что при температурах выше точки компенсации $T_{\text{комп}}$ изотермы магнитострикции аналогичны соответствующим изотермам ферромагнетиков ($\lambda_{s(\parallel)}$ и $\lambda_{s(\perp)}$ имеют противоположные знаки и кривые $\lambda(H)$ обладают насыщением). При охлаждении ниже $T_{\text{комп}}$ наблюдается эффект наложения большой объемной магнитострикции парапроцесса на обычную магнитострикцию, что приводит к искажению изотерм магнитострикции ($\lambda_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp}$ приобретают одинаковый знак и не испытывают насыщения). Показано, что обычная магнитострикция вызывается взаимодействием ионов Fe^{3+} , находящихся в подрешетках a и d , в то время как объемная магнитострикция парапроцесса обусловлена взаимодействием ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} . На рис. 37 приведены изотермы магнитострикции иттриево-гадолиниевого феррита-граната, снятые в области температур от -169 до $+10^\circ\text{C}$. Магнитострикция ферритов с гексагональной структурой практически не исследована; лишь в работе Поппера [248] указано, что у $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\lambda_s = -5 \cdot 10^{-6}$. Как известно, в твердых растворах магнитных ферритов с немагнитными ферритами цинка и кадмия происходит понижение точки Кюри θ_K с увеличением в растворе концентрации ферритов Zn или Cd. Это объясняется понижением константы анизотропии K и магнитострикции λ . На рис. 38 даны кривые изменения точки Кюри θ_K

и магнитострикции λ_s , полученные Г. А. Смоленским [227] для систем $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Понижение K и λ_s приводит, как известно, к повышению начальной магнитной проницаемости μ_0 смешанного феррита. Иногда для понижения магнитострикции феррита в раствор добавляют магнетит, имеющий положительную магнитострикцию. Правда, здесь необходимо помнить, что магнетит, входя в раствор, резко повышает его электропроводность.

Рис. 37. Изотермы магнитострикции $\lambda = \lambda(H)$ феррита-граната $3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 0,24 \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4,8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (цифры на кривых указывают температуру в градусах Цельсия)Рис. 38. Зависимость точки Кюри θ_K (кривые 1, 2, 3) и магнитострикции λ_s (кривые 4, 5) некоторых смешанных ферритов от концентрации в растворе цинкового или кадмиевого ферритов

1 — $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_{\text{обж}} = 1250^\circ$ (4 часа); 2 — $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_{\text{обж}} = 1000^\circ$ (4 часа); 3 — $(\text{Cu}, \text{Cd})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_{\text{обж}} = 1060^\circ$ (4 часа); 4 — $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_{\text{обж}} = 1300^\circ$ (4 часа); 5 — $(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $T_{\text{обж}} = 1000^\circ$ (4 часа)

Поскольку твердые растворы ферритов с немагнитными соединениями — алуминатами, галлатами и т. д. — находят все большее применение в технике, то изучение их магнитных свойств, и в частности магнитострикции подобных растворов, представляет большой интерес. Блейль и Батс [256] исследовали магнитострикцию растворов $\text{NiFe}_2 - x\text{Al}_x\text{O}_4$ и $\text{NiFe}_2 - x\text{Ga}_x\text{O}_4$. Авторы нашли, что в случае растворов феррита с алуминатом $\lambda_{s(\parallel)}$ уменьшается до нуля, когда x изменяется от 0 до 0,67. Далее для растворов с

$x > 0,67 \lambda_{s(II)}$ снова начинает расти и достигает максимума при $x = 1,0$, а затем снова уменьшается до нуля при $x = 1,5$. Это явление можно объяснить теми же причинами, которые указывались выше при обсуждении зависимости от концентрации молекулярного магнитного момента n растворов $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ [29, 191, 192]; что касается растворов $NiFe_{2-x}Ga_xO_4$, то с увеличением в растворе концентрации галлата никеля $\lambda_{s(II)}$ монотонно уменьшается до нуля.

Наряду с изучением магнитострикции насыщения поликристаллических образцов была исследована магнитострикция монокристаллов ряда ферритов. Результаты этих исследований даны в табл. 14

Таблица 14

Константы магнитострикции монокристаллов ферритов-шпинелей (для сравнения приведены константы магнитострикции монокристаллов Fe и Ni)

Материал и источник	$\lambda_{[100]} \cdot 10^6$	$\lambda_{[110]} \cdot 10^6$	$\lambda_{[111]} \cdot 10^6$
Fe	+ 19,5	—	— 18,8
Ni	— 46,0	—	— 25,0
Fe_3O_4 (минерал)[257]	— 16,7	+ 65,4	+ 90,6
Fe_3O_4 (искусств)[257]	— 19,5	+ 57,1	+ 77,6
$Ni_{0,7}Fe_{2,2}O_4$ [258]	— 36,0	—	— 4,0
$Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ [236]	— 590,0	—	+ 120,0
$Co_{0,3}Mn_{0,4}Fe_{2,2}O_4$ [236]	— 200,0	—	+ 65,0
$Co_{0,3}Zn_{0,2}Fe_{2,2}O_4$ [236]	— 240,0	—	+ 110,0
$Mn_{0,98}Fe_{1,86}O_4$ [236]	— 35,0	—	— 1
$Mn_{0,6}Zn_{0,1}Fe_{2,1}O_4$ [236]	— 14,0	—	+ 14,0

Подвергая монокристаллы ферритов термической обработке в магнитном поле, можно увеличить значения магнитострикции. Бозорт и Уолкер [258] увеличили $\lambda_{[100]}$ кобальтового феррита ($Co_{0,8}Fe_{2,1}O_4$) с $-540 \cdot 10^{-6}$ до $-720 \cdot 10^{-6}$ путем охлаждения феррита от $400^\circ C$ до комнатной температуры в поле $10\,000$ э. Хорошие магнитострикционные свойства ферритов широко используются в современной технике [5, 144, 249, 252, 253, 259, 260, 261].

з) Электропроводность

Вервей и де-Бур [150, 262], исследуя электропроводность магнетита Fe_3O_4 , пришли к заключению, что высокая электропроводность Fe_3O_4 объясняется процессами электронного обмена между

ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимися в октаэдрических междоузлиях. Частота этого обмена при комнатной температуре достигает $10^{12} - 10^{13}$ переходов в 1 секунду. С повышением температуры частота переходов под влиянием теплового движения возрастает и поэтому электропроводность увеличивается, т. е. удельное сопротивление ρ уменьшается. Это уменьшение ρ с ростом температуры происходит по экспоненциальному закону:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (81)$$

где ε — энергия активации, k — постоянная Больцмана и T — температура по шкале Кальвина.

Подтверждением предположения Вервея о природе электропроводности в магнетите являются опытные результаты: магнетит обладает при комнатной температуре значением $\log \rho = -2$ [263], в то время как для γ -окиси железа, обладающей также структурой обращенной шпинели, $\log \rho = 9$ [264]. Такое высокое значение ρ у γ - Fe_2O_3 объясняется, по-видимому, исключительно тем, что в этом соединении присутствуют только трехвалентные ионы Fe^{3+} и отсутствуют ионы Fe^{2+} .

Вервей [150], исследовавший составы, близкие к магнетиту, а именно составы I с $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,025$ и II с $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,08$, получил для состава II большее значение ρ по сравнению с составом I в области температур выше $120^\circ K$, как показано на рис. 39.

Повышенное значение ρ у состава II объясняется значительным избытком Fe_2O_3 в растворе; кроме того, у данного состава при охлаждении в точке перехода $117^\circ K$ почти не наблюдается скачка в значении ρ , ниже $117^\circ K$ угол наклона кривой $\log \rho = f(1/T)$ увеличивается незначительно. У состава I в точке перехода обнаруживается резкий скачок в значении ρ и ниже $117^\circ K$ кривая $\log \rho = f(1/T)$ имеет значительно больший угол наклона. Увеличение угла наклона кривой $\log \rho = f(1/T)$ ниже точки перехода указывает на возрастание энергии активации ε . Как отмечалось при анализе тепловых свойств ферритов, ниже точки

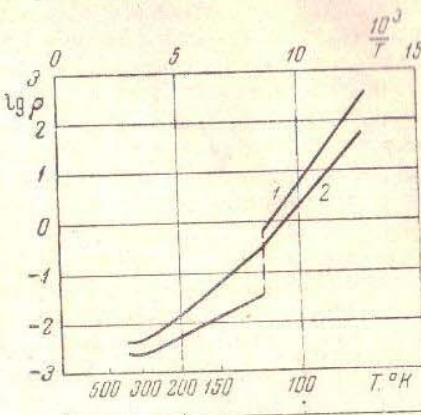


Рис. 39. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ магнетитов
1 — с $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,025$; 2 — с $FeO:Fe_2O_3 = 1:1,08$

перехода магнетит обладает орторомбической структурой и ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} упорядочены в октаэдрических междуузлиях, что приводит к росту ρ и ε ; выше точки перехода структура становится кубической с беспорядочным распределением ионов железа. Как результат упорядоченности ионов железа в орторомбической решетке наблюдается анизотропия электропроводности монокристаллов магнетита. Как показал Калхаун [299], анизотропия наблюдается только в случае охлаждения монокристалла в магнитном поле $H = 9000$ э. При охлаждении без поля электропроводность изотропна. Автор установил также, что ниже точки перехода ρ не следует простому экспоненциальному закону, выраженному уравнением (81). Этот закон можно применить только на отдельных узких участках температуры, для которых можно найти значения ρ_0 и ε . Так, например, при изотропной электропроводности на участке от 40 до 52° К $\rho_0 = 0,687$ ом·см и $\varepsilon = 0,06$ эв, а на участке от 78 до 90° К — $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ ом·см и $\varepsilon = 0,11$ эв.

Особенно хорошо можно проверить правильность предположения о природе электропроводности ферритов на твердых растворах магнетита Fe_3O_4 с хромитом магния MgCr_2O_4 [265]. Замещение ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} в октаэдрических междуузлиях и ионов Fe^{2+} ионами Mg^{2+} приводит к уменьшению электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . В результате указанного ионного замещения электропроводность растворов уменьшается, как видно на рис. 40.

Аналогичное явление наблюдалось Н. А. Смольковым и В. А. Еремкиной [288] при замещении в MgFe_2O_4 ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} .

Естественно ожидать, что замещение в магнетите только ионов Fe^{2+} любыми двухвалентными ионами также должно вести к росту ρ , поскольку электронный обмен между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} ослабляется. Этот факт подтверждается Фунагогавой, Миятой и Усами [266], которые изучали ρ ферритов системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, где $0 \leq x \leq 1,4$. Они установили, что при замещении ионов Fe^{2+} особенно заметен рост ρ_0 , который описывается формулой

$$\rho_0 = 6 \cdot 10^{-3} \frac{x}{1-x} \quad (82)$$

Однако этот рост ρ ферритов стехиометрического состава при замещении ионов Fe^{2+} двухвалентными ионами других металлов во многом зависит от технологии изготовления. По данным Ван-Уитерта [126], значение ρ никелевого феррита уменьшается от 10^6 до 10^3 ом·см, когда температура спекания $T_{\text{спек}}$ возрастает от 1200 до 1350° С. Аналогичные результаты для NiFe_2O_4 были получены позднее также в работе Блюма и др. [125].

Снижение ρ никелевого феррита с повышением $T_{\text{спек}}$ можно объяснить не только повышением плотности материала и умень-

шением его пористости, но и тем, что при высоких $T_{\text{спек}}$ устанавливающееся в феррите кислородное равновесие характеризуется недостатком кислорода по отношению к равновесию при низких температурах. Следовательно, при охлаждении, особенно при закалке, когда благодаря сильной усадке и сокращению пор затруднен доступ кислорода извне в глубинные слои материала, в феррите останутся ионы Fe^{2+} , что приводит к увеличению электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Ферриты с пониженным значением электросопротивления получают также и в том случае, когда спекание проводится в атмосфере, бедной кислородом, например в азоте, гелии или аргоне. Длительное время спекания также способствует понижению ρ феррита; это объясняется тем, что продолжительность спекания способствует более полной эвакуации кислорода из материала. По данным Блэкмана [122], при спекании в атмосфере азота магний-марганцевый феррит имеет $\rho \approx 10^3$ ом·см, но тот же феррит, будучи нагрет в атмосфере кислорода, приобретает $\rho \approx 10^8$ ом·см.

Как уже указывалось выше, закалка способствует получению феррита с низким ρ . Действительно, как показали Купс [303] на $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и Л. И. Конторович [289] на MgFe_2O_4 и $\text{MgCr}_{0,64}\text{Fe}_{1,36}\text{O}_4$, закаленные ферриты имеют ρ на два порядка ниже, чем медленно охлажденные.

Избыток железа в феррите по отношению к стехиометрическому составу способствует образованию твердого раствора феррита с магнетитом, следовательно, ρ феррита понижается благодаря усилению электронного обмена между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Наоборот, при недостатке железа ρ возрастает. Это было показано Ван-Уитертом [126] на никелевом и никель-цинковом ферритах, Джонкером [301] — на кобальтовом и Н. Н. Сиротой и Л. В. Молодцовой [290] — на магний-марганцевом феррите состава $(\text{MnO})_{0,1} \cdot (\text{MgO})_{0,5} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,4}$, обладавшем $\rho \approx 10^6$ ом·см.

Ван-Уитерт не только показал изменение ρ ферритов в зависимости от состава и технологии изготовления, но и определил

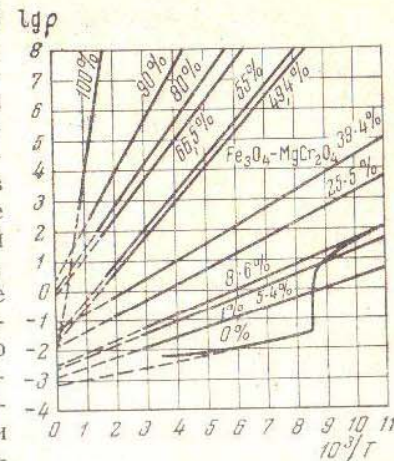
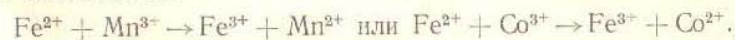


Рис. 40. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов Fe_3O_4 — MgCr_2O_4 (содержание MgCr_2O_4 в растворе указано в мол.%)

знак носителя тока. В ферритах никеля, приготовленных при 1300°C, доминирует дырочная проводимость (p -тип) при недостатке железа и электронная проводимость (n -тип) в случае избытка железа. Ферриты с дырочной проводимостью, отожженные при более высокой температуре, приобретают электронную проводимость.

На различный характер проводимости также указывают В. А. Иоффе, Г. И. Хвостенко и З. Н. Зонн [267]. Авторы установили, что монокристаллы кобальт-цинкового феррита обладают высокой электронной проводимостью, в то время как поликристаллические образцы этого же феррита — малой дырочной проводимостью.

Резкое изменение ρ феррита может быть иногда вызвано присутствием в феррите небольшого количества инородных ионов. Так, например, добавление в феррит ионов с высокой валентностью таких, как Ti^{4+} , Sn^{4+} и других, ведет к частичному превращению ионов Fe^{3+} в ионы Fe^{2+} , а это понижает ρ материала. Особенно это заметно на примере введения ионов Ti^{4+} в гематит Fe_2O_3 , который имеет $\rho \leq 10^9$ ом·см. Добавление 1% TiO_2 в гематит и спекание при 1200°C в воздушной атмосфере дает материал $(Ti_8 Fe_8^{2+} Fe_{1+26}^{3+})_2 O_3$ с $\rho = 10$ ом·см [300]. Как видно из структурной формулы, число образовавшихся ионов Fe^{2+} равно числу введенных ионов Ti^{4+} . Ван-Уитерт [268], вводя небольшие добавки марганца и кобальта (0,02%), добился увеличения ρ никелевого феррита от 10^6 до 10^{10} ом·см (рис. 41) и магниевого феррита от 10^4 до 10^{11} ом·см. Это увеличение можно объяснить следующим образом. Третьи ионизационные потенциалы атомов марганца и кобальта выше, чем третий потенциал атома железа ($V_{Fe^{3+}} = 30,63$ эв, $V_{Co^{3+}} = 34,00$ эв и $V_{Mn^{3+}} = 34,20$ эв), следовательно, ионы Mn^{3+} и Co^{3+} , добавляемые в феррит, будут понижать концентрацию ионов Fe^{2+} в феррите путем повышения их валентности:



Поскольку электропроводность в ферритах обусловлена электронным обменом между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , то в ферритах-гранатах, содержащих только ионы Fe^{3+} , электросопротивление, очевидно, должно быть высоким. Действительно, экспериментально было обнаружено [134], что у иттриевого феррита-граната при введении в него 0,5% Мп, Со или Ni $\rho > 10^{12}$ ом·см. Андерсон [269], исследовавший ρ ферритов-гранатов $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, $30/11 Y_2O_3 \cdot 3/11 Nb_2O_5 \cdot 5Fe_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 4,4Fe_2O_3 \cdot 0,6 Ga_2O_3$, нашел, что у иттриевого феррита-граната при комнатной температуре $\rho \approx 10^{11}$ ом·см, но при замещении ионов Y^{3+} ионами Nb^{3+} или ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} значительно понижается. Вервиль и Руверс [291] получили для $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ при 40°C значение $\rho \approx 10^{10}$

ом·см, которое понижается при замещении ионов Y^{3+} ионами Ca^{2+} или ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} или Si^{4+} .

В последнее время Я. М. Ксендзовым и В. А. Стоговой [292] показано, что электропроводность феррита-граната иттрия

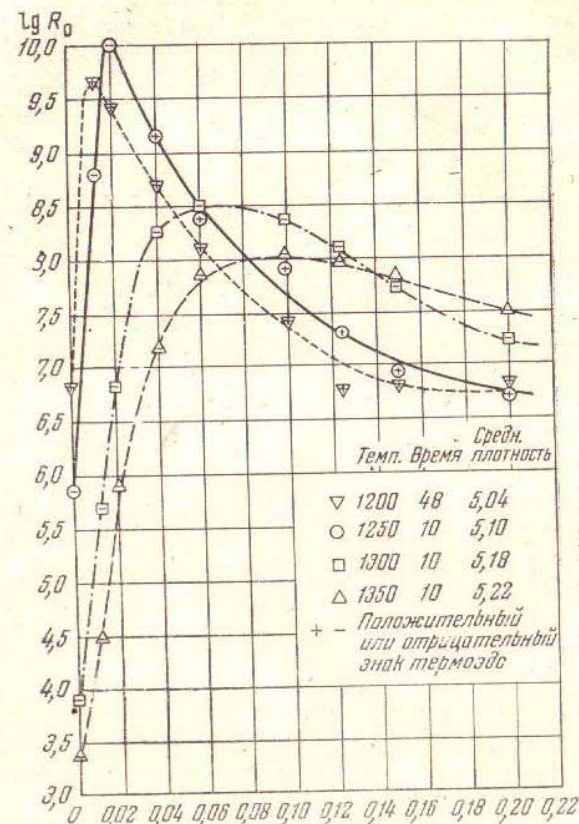


Рис. 41. Зависимость удельного электросопротивления $Ni_{0,1}Fe_{1,9}Mn_xO_4$ от содержания марганца при различных термообработках

существенно зависит от температуры его спекания. При высоких температурах спекания электропроводность этого феррита-граната возрастает, что авторы объясняют образованием в нем за счет нагревания ионов Fe^{2+} . Если же в состав феррита-граната вводятся небольшие количества Cu_2O или V_2O_5 , снижающие $T_{спек}$ до 1150 — 1200°C, то это приводит к росту электросопротивления до величин, близких к ρ монокристаллов.

Несмотря на то, что уже накоплен значительный экспериментальный материал по электропроводности ферритов, некоторые опытные факты требуют теоретической разработки. Так, например, отсутствует ясность в механизме понижения электросопротивления ферритов, в которых ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} или Li^+ замещаются ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} . Понижение ρ ферритов при таком замещении было подтверждено измерениями на твердых растворах NiFe_2O_4 — ZnFe_2O_4 [222, 293, 294], NiFe_2O_4 — MgFe_2O_4 — ZnFe_2O_4 [295] и $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ — CdFe_2O_4 [170].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Snoek. *Physica*, 1936, 3, N 6, 463.
2. J. L. Snoek. *Philips Tech. Rev.*, 1946, 8, N 12, 353.
3. Л. И. Рабкин, Н. Н. Шольд. Магнитодиэлектрики и феррокатушки. М.—Л., Госэнергоиздат, 1948.
4. Я. Сноек. Исследования в области новых ферромагнитных материалов. М., ИЛ, 1949.
5. Л. И. Рыбкин, Б. Ш. Эпштейн. Неметаллические ферромагнетики (ферриты) в аппаратуре связи. М., Связьиздат, 1955.
6. А. Д. Фокс, С. Е. Миллер, М. Т. Вейс. Свойства ферритов и их применение в диапазоне СВЧ. М., Изд. «Советское радио», 1956.
7. Л. А. Фоменко. УФН, 1958, 64, № 4, 669—731.
8. Г. А. Смоленский, А. Г. Гуревич. Ферромагнитные полупроводники. В сб.: «Полупроводники в науке и технике». Изд-во АН СССР, т. II. М.—Л., 1958, стр. 349—424.
9. J. Smit, H. P. J. Wijn. *Ferrites*, Amsterd., 1959.
10. Л. И. Рабкин. Высокочастотные ферромагнетики. М., Физматгиз, 1960.
11. А. Г. Гуревич. Ферриты на сверхвысоких частотах. М., Физматгиз, 1960.
12. Некоторые применения ферритов в антенно-волноводной технике. Сборник под ред. А. Л. Микаэляна. М., Изд. «Советское радио», 1958.
13. E. Albers-Schoenberg. *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, N 2, 154.
14. W. H. Bragg. *Nature*, 1915, 95, 561; *Phil. Mag.*, 1915, 30, 305.
15. S. Nishikawa. *Proc. Tokyo math.-phys. Soc.*, 1915, 8, 199.
16. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. М., Гостехиздат, 1950.
17. F. G. Brockman. *Electr. Eng.*, 1951, 70, N 6, 489.
18. Г. Б. Боккий. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1960.
19. E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann. *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, N 4, 174.
20. P. B. Braun. *Nature*, 1952, 170, 1123.
21. R. Pauthenet, L. Bochirol. *J. Phys. et Rad.*, 1951, 12, 249.
22. E. W. Gorter. *C. R.*, 1950, 230, 192.
23. E. W. Gorter. *Nature*, 1950, 165, 798.
24. R. Pauthenet. *C. R.*, 1950, 230, 1842.
25. R. Pauthenet. *Ann. de Phys.*, 1952, 7, 710 (русс. пер. в сб.: «Проблемы современной физики». 1954, № 6).
26. C. Guillaud, M. Roux. *C. R.*, 1949, 229, 1133.
27. L. Néel. *Ann. de Phys.*, 1948, 3, 137 (сокр. русск. пер. в сб.: «Антиферромагнетизм», ИЛ, 1956, стр. 56).
28. L. Néel. *C. R.*, 1950, 230, 190.
29. E. W. Gorter. *Philips Res. Rep.*, 1954, 9, N 4, 295; N 5, 321; N 6, 403 (русс. пер. в УФН, 1955, 57, № 2, 279; № 3, 435).
30. F. G. Brockman. *Phys. Rev.*, 1950, 77, 841.
31. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer, J. H. van Santen. *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 1091.
32. J. H. de Boer, J. H. van Santen, E. J. W. Verwey. *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1032.
33. H. B. Callen, S. E. Harrison, C. J. Krissman. *Phys. Rev.*, 1956, 103, N 4, 851.
34. C. J. Krissman, S. E. Harrison. *Phys. Rev.*, 1956, 103, N 4, 857.
35. S. Krupicka, K. Zaveřa. *Чехосл. физич. журнал*, 1959, 9, № 3, 324.
36. G. Aminoff. *Zs. f. Kristallogr.*, 1926, 64, 475.
37. L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol. *J. Phys. et Rad.*, 1950, 11, 208.
38. L. Néel. *C. R.*, 1954, 239, 8.
39. F. Bertaut, F. Forrat. *C. R.*, 1956, 242, N 3, 382.
40. S. Geller, M. A. Gilleo. *Acta Cryst.*, 1957, 10, N 3, 239.
41. P. P. Ewald, C. Hermann. *Strukturbericht*, 1913—1928. Leipzig, 1931, 363.
42. M. A. Gilleo, S. Geller. *Phys. Rev.*, 1958, 110, N 1, 73.
43. F. Bertaut, F. Forrat. *C. R.*, 1957, 244, 96.
44. S. Geller, M. A. Gilleo. *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, 3, N 1, 30.
45. R. Pauthenet. *Ann. de Phys.*, 1958, 3, N 5—6, 424.
46. L. R. Maxwell, S. J. Pickart. *Phys. Rev.*, 1954, 96, N 6, 1501.
47. S. Geller, E. A. Wood. *Acta Cryst.*, 1956, 9, 563.
48. S. Geller. *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, N 6, 1236.
49. S. Geller. *Acta Cryst.*, 1958, 11, 565.
50. A. Ruggiero, R. Ferro. *Gazz. Chim. Ital.*, 1955, 85, N 7—8, 892.
51. R. M. Bozorth, Y. Kramer, J. P. Remeika. *Phys. Rev. Letters*, 1958, 1, N 1, 3.
52. R. N. Summergrad, E. Banks. *J. Phys. a. Chem. Solids*, 1957, 2, N 4, 312.
53. V. Adelsköld. *Ark. Kemi. Min., Geol.*, 1938, 12A, N 29, 1.
54. F. G. Brockman. *Electr. Eng.*, 1952, 71, N 7, 644.
55. G. W. Rathenau. *Rev. Mod. Phys.*, 1953, 25, N 1, 297.
56. P. B. Braun. *Nature*, 1952, 170, 708.
57. J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. van Oosterhout. *Philips Tech. Rev.*, 1952, 13, N 7, 194.
58. G. W. Jonker, H. P. J. Wijn, P. B. Braun. *Philips Tech. Rev.*, 1956, 18, N 6, 145.
59. P. B. Braun. *Philips Res. Rep.*, 1957, 12, N 6, 491.
60. E. Posnjak, T. E. W. Barth. *Phys. Rev.*, 1931, 38, N 12, 2234.
61. F. Barblan, E. Brandenberg, P. Niggli. *Helv. Chim. Acta*, 1944, 27, N 1, 88.
62. A. Hoffman. *Nature*, 1938, 26, 431.
63. B. F. Decker, J. S. Kasper. *Acta Cryst.*, 1957, 10, N 4, 332.
64. F. Bertaut. *Acta Cryst.*, 1950, 3, 473.
65. F. Bertaut, L. Bochirol, P. Blum. *C. R.*, 1950, 230, 764.
66. С. П. Шубин, С. В. Вонсовский. *Sov. Phys.*, 1935, 7, 292; 1936, 10, 348.
67. Я. И. Френкель. *Zs. f. Phys.*, 1928, 49, 31.
68. W. Heisenberg. *Zs. f. Phys.*, 1928, 49, 619.
69. L. Oertel. *Zs. f. Phys.*, 1937, 107, 746.
70. K. Ariyama. *Sc. Rep. Inst. Phys. Chem. Res.*, 1937, 32, 103.
71. S. Miyahara. *Zs. f. Phys.*, 1939, 113, 247.
72. A. Wilson. *Proc. Roy. Soc.*, 1931, 133, 458; 1931, 134, 277.

73. С. В. Вонсовский, Е. Н. Агафонова. Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 92.
74. P. Weiss, R. Forrer. Ann. de Phys., 1929, 12, 279.
75. Я. Г. Дорфман. Изв. АН СССР, серия физ., 1952, 16, № 4, 412.
76. P. Weiss. J. Phys., 1907, 6 (4), 661.
77. A. Serres. Ann. de Phys., 1932, 17, 53.
78. M. Fallot, P. Maroni. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 256.
79. Y. Yafet, C. Kittel. Phys. Rev., 1952, 87, 290 (русс. пер. в сб.: «Антиферромагнетизм». ИЛ, 1956, стр. 171).
80. P. W. Anderson. Phys. Rev., 1956, 102, 1008.
81. C. Guiffaud. J. Phys. et Rad., 1951, 12, 239.
82. J. S. van Wieringen. Phys. Rev., 1953, 90, 488.
83. К. П. Белов, К. М. Большова, Т. А. Елкина, М. А. Зайцева. Изв. АН СССР, серия физ., 1958, 22, № 10, 283.
84. C. G. Shull, E. O. Wollan, W. C. Koehler. Phys. Rev., 1951, 84, 912.
85. A. M. McReynolds, T. Riste. Phys. Rev., 1954, 95, N 5, 1161.
86. J. M. Hastings, L. M. Corliss. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, N 1, 114.
87. G. E. Bacon, F. F. Roberts. Acta Cryst., 1953, 6, 57.
88. V. C. Wilson, J. S. Kasper. Phys. Rev., 1954, 95, N 6, 1408.
89. E. Prince. Phys. Rev., 1956, 102, N 3, 674.
90. F. Bertaut, F. Forrat, A. Herpin, P. Meriel. C. R., 1956, 243, 898.
91. W. C. Koehler, E. O. Wollan. J. Phys. Chem. Solids, 1957, 2, 100.
92. R. Pauthenet. C. R., 1956, 242, 1859.
93. R. A. Leonard, J. C. Barbier, R. Pauthenet. C. R., 1956, 242, 2531.
94. F. Niessen. Philips Res. Rep., 1954, 9, N 3, 197.
95. H. Kramers. Physica, 1934, 1, 182 (русс. пер. в сб.: «Антиферромагнетизм». ИЛ, 1956, стр. 185).
96. C. G. Shull, J. S. Smart. Phys. Rev., 1949, 76, 1256.
97. P. W. Anderson. Phys. Rev., 1950, 79, 350, 705.
98. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов. Докл. АН СССР, 1956, 107, № 1, 37.
99. С. В. Вонсовский. Изв. АН СССР, серия физ., 1954, 18, № 3, 312.
100. Н. Карпан. Phys. Rev., 1952, 86, N 1, 121.
101. К. Б. Власов, Б. Х. Ишмухаметов. ЖЭТФ, 1954, 27, № 1(7), 71.
102. P. W. Anderson. Phys. Rev., 1951, 83, 1260 (русс. пер. в сб.: «Антиферромагнетизм». ИЛ, 1956, стр. 240).
103. С. В. Вонсовский, Ю. М. Сеидов. Изв. АН СССР, серия физ., 1954, 18, № 3, 319.
104. Н. Н. Боголюбов. Лекции по квантовой статистике. Киев, 1949 (на укр. яз.).
105. Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов. ЖЭТФ, 1949, 19, 251, 256.
106. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов. Докл. АН СССР, 1953, 93, № 3, 431; 1954, 96, № 6, 1139.
107. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош. Докл. АН СССР, 1956, 109, № 5, 931.
108. Е. И. Кондорский, А. С. Пахомов, Т. Шиклош. Радиотехника и электроника, 1957, 2, № 3, 334.
109. С. В. Тябликов. Физ. метал. и металловед., 1956, 3, № 1, 1.
110. С. В. Тябликов. Физ. метал. и металловед., 1959, 8, № 1, 152.
111. А. П. Комар, Н. М. Рейнов, С. С. Шалыт. Изв. АН СССР, серия физ., 1954, 18, № 3, 406.
112. J. S. Kouvel. Phys. Rev., 1956, 102, 1489.
113. Е. Н. Яковлев. Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 699.
114. K. Yosida, M. Tachiki. Progr. theoret. Phys., 1957, 17, N 3, 331.

115. J. C. Slonczewski. Phys. Rev., 1958, 110, N 6, 1341.
116. B. R. Cooper. Phys. Rev., 1958, 112, N 2, 395.
117. И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 32, № 6, 1547.
118. И. Е. Дзялошинский. ЖЭТФ, 1957, 33, № 6, 1457.
119. С. В. Вонсовский, Е. А. Туров. J. Appl. Phys., Suppl. to, 1959, 30, N 4, 9.
120. Е. А. Туров, В. Г. Шавров. Труды Ин-та физики металлов Уральского филиала АН СССР, 1958, № 20, 101.
121. А. А. Гусев. Кристаллография, 1959, 4, № 5, 695.
122. L. C. F. Blackman. Trans. British. Ceram. Soc., 1957, 56, N 11, 624.
123. D. L. Fresh. Proc. IRE, 1956, 44, N 10, 1303.
124. H. Kedesdy, A. Tauber. J. Metals, 1957, 9, N 9, 1140.
125. S. L. Blum, J. E. Zneimer, H. Zlotnick. J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, N 5, 143.
126. L. G. van Uitert. J. Chem. Phys., 1955, 23, N 10, 1883.
127. A. L. Stuijts. Trans. British Ceram. Soc., 1956, 55, N 1, 57.
128. P. Levesque, L. Gerlach. J. Amer. Ceram. Soc., 1966, 39, N 3, 119.
129. G. Economos. J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, N 7, 241; N 8, 292; N 9, 353; N 10, 353; N 11, 408.
130. R. W. Johnston, C. C. Palmer. Ceram. Age, 1956, 67, N 3, 16.
131. D. M. Grimes, J. W. Kuiper. Bull. Amer. Phys. Soc., 1955, 30, N 4, 29.
132. D. M. Grimes, L. Thomassen, C. F. Jefferson, N. C. Kothary. J. Chem. Phys., 1955, 23, N 11, 2205.
133. L. C. F. Blackman. J. Appl. Phys., 1957, 28, N 12, 1511.
134. L. G. van Uitert, F. W. Swanekamp. J. Appl. Phys., 1957, 28, N 12, 1513.
135. J. W. Nielsen. J. Appl. Phys., 1958, 29, N 3, 390.
136. J. W. Nielsen, E. F. Dearborn. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 5, N 3, 202.
137. Такэи, Сугимото. Японские патенты 6981, 29.09.1955 и 6982, 29.09.1955.
138. Карасава, Комацу. Японский патент, 8588, 25.11.1955.
139. L. Weil, L. Bochirol. C. R., 1951, 232, 1807.
140. H. J. McSkimin, A. J. Williams, R. M. Bozorth. Bull. Amer. Phys. Soc., 1954, 29, N 4, 28.
141. А. С. Бережной. Огнеупоры, 1953, 18, № 1, 8.
142. P. O. Hoffman. J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, N 7, 250.
143. C. M. van der Burgt. Philips. Res. Rep., 1953, 8, 91.
144. И. П. Голямина. Акустический журнал, 1956, 2, № 2, 225.
145. M. E. Fine, N. T. Kenney. Phys. Rev., 1954, 94, N 6, 1573; 96, N 4, 1487.
146. D. F. Gibbons. J. Appl. Phys., 1957, 28, N 7, 810.
147. В. И. Евсеев. Электричество, 1956, № 9, 23.
148. R. W. Millar. J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, N 1, 215.
149. T. Okamura. Sci. Rep. Tohoku Univ., 1932, 21, 231.
150. E. J. W. Verwey. Nature, 1939, 144, 327.
151. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeijn. J. Chem. Phys., 1947, 15, N 4, 181.
152. L. R. Bickford. Phys. Rev., 1950, 78, N 4, 449.
153. L. R. Bickford. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, N 1, 75.
154. S. C. Abrahams, B. A. Calhoun. Acta Cryst., 1953, 6, 105.
155. H. J. Williams, R. M. Bozorth. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, N 1, 79.
156. H. J. Williams, R. M. Bozorth, M. Goertz. Phys. Rev., 1953, 91, N 5, 1107.
157. W. C. Hamilton. Phys. Rev., 1958, 110, N 5, 1050.
158. L. Néel, P. Brochet. C. R., 1950, 230, 280.

159. E.F. Westrum, D.M. Grimes. *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, N 6, 761; *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, N 1/2, 44.
160. J.M. Hastings, L.M. Corliss. *Phys. Rev.*, 1956, **102**, N 6, 1460.
161. E.W. King. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, N 22, 5849; *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, N 4, 410.
162. S.S. Todd, E.G. King. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, N 18, 4547.
163. K.R. Bonnickson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, N 6, 1480.
164. T. Inoue, Sh. Iida. *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, **13**, N 6, 656.
165. М. С. Шудьга. Дополнение к Украинскому физич. журналу, 1957, **2**, № 2, 54.
166. E. Kato. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, **31**, N 1, 108, 113.
167. R. Collongues. *C. R.*, 1955, **241**, 1577; *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, N 2, 261.
168. R.S. Weisz. *Ceram. Ind.*, 1952, **58**, N 4, 130; N 5, 76.
169. R. Collongues, F. Chaudron. *C. R.*, 1950, **231**, 143.
170. Н. А. Смольков, С. А. Довба. *Вестник МГУ*, 1958, № 4, 155.
171. E. Kordes, E. Röttig. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, **264**, N 1, 34.
172. X. С. Валеев, Н. Г. Дроздов, А. Л. Фрумкин. *ЖТФ*, 1957, **27**, № 11, 2517.
173. А. И. Августиник, Е. П. Васильев. *Ж. прикл. химии*, 1956, **29**, № 6, 941.
174. L. Weil. *C. R.*, 1950, **231**, 122.
175. J. Kruckenberg. *Arkiv. Mat., Astron., Fys.*, 1906, **2**, 5.
176. D. Douthett, S. A. Freidberg. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, **3**, N 3, 226; *J. Appl. Phys.*, 1959, **30**, N 4, Suppl., 21C.
177. E. W. Gorter. *Advances in Physics*, 1957, **6**, N 23, 336.
178. C. Guillaud, H. Creveaux. *C. R.*, 1950, **230**, 1256, 1458.
179. C. Guillaud, M. Sage. *C. R.*, 1951, **232**, 944.
180. C. Guillaud. *J. Phys. et Rad.*, 1951, **12**, 239.
181. G. O. Jones, F. F. Roberts. *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65B**, 390.
182. L. M. Corliss, J. M. Hastings, F. G. Brockman. *Phys. Rev.*, 1953, **90**, N 6, 1013.
183. Д. Бэкон. Дифракция нейтронов, М., ИЛ, 1957.
184. J. M. Hastings, L. M. Corliss. *Phys. Rev.*, 1956, **104**, N 2, 328.
185. R. Nathans, S. J. Pickart, I. E. Harrison, C. J. Kriessman. *Proc. IRE*, paper 2182R, okt., 1956.
186. W. A. Yager, F. R. Merritt, C. Guillaud. *Phys. Rev.*, 1951, **81**, N 3, 477.
187. T. Okamura, Y. Torizuka, Y. Kojima. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, N 5, 910.
188. W. A. Yager, J. K. Galt, F. R. Merritt, E. A. Wood. *Phys. Rev.*, 1950, **80**, N 4, 744.
189. Н. А. Смольков. *Вестник МГУ*, 1959, № 2, 85.
190. C. Guillaud, A. Michel. *J. Phys. et Rad.*, 1951, **12**, 65.
191. L. R. Maxwell, S. J. Pickart, R. W. Hall. *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 206.
192. L. R. Maxwell, S. J. Pickart. *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1120.
193. T. R. McGuire, S. W. Greenwald. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, N 1, 22.
194. W. D. Derbyshire, H. J. Yearian. *Phys. Rev.*, 1958, **112**, N 5, 1603.
195. E. W. Gorter, J. A. Schulkes. *Phys. Rev.*, 1953, **90**, N 3, 487.
196. S. Miyahara, H. Ohnishi. *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, N 12, 1296.
197. P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz. *J. Appl. Phys.*, 1959, **30**, N 4, Suppl. 27S.

198. L. R. Maxwell, S. J. Pickart. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1954, **29**, N 3, 35; *Phys. Rev.*, 1954, **94**, N 5, 1433.
199. W. E. Henry. *Phys. Rev.*, 1958, **112**, N 2, 326.
200. A. H. Mones, E. Banks. *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, N 3, 217.
201. C. Guillaud, G. Villers. *C. R.*, 1956, **242**, N 24, 2817.
202. E. F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, S. Pickart. *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, N 2—3, 404.
203. G. L. van Uiter, F. W. Swanekamp. *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, N 4, 482.
204. U. Enz, J. F. Fasz, H. P. J. Wijn. *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, N 2—3, 363.
205. E. W. Gorter. *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, N 2—3, 367.
206. R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh. *Phys. Rev.*, 1956, **103**, N 3, 572.
207. R. M. Bozorth, V. Kramer, J. P. Remeika. *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, N 1, 3.
208. R. M. Bozorth, V. Kramer. *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, № 2—3, 393.
209. К. П. Белов, М. А. Зайцева, А. В. Педько. *ЖЭТФ*, 1959, **36**, № 6, 1672.
210. R. M. Bozorth. *Phys. Rev. Letters*, 1958, **1**, N 10, 362.
211. R. Pauthenet. *C. R.*, 1956, **243**, N 20, 1499.
212. R. Pauthenet. *C. R.*, 1956, **243**, N 22, 1737.
213. R. Pauthenet. *J. Phys. et Rad.*, 1957, **18**, N 6, 31S; N 11, 70S.
214. R. Pauthenet. *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, N 3, 293.
215. S. Geller, M. A. Gilileo. *Acta Cryst.*, 1957, **10**, N 12, 787.
216. M. A. Gilileo, S. Geller. *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, N 3, 380.
217. W. E. Henry. *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, N 3, 524.
218. J. H. van Vleck. *J. Phys. et Rad.*, 1951, **12**, 262.
219. G. Villers, J. Lories. *C. R.*, 1957, **245**, N 23, 2033.
220. G. Villers, R. Pauthenet, J. Lories. *J. Phys. et Rad.*, 1959, **20**, N 2—3, 382.
221. Н. Н. Шольц, К. А. Пискарев. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1952, **16**, № 6, 739.
222. Н. Н. Шольц. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1954, **18**, № 4, 465.
223. К. А. Пискарев. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1959, **23**, № 3, 289.
224. Л. И. Рабкин. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1959, **23**, № 4, 473.
225. Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1958, **22**, № 10, 1217.
226. К. Д. Захаров. *Технология изготовления ферритов*, М., Изд. Моск. Дома научно-техн. пропаганды им. Ф. Э. Дзержинского, 1958.
227. Г. А. Смоленский. *Докл. АН СССР*, 1951, **78**, № 5, 921; *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1952, **16**, № 6, 728.
228. Н. А. Смольков, Дай До-шен. *Изв. ВУЗов, физика*, 1959, № 5, 175.
229. Н. С. Акулов. *Ферромагнетизм*, М., 1939.
230. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур. *Ферромагнетизм*, Гостехиздат, 1948.
231. Н. Л. Брюхатов. *Изв. АН СССР, серия физ.*, 1957, **21**, № 9, 1268.
232. V. Quittner. *Ann. de Phys.*, 1909, **30**, 289.
233. C. H. Li. *Phys. Rev.*, 1932, **40**, N 6, 1002.
234. J. K. Galt, B. T. Matthias, J. P. Remeika. *Phys. Rev.*, 1950, **79**, N 2, 391.
235. D. M. Healy. *Phys. Rev.*, 1952, **86**, N 6, 1009.
236. R. M. Bozorth, E. F. Tilden, H. J. W. Williams. *Phys. Rev.*, 1955, **99**, N 6, 1788.
237. J. K. Galt, W. A. Yager, J. P. Remeika, F. R. Merritt. *Phys. Rev.*, 1951, **81**, N 3, 470.

238. C. J. Kriessman, S. E. Harrison, H. S. Belson. J. Appl. Phys., 1958, 29, N 3, 452.
239. T. Okamura, Y. Kojima. Phys. Rev., 1952, 86, 1040.
240. J. Smit, H. G. Beljers. Philips Res. Rep., 1955, 10, N 2, 113.
241. S. L. Blum, J. E. Zneimer. J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, N 6, 208.
242. V. J. Folen, G. T. Rado. Bull. Amer. Phys. Soc., 1956, 1, N 3, 132.
243. V. J. Folen, G. T. Rado. J. Appl. Phys., 1958, 29, N 3, 438.
244. R. F. Pearson. J. Phys. et Rad., 1959, 20, N 2—3, 409; J. Appl. Phys., Suppl. to, 1960, 31, N 5, 160.
245. B. A. Calhoun, W. V. Smith, J. Overmeyer. J. Appl. Phys., 1958, 29, N 3, 427.
246. J. F. Dillon. Phys. Rev., 1957, 105, 759.
247. R. V. Jones, G. P. Rodrique, W. P. Wolf. J. Appl. Phys., 1958, 29, N 3, 434.
248. P. Popper. Magnetostriction of Ferrites. В кн.: С. Е. Richards, A. C. Lynch. Soft Magnetic Materials for Telecommunications. London, Pergamon Press, 1953, p. 322—332.
249. C. M. van der Burgt. J. Acoust. Soc. Amer., 1956, 28, N 6, 1020.
250. М. А. Грабовский. Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., 1950, 14, № 6, 530.
251. Н. А. Смольков. Физ. метал. и металловед., 1956, 2, № 1, 10.
252. C. W. Diethelm. Techn. Mitt. PTT, 1951, 29, N 8, 281.
253. U. Enz. Tech. Mitt. PTT, 1955, 33, N 6, 209.
254. C. Guillaud. Rev. Mod. Phys., 1953, 25, N 1, 64.
255. R. Vautier. C. R., 1952, 235, N 5, 356.
256. D. F. Bleil, A. R. Butz. Bull. Amer. Phys. Soc., 1954, 29, N 3, 42.
257. L. R. Bickford, J. Pappis, J. L. Stull. Phys. Rev., 1955, 99, N 4, 1210.
258. R. M. Bozorth, J. G. Walker. Phys. Rev., 1952, 88, N 5, 1209.
259. H. Lennartz. Funk-Technik, 1954, 9, N 17, 468.
260. П. В. Голубцов. Вестник МГУ, 1956, № 2, 45.
261. H. Thiede. Acustica, 1954, 4, N 5, 532.
262. E. J. W. Verwey, J. H. de Boer. Rec. trav. Chim., 1936, 55, N 6, 531.
263. J. Koenigsberger, K. Schilling. Ann. Phys., 1910, 32, N 4, 208.
264. H. Sachse. Z. Phys., 1931, 70, 539.
265. E. J. W. Verwey. Oxidic Semiconductors. В кн.: Semiconducting materials. Butterworths Scientific Publications. London, 1951, p. 151—161.
266. Z. Funatogawa, N. Miyata, S. Usami. J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, N 6, 854.
267. В. А. Иоффе, Г. И. Хвостенко, З. Н. Зонн. ЖТФ, 1957, 27, № 9, 1985.
268. L. G. van Uitert. J. Chem. Phys., 1956, 24, N 2, 306.
269. E. E. Anderson. J. Appl. Phys., 1959, 30, N 4, Suppl. 299.
270. E. Eshenfelder. J. Appl. Phys., 1958, 29, 378.
271. К. П. Белов, С. А. Никитин. Физ. метал. и металловед., 1960, 9, № 3, 470—472.
272. M. Tachiki. Progr. theoret. Phys., 1960, 23, N 6, 1055—1072.
273. Е. А. Туров, В. Е. Найш. Физ. метал. и металловед., 1960, 9, № 1, 10—18.
274. К. П. Белов, М. А. Зайцева, А. В. Педько. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, Изд. АН БССР, 1960, стр. 212—218.
275. К. Р. Belov, A. V. Pedko. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl. 55.
276. D. T. Edmonds, R. G. Petersen. Phys. Rev. Letters, 1959, 2, № 12, 499.
277. H. Meyer, A. B. Harris. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl. 49.
278. J. E. Kunzler, L. W. Walker, J. K. Galt. Phys. Rev., 1960, 119, N 5, 1609.
279. V. J. Folen. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl. 166.
280. R. F. Penoyer, M. W. Shafer. J. Appl. Phys., 1959, 30, N 4, Suppl. 315.
281. G. P. Rodrique, R. Meyer, R. V. Jones. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl. 376.
282. К. П. Белов, В. Ф. Белов, В. А. Тимофеева. Кристаллография, 1960, 5, № 5, 732.
283. А. Г. Гуревич, И. Е. Гублер. Физ. твердого тела, 1959, 1, № 12, 1856.
284. H. Watanabe. J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, N 4, 511.
285. L. R. Bickford. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 5, Suppl. 259.
286. G. Villers. C. R., 1959, 248, N 21, 1973.
287. R. Pauthenet, G. Rimet. C. R., 1959, 249, N 5, 656.
288. Н. А. Смольков, В. А. Еремкин. Вестник МГУ, 1959, № 2, 93.
289. Л. И. Конторович. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, Изд. АН БССР, 1960, стр. 196—198.
290. Н. Н. Сирота, Л. В. Молодцова. Инж.-физ. журнал, 1959, 2, № 6, 116.
291. J. Verwey, B. J. M. Roovers. Solid State Phys. in Electron. and Telecomm., v. 3, p. I. London—New York, Acad. Press, 1960, p. 475—487.
292. Я. М. Ксендзов, В. А. Стогова. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, Изд. АН БССР, 1960, стр. 286—297.
293. R. L. Harvey, I. J. Hegyi, H. W. Leverenz. RCA Rev., 1950, 9, N 3, 321.
294. Л. И. Рабкин, З. И. Новикова. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, Изд. АН БССР, 1960, стр. 146—158.
295. Н. Н. Сирота, Э. З. Кацнельсон. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, АН БССР, 1960, стр. 263—271.
296. H. Ohnishi, T. Teranishi, S. Miyahara. J. Phys. Soc. Japan, 1959, 14, N 1, 106.
297. J. D. Dunitz, L. E. Orgel. J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, N 1, 20.
298. J. B. Goodenough, A. L. Loeb. Phys. Rev., 1955, 98, 391.
299. В. А. Calhoun. Phys. Rev., 1954, 94, N 6, 1577.
300. E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn, G. W. van Oosterhout. Philips Res. Rep., 1950, 5, 173.
301. G. H. Jonker. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 9, N 2, 165.
302. Н. Н. Сирота. Ферриты. Сборник докладов III Всесоюз. совещания по ферритам, июнь 1959 г. Минск, Изд. АН БССР, 1960, стр. 50—73.
303. C. G. Koops. Phys. Rev., 1951, 83, N 1, 121.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
А. С. Боровик-Романов. Антиферромагнетизм	7
§ 1. Введение	7
Глава I. Магнитная структура	11
§ 2. Нейтронографическое определение магнитных структур	11
§ 3. Магнитная симметрия	15
Глава II. Магнитные свойства антиферромагнетиков в слабых полях	18
§ 4. Анизотропия антиферромагнитных монокристаллов	20
§ 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости	27
Глава III. Основные теоретические представления	34
§ 6. Обменное взаимодействие и основное состояние антиферромагнетизма	34
§ 7. Теория молекулярного поля	35
§ 8. Термодинамическая теория антиферромагнетизма	39
Глава IV. Антиферромагнетики в сильных магнитных полях	42
§ 9. Опрокидывание подрешеток антиферромагнетика в магнитном поле	42
§ 10. Разрушение антиферромагнитного упорядочивания в сильных магнитных полях	47
Глава V. Тепловые и механические свойства антиферромагнетиков	54
§ 11. Теплоемкость и энтропия	55
§ 12. Аномалии коэффициента расширения	57
§ 13. Упругие свойства антиферромагнетиков	58
Глава VI. Специальные классы антиферромагнетиков	60
§ 14. Антиферромагнетики со слоистыми структурами	60
§ 15. Антиферромагнитные металлы	64
§ 16. Слабый ферромагнетизм антиферромагнетиков	70
§ 17. Пьезомагнетизм и магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках	79
Глава VII. Энергетический спектр антиферромагнетиков при низких температурах	85
§ 18. Теория спиновых волн в антиферромагнетиках	85
§ 19. Определение энергетической щели в спектре антиферромагнетиков методом антиферромагнитного резонанса	94
Глава VIII. Температурная зависимость спонтанной намагниченности подрешеток	101
§ 20. Экспериментальные методы	101

§ 21. Температурная зависимость спонтанной намагниченности подрешеток в окрестности T_N	108
§ 22. Область температур, близких к 0°K	109
Литература	112
А. С. Пахомов, Н. А. Смольков. Ферриты	119
Структура и некоторые физические свойства	119
Введение	119
Глава I. Кристаллическая структура и кристаллохимия ферритов	120
а) Ферриты со структурой шпинели и гаусманита	120
б) Ферриты-гранаты и ортоферриты	127
в) Ферриты со структурой магнетоплumbита	133
г) Ферриты с другими структурами	138
Глава II. Теория магнетизма ферритов	140
а) Ранние работы	140
б) Квазиклассическая теория Неэля	143
в) Обобщенная теория Неэля	150
г) Первоначальная квантовая теория	154
д) Современная квантовая теория	158
Глава III. Некоторые физические свойства ферритов	165
а) Тепловые свойства	165
б) Намагниченность насыщения ферритов-шпинелей	171
в) Намагниченность насыщения ферритов-гранатов	180
г) Намагниченность насыщения других ферритов	183
д) Статические магнитные характеристики	186
е) Магнитная анизотропия	192
ж) Магнитострикция	197
з) Электропроводность	200
Литература	206

ИТОГИ НАУКИ, вып. 4
Антиферромагнетизм и ферриты

Утверждено к печати
Всесоюзным институтом
научно-технической информации

Редактор Издательства Л. К. Николаева
Технический редактор Л. А. Сушкова
Корректоры Л. Ю. Розенберг, В. Т. Макаров

РИСО АН СССР № 1-123В.

Сдано в набор 25/VIII 1981 г. Подписано к печати 22/I-1982 г.
Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 13^{1/2}. Уч.-издат. л. 12,2. Тираж 3500 экз.
Т-01126. Изд. № 248. Тип. зак. № 3979

Цена 1 р. 5 к.

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Предисл

А. С. Б.

§ 1.

Глава

§ 2.

§ 3.

Глава

по

§ 4.

§ 5.

Глава

§ 6.

§ 7.

§ 8.

Глава

§ 9.

н

§ 10.

ны

Глава

§ 11.

§ 12.

§ 13.

Глава

§ 14.

§ 15.

§ 16.

§ 17.

ф

Глава

к

§ 18.

§ 19.

ма

Глава

ности

§ 20.

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
14	4 св.	$M_4M_3 + =$	$M_3 + M_4 =$
17	Подпись к рис. 6	кристаллографиче- ская и магнитные структуры карбона- тов железа (а), марганца (б), кобальта	кристаллографиче- ская (а) и магнитные структуры карбона- тов железа (б), марганца, кобальта
43	4 св.	[16]	(16)
55	9 св.	ниже T	ниже T_N
57	2 св.	$MnTo$	$MnTe$
63	Подпись к рис. 39	сектора	вектора
79	2 св.	ромбических	ромбоэдрических
80	Табл. 4, 4 св., 5 столб. 4 св., 6 столб.	61	нет
90	Табл. 5 1 св.	нет	—
98	Подпись к рис. 62	H_E кэ	H_E 9
105	Подпись к рис. 69	$H 2H_E^A$	$2H_A^H E$
111	Подпись к рис. 77, 1 св.	$2H_2A$	$2H_2O$
121	16 св.	$\eta \left\{ \frac{T}{TN} \right\}$	$\eta \left\{ \frac{T}{TN} \right\}^2$
129	28 св.	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}$ рансляциями	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}$ с трансляциями
132	19 св.	—0,0 ,060	—0,018 0.060
133	9 св.	4Fe	12Fe
135	9 св.	Fe_{16}	Fe_{12}
139	32 св.	D_{2h}	D_{2h}^9
139	36 св.	$x, y, \frac{1}{4}$	$x, y, \frac{3}{4}$
141	4 св.	поля	мсля
178	12 св.	ионов y	ионов Al^{3+}
191	Подпись к рис. 32	H_0	H_2
204	5 св.	Ga_2O_2	C_2, C_3
206	33 св.	Рыбкин	Рабкин

ИТОГИ НАУКИ

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ
НАУКИ

4

АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ
И ФЕРРИТЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИК НАУК СССР