

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

## Эффекты однонаправленной обменной анизотропии в ферритах

К.П. Белов

*На основе представления об однонаправленной обменной анизотропии дано объяснение ряду аномальных эффектов, проявляющихся в точках магнитной компенсации и Кюри ферритов. К ним относятся нарушение "четности" магнитострикции, магнитосопротивления, магнитокалорического эффекта, возникновение антиферромагнитного парапроцесса и др. Из анализа проявления перечисленных эффектов предсказано возникновение пьезомагнитного эффекта в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой.*

PACS number: 75.30.-m, 75.30.Et

## Содержание

1. Введение (797).
  2. Три типа ферримагнетиков (798).
  3. Эффекты однонаправленной обменной анизотропии в ферритах со "слабой" подрешеткой (799).
  4. Проявления однонаправленной обменной анизотропии в точке Кюри ферритов (801).
  5. Гиперболический температурный ход обратной восприимчивости выше точки Кюри ферритов как эффект однонаправленной обменной анизотропии (801).
  6. Особенности магнитных фазовых переходов порядок – беспорядок в ферритах, вызываемые однонаправленной обменной анизотропией (802).
  7. Заключение (802).
- Список литературы (803).

## 1. Введение

В 1998 г. исполнилось 50 лет выхода в свет статьи французского физика, нобелевского лауреата Л. Нееля [1], в которой дана теория нового класса магнитоупорядоченных веществ — ферримагнетиков. К этому классу магнетиков принадлежат ферриты, интерметаллиды, редкоземельный металл – железо (кобальт), горные породы — магнетит, титаномагнетит и др. Хотя исследования [2, 3] некоторых из этих веществ начались задолго до публикации указанной статьи, Неель впервые показал, что подобные вещества обладают магнитоподрешеточной структурой и поэтому имеют более сложные и разнообразные магнитные свойства, чем простые ("одноподрешеточные") ферромагнетики, такие как, например, железо и никель.

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

Статья поступила 2 февраля 1999 г.

Статья Нееля вызвала целый поток экспериментальных и теоретических исследований ферритов и других ферримагнетиков. Ферриты получили широкое применение в радиотехнике, СВЧ-технике и других областях техники как эффективные магнитные материалы. Однако до сих пор остаются невыясненными некоторые вопросы, касающиеся проявления их магнитных свойств. Это особенно характерно для ферримагнетиков, обладающих так называемой "слабой" магнитной подрешеткой (с аномальным — асимптотическим — температурным ходом спонтанной намагниченности). К данным веществам принадлежат ферриты-гранаты и интерметаллиды тяжелых редкоземельных металлов и некоторые замещенные ферриты-шпинели (например, феррит-хромит лития). Характерным для них является возникновение точек магнитной компенсации  $\theta_c$  — низкотемпературного перехода магнитный порядок – беспорядок (точка  $T_B$ ) и других явлений.

Интерпретация этих явлений была в свое время дана в работах автора настоящей статьи и С.А. Никитина [4, 5] на основе применения метода молекулярного поля. Однако до сих пор не получили адекватного объяснения ряд других явлений, характерных для данных магнетиков, таких как нарушение "четности" магнитострикции, магнитосопротивления, магнитокалорического эффекта, возникающих за счет парапроцесса и экспериментальные данные по измерению сильного возрастания коэрцитивной силы в точке магнитной компенсации  $\theta_c$ .

В настоящей статье, которую можно считать продолжением обзорной статьи [6], показано, что ферримагнетики со "слабой" подрешеткой являются системами, в которых проявляется однонаправленная (или односторонняя) обменная анизотропия. Этот вид анизотропии в свое время рассматривался в ряде экспериментальных и теоретических работ [8–12] в системах ферромагнетик – антиферромагнетик. В настоящей статье показано, что данный вид анизотропии проявляется в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой. Использование представления об однонаправленной обменной анизотропии позволяет интерпретировать указанные выше необъясненные

эффекты, проявляющиеся в ферритах со "слабой" подрешеткой.

Анализ экспериментального материала, полученного для ферритов-шпинелей Mg–Mn, Mn–Zn и феррита-граната иттрия (не обладающих при низких температурах "слабой" подрешеткой), показал, что в области точки Кюри они становятся ферримагнетиками со "слабой" подрешеткой. Это означает, что в области точки Кюри (и непосредственно выше нее) в них присутствует однонаправленная обменная анизотропия. Данное обстоятельство позволило интерпретировать в указанных температурных областях проявление ряда аномальных эффектов, которые ранее не находили адекватного объяснения.

## 2. Три типа ферримагнетиков

В зависимости от соотношения величин междошрешеточного и внутримошрешеточных обменных взаимодействий в ферримагнетиках возникают различные особенности их магнитных свойств. Из анализа этих особенностей ферриты можно подразделить на три типа.

К первому типу необходимо отнести те ферримагнетики, в которых междошрешеточное обменное взаимодействие намного превышает внутримошрешеточные обменные взаимодействия. Эти ферриты обладают так называемой "неелевской" магнитной структурой (именно такие ферримагнетики были рассмотрены в теории Нееля [1]). Они характеризуются строго антипараллельной ориентацией их подрешеточных намагниченностей. К ним применим термин "нескомпенсированный антиферромагнетик", так как между подрешетками существует сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие. В качестве примера таких ферримагнетиков могут служить ферриты-шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , феррит-гранат  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Эти ферриты имеют нормальные ("вейсовские") температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$ . Их кривые намагничивания  $\sigma(H)$  и гистерезисные свойства похожи на те, которые имеют простые ферромагнетики.

Ко второму типу относятся ферримагнетики, в которых одно из внутримошрешеточных обменных взаимодействий сравнимо по величине с междошрешеточным. В данном случае в результате конкуренции этих взаимодействий в ферримагнетике возникает неколлинеарная (угловая) магнитная структура. Начало теоретическому рассмотрению подобных ферримагнетиков было положено Яфетом и Киттелем [7]. Кривые намагничивания  $\sigma(H)$  данных веществ имеют особенности — "ненасыщаемость" намагниченности [14] и скачки последней при приложении сильных внешних магнитных полей  $H$  (вследствие "разрушения" внешним магнитным полем  $H$  неколлинеарной магнитной структуры).

К третьему типу ферримагнетиков автор настоящей статьи относит ферримагнетики, которые имеют "слабую" магнитную подрешетку. Типичным примером такого ферримагнетика является феррит-гранат гадолиния  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Слабой подрешеткой в нем является подрешетка  $c$ , в которой находятся катионы  $\text{Gd}^{3+}$ , а нормальной подрешеткой (ее можно назвать "сильной") является "суммарная" (или "объединенная") подрешетка  $ad$ , в которой находятся катионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

Первая из них имеет аномальный (асимптотический) температурный ход спонтанной намагниченности  $\sigma_s$

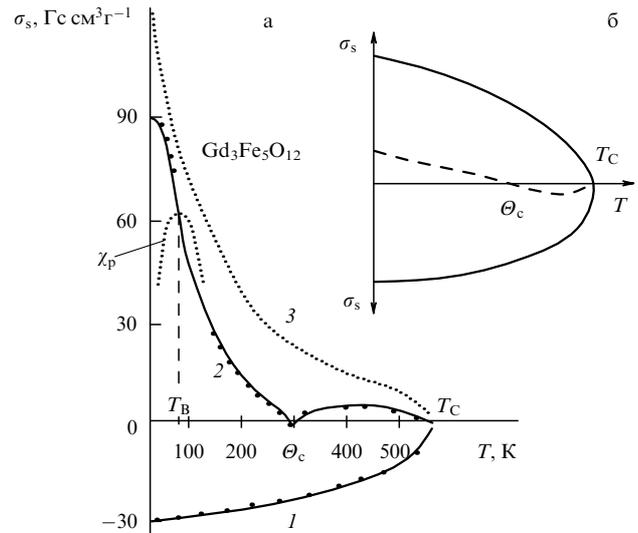


Рис. 1. К объяснению подрешеточной структуры феррита-граната гадолиния ( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ): (а) 1 — кривая  $\sigma_s(T)$  "объединенной" подрешетки, за которую принимается кривая  $\sigma_s(T)$  феррита-граната иттрия ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), 2 — экспериментальная кривая  $\sigma_s(T)$  феррита  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , 3 — кривая  $\sigma_s(T)$  "слабой" (гадолиниевой) подрешетки; (б) возникновение точки магнитной компенсации  $\theta_c$  по Неелю [1].

(пунктирная кривая 3 на рис. 1а), похожий на ход намагниченности парамагнетиков, а вторая имеет нормальный ("вейсовский") температурный ход  $\sigma_s$  (кривая 1 на рис. 1а). Как показали исследования [4–6], магнитное упорядочение в "слабой" подрешетке создается действием на катионы  $\text{Gd}^{3+}$  эффективного отрицательного обменного поля  $(H_{ex})_{\text{eff}}$ , создаваемого суммарной подрешеткой  $ad$  (т.е. катионами  $\text{Fe}^{3+}$ ), так как "собственное" обменное взаимодействие между катионами  $\text{Gd}^{3+}$   $c$ -подрешетки очень мало. В ферримагнетиках такого типа "легко" возникают точки магнитной компенсации  $\theta_c$ . Для них характерен низкотемпературный парапроцесс и другие особенности. (На рисунке 1а  $T_B$  — точка низкотемпературного перехода в "слабой" подрешетке магнитный порядок–беспорядок, который рассматривался в статьях [4–6].)

К подобного типа ферримагнетикам, кроме ферритов-гранатов тяжелых редкоземельных элементов [15–17], принадлежат некоторые интерметаллиды, редкоземельный металл–железо (кобальт) [18–19], ферриты-хромиты лития системы  $\text{Li}_{0.3}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  при составах  $x = 1; 1,25$  [20]. В последних "слабой" подрешеткой (т.е. имеющих асимптотический температурный ход  $\sigma_s$ ) является октаэдрическая подрешетка, так как в ней большое число катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5d^5$ ) замещено катионами  $\text{Li}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (катион  $\text{Cr}^{3+}$  обладает небольшим магнитным моментом, поскольку имеет электронную конфигурацию  $3d^3$ ).

В работе [21] были синтезированы другие замещенные ферриты-шпинели, обладающие точками  $\theta_c$  (при частичной замене в октаэдрах  $\text{Fe}^{3+}$  катионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{V}^{4+}$ ). Заметим, что по теории Нееля [1] точки  $\theta_c$  возникают при наличии у обеих подрешеток кривых  $\sigma_s(T)$  "вейсовского" типа (рис. 1б). Однако в этом случае возникновение точек  $\theta_c$  маловероятно. В таких ферримагнетиках точки  $\theta_c$  до сих пор не были обнаружены.

### 3. Эффекты однонаправленной обменной анизотропии в ферритах со "слабой" подрешеткой

Важным отличием третьего типа ферромагнетиков от первых двух является существование в них однонаправленной ("односторонней") обменной анизотропии, которая возникает из-за того, что на "слабую" подрешетку действует эффективное обменное поле  $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$  отрицательного знака, создаваемое "сильной" подрешеткой (обратного действия практически нет). Вследствие этого в ферромагнетиках третьего типа должны возникать аномальные эффекты, характерные для магнитных систем, обладающих данной анизотропией (подобные эффекты отсутствуют в ферромагнетиках первого и второго типов).

Впервые этот вид анизотропии был наблюден Майклдзоном и Бином [8] на несколько экзотическом магнитном объекте — металле Co, покрытом окисью кобальта CoO, т.е. на магнитной системе ферромагнетик–антиферромагнетик. При охлаждении такого объекта ниже точки Нееля CoO Co-ферромагнетик, создающий большое эффективное обменное поле  $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$ , ориентировал близлежащие спины антиферромагнетика CoO в направлении спиновой намагниченности Co, что создавало в последнем как бы дополнительно остаточную намагниченность. При приложении внешнего поля  $H$ , направленного противоположно этой намагниченности, происходило частичное "разрушение" (некоторое уменьшение) указанной дополнительной остаточной намагниченности. Это вызывало смещение петли гистерезиса Co относительно начала координат.

Эффект смещения петли гистерезиса в дальнейшем был наблюден [9, 11, 12] при исследовании сплавов NiMn вблизи состава Ni<sub>3</sub>Mn, а также в других сплавах (в частности, в Ni–Fe), так как в них сосуществуют участки (кластеры), обладающие ферро- и антиферромагнетизмом. Власов и Мицек [10] разработали термодинамическую теорию однонаправленной анизотропии, возникающей в системах ферромагнетик–антиферромагнетик. Авторы работы [12] указали, что этот вид анизотропии может возникнуть в некоторых типах ферромагнетиков.

Перекалина с сотрудниками [22] наблюдала действие однонаправленной обменной анизотропии в гексаферритах, в которых чередуются антиферромагнитные гексагональные блоки с ферромагнитными шпинельными блоками. Последние своим более сильным эффективным обменным полем воздействуют на антиферромагнитные гексагональные блоки (с более слабым обменным взаимодействием). В данной работе авторы измеряли крутящие механические моменты  $L$ , вращающие в магнитном поле монокристаллические диски гексаферритов на некоторый угол  $\alpha$ . При наличии в гексаферритах "слабой" подрешетки (роль которой выполняли гексагональные блоки) в них возникала однонаправленная обменная анизотропия, и в результате измеряемые значения моментов  $L$  были пропорциональны  $\sin \alpha$  (что соответствует энергии однонаправленной обменной анизотропии  $E_{\text{ex}} \sim \cos \alpha$ ). В других образцах гексаферритов, в которых обменное взаимодействие гексагональных и шпинельных блоков были сравнимы по величине (т.е. "слабая" подрешетка отсутствовала), измеренные значения  $L$  были пропорциональны  $\sin 2\alpha$  (что соответствует

энергии одноосной кристаллографической магнитной анизотропии  $E_m \sim \cos^2 \alpha$ ).

Перейдем теперь к рассмотрению эффектов однонаправленной обменной анизотропии в ферромагнетиках (ферритах) третьего типа. Описание магнитоупругости и других магнитоупругих эффектов основывается на разложении термодинамического потенциала  $\Phi$  в ряд по нечетным степеням намагниченности  $I$  при учете упругих и магнитоупругих членов [28]:

$$\Phi(I, P, T) = \Phi_0 + aI + bI^3 + cP + gP^2 + eIP - IH, \quad (1)$$

где  $P$  — упругое напряжение. В данном соотношении предпоследний член представляет собой магнитоупругую энергию

$$E_{\text{m.e}} = eIP, \quad (2)$$

где  $e$  — магнитоупругостная константа.

Дифференцируя  $E_{\text{m.e}}$  по  $P$ , получаем магнитоупругую

$$\lambda_p = \frac{dE_{\text{m.e}}}{dP} = eI, \quad (3)$$

линейно зависящую от намагниченности вследствие влияния однонаправленной обменной анизотропии. (Заметим, для ферромагнетиков первого и второго типов предпоследний член в разложении (1) имеет вид  $eI^2P$ , поэтому в них  $\lambda_p$  квадратично зависит от  $I$ .) Таким образом, в рассматриваемых ферромагнетиках возникает нарушение "четности"  $\lambda_p$ .

Линейной магнитоупругости  $\lambda_p$  соответствует термодинамически обратный эффект — пьезомагнетизм — возникновение намагниченности  $\Delta I$  при действии напряжения  $P$  в отсутствие магнитного поля  $H$ . Дифференцируя  $E_{\text{m.e}}$  по полю  $H$  (или  $I$ ), получаем соотношение для пьезомагнитного эффекта:

$$\Delta I = eP. \quad (4)$$

Отметим то важное обстоятельство, что в ферромагнетиках третьего типа эффекты  $\lambda_p$  и  $\Delta I$  возникают за счет парапроцесса, ибо энергия  $E_{\text{m.e}}$  имеет обменную природу.

В ферромагнетиках третьего типа также возникает нарушение "четности" магнитокалорического эффекта и магнитосопротивления.

При рассмотрении эффектов однонаправленной обменной анизотропии в ферромагнетиках третьего типа необходимо учитывать, что поле  $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$ , действующее на "слабую" подрешетку, равно

$$(H_{\text{ex}})_{\text{eff}} = J_{12}I_1, \quad (5)$$

где  $J_{12}$  — параметр обменного взаимодействия "сильной" (индекс 1) и "слабой" (индекс 2) подрешеток,  $I_1$  — намагниченность "сильной" подрешетки. Так как  $I_1$  зависит от температуры, то влияние однонаправленной обменной анизотропии будет особенно большим при низких температурах, однако, как показано ниже, оно существует в точке Кюри и даже выше нее.

Нарушение "четности" магнитоупругости парапроцесса  $\lambda_p$  было наблюденно в ферритах-гранатах тяжелых редкоземельных металлов. На рисунке 2 по данным

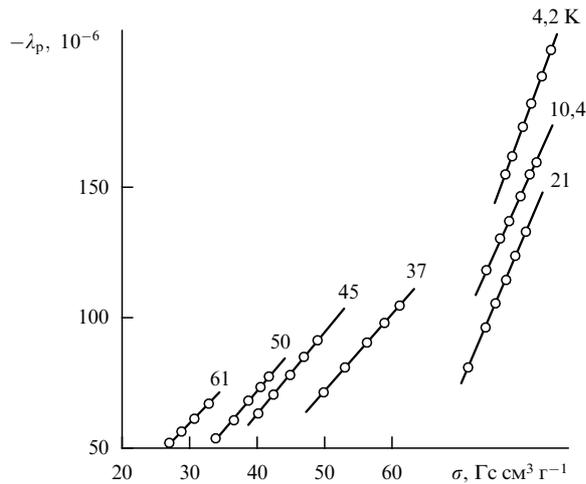


Рис. 2. Зависимость магнитострикции парапроцесса  $\lambda_p$  феррита-граната гольмия ( $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) от удельной намагниченности  $\sigma$  при различных температурах.

работы [23] приведены зависимости  $\lambda_p$  для феррита-граната  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  от удельной намагниченности  $\sigma$  при различных температурах. Видно, что при всех температурах  $\lambda_p$  линейно зависит от  $\sigma$ .

Нарушение "четности" магнитосопротивления и магнитокалорического эффекта, возникающих за счет парапроцессов, проявляется в области точки магнитной компенсации. Как видно из рис. 3 и 4, где представлены данные измерений [24], магнитосопротивления феррита-хромита лития ( $\text{Li}_2\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{2,5}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{2,5}$ ) и магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  [25] для феррита-граната  $\text{Cd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  при переходе через  $\Theta_c$  (т.е. при изменении направления вектора намагниченности "слабой" подрешетки на прямо противоположное) знаки  $\Delta\rho/\rho$  и  $\Delta T$

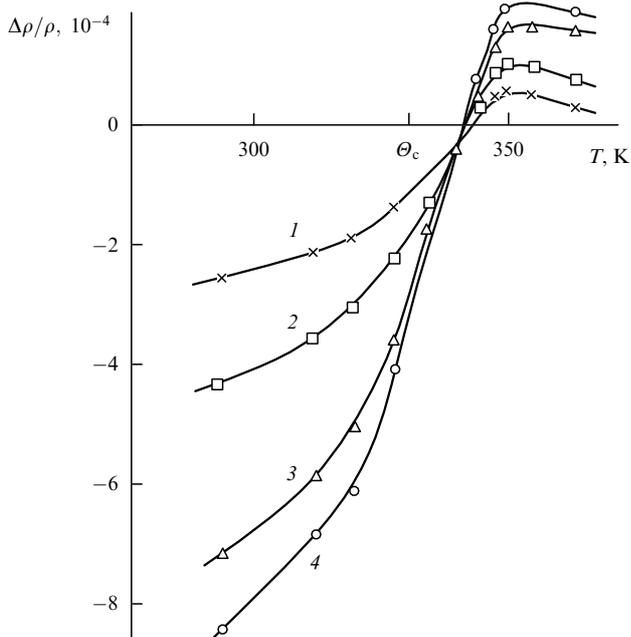


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивления от температуры в области  $\Theta_c$  феррита  $\text{Li}_2\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{2,5}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{2,5}$  при  $H = 1,8$  (1); 2,26 (2); 6,8 (3); 11 кЭ (4).

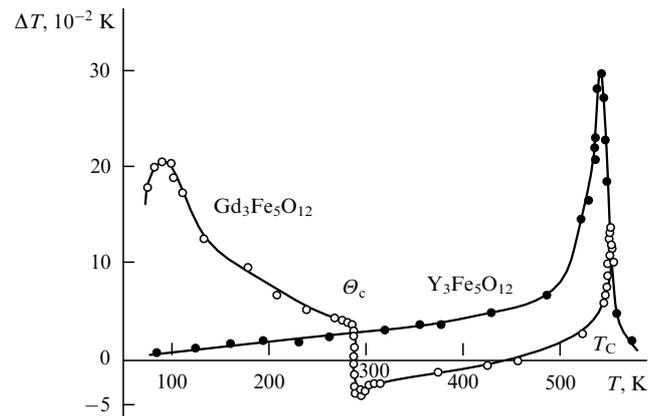


Рис. 4. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  ферритов-гранатов  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в поле  $H = 16$  кЭ.

также изменяются на противоположные. Это может быть в том случае, если  $\Delta\rho/\rho$  и  $\Delta T$  линейно зависят от  $\sigma$ .

Известно, что нормальный знак магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  при парапроцессе отрицательный, а магнитокалорического эффекта  $\Delta T$  — положительный. Это соответствует тому, что внешнее магнитное поле  $H$  уменьшает магнитную энтропию вследствие ориентации спинов всех моментов вдоль  $H$ , которая осуществляется при обычном ферромагнитном парапроцессе. То, что при переходе точки  $\Theta_c$  знак  $\Delta\rho/\rho$  становится положительным, а для  $\Delta T$  — отрицательным, свидетельствует об увеличении магнитной энтропии под действием внешнего магнитного поля  $H$ , т.е. в данном случае возникает антиферромагнитный парапроцесс (поле  $H$  "переворачивает" магнитные спины на  $180^\circ$ , при этом они преодолевают действие однонаправленной обменной анизотропии).

Обратим теперь внимание на следующий экспериментальный факт. Как следует из рис. 4, при переходе через  $\Theta_c$  изменение  $\Delta T$  происходит резким скачком. Очевидно, величина последнего может служить мерой энергии однонаправленной обменной анизотропии в области  $\Theta_c$ .

Из всего сказанного вытекает, что возникновение в области  $\Theta_c$  антиферромагнитного парапроцесса является также эффектом однонаправленной обменной анизотропии, проявляющимся только в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой.

Таким образом, в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой однонаправленная обменная анизотропия приводит к большему числу аномальных эффектов (при этом разнообразных), чем это было в свое время обнаружено на системе  $\text{Co}-\text{CoO}$  и системах, подобных последней.

Большой интерес вызывает возможность измерения в ферритах со "слабой" подрешеткой пьезомагнитного эффекта. Впервые пьезомагнитный эффект был измерен Боровиком-Романовым [26] в антиферромагнитных кристаллах  $\text{MnF}_2$  и  $\text{CoF}_2$ , обладающих определенным типом кристаллической симметрии, который способствует возникновению пьезомагнитного эффекта [27]. В работах [26, 27] возникновение пьезомагнитного эффекта связывается с перераспределением антиферромагнитных доменов под влиянием упругого напряжения  $P$ . Он оказался очень малым по величине в данных веществах. Пьезомагнитный эффект был измерен также в некоторых

неколлинеарных антиферромагнетиках (например,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В этих веществах он также очень мал.

В случае ферритов со "слабой" подрешеткой пьезомагнитный эффект должен возникать за счет ориентаций спиновых магнитных моментов, т.е. парапроцесса, вызываемого действием напряжения  $P$ . Линейная магнито-стрикция парапроцесса достигает максимума в области низкотемпературного перехода  $T_B$ , следовательно, и пьезомагнитный эффект должен достигать максимума в области этого перехода. Измерения данного эффекта в ферритах не проводились.

#### 4. Проявления однонаправленной обменной анизотропии в точке Кюри ферритов

Большинство ферримагнетиков (в том числе ферритов) при низких температурах не обладает "слабой" подрешеткой. В них преобладающим взаимодействием является межподрешеточное, однако в них существуют и внутримолекулярные (разные по величине) взаимодействия. Последние становятся более заметными в области точки Кюри ( $T_C$ ), когда энергия межподрешеточного взаимодействия сильно уменьшается. При подходе к  $T_C$  магнитный порядок в подрешетках уменьшается с различной интенсивностью, иными словами, одна из подрешеток будет иметь температурных ход спонтанной намагниченности, близкий к "вейсовскому", а вторая — близкий к асимптотическому (схематически это изображено на рис. 5), т.е. первая подрешетка будет "сильной", а вторая — "слабой". Это, в свою очередь, означает, что во всех ферримагнетиках в области их точек Кюри должна проявляться однонаправленная обменная анизотропия. Ниже приводятся экспериментальные результаты, которые подтверждают существование такой анизотропии в точке Кюри ферритов.

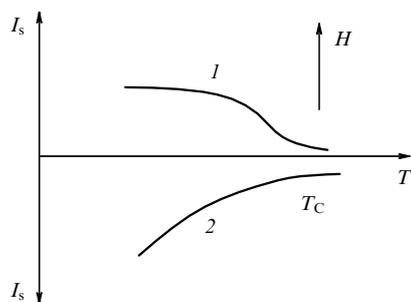


Рис. 5. Температурные зависимости спонтанной намагниченности подрешеток ферримагнетиков при подходе к точке Кюри (схематически): 1 — "сильная" подрешетка; 2 — "слабая" подрешетка.

На рисунке 4 приведены температурные зависимости магнитокалорического эффекта ферритов-гранатов гадолиния и иттрия. Видно, что максимум  $\Delta T$ -эффекта в точке Кюри первого феррита намного меньше, чем максимум  $\Delta T$ -эффекта второго феррита, между тем, в области температур, удаленных от  $T_C$ , дело обстоит иначе. Возникновение такой ситуации объясняется существованием в области точки Кюри ферримагнетиков однонаправленной обменной анизотропии, создаваемой "сильной" подрешеткой в "слабой". В данном случае "сильной" подрешеткой является  $d$ -подрешетка феррита-граната гадолиния, тогда как  $c$ - и  $a$ -подрешетки этого феррита являются "слабыми".

При приложении внешнего магнитного поля  $\Delta H$  в сильной подрешетке ( $d$ -подрешетке) феррита-граната гадолиния возникает ферромагнитный парапроцесс и, согласно известной термодинамической формуле,

$$\Delta T = -\frac{T}{C} \left( \frac{dI}{dT} \right)_H \Delta H \quad (6)$$

( $\Delta T$ -эффект положительного знака). Однако одновременно это поле ( $\Delta H = H$ ) в "слабых" подрешетках  $c$  и  $a$  этого феррита вызывает антиферромагнитный парапроцесс (который реализуется только в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой), в результате чего возникает  $\Delta T$ -эффект отрицательного знака, который и приводит к занижению величины  $\Delta T$  феррита  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  по сравнению с таковым в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Укажем еще на один экспериментальный факт, подтверждающий наличие антиферромагнитного парапроцесса (и, следовательно, существования однонаправленной обменной анизотропии) в области точки Кюри ферритов. В работе [31] изучалась кривая намагничивания непосредственно в самой точке Кюри для системы замещенных ферритов-гранатов  $\{\text{R}_{3-x}\text{Ca}_x\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x)\text{O}_{12}$  ( $\text{R} — \text{Gd}, \text{Tb}$ ). Согласно [28], уравнение этой кривой намагничивания имеет вид

$$I = B_{T_C} H^{1/3} \quad (7)$$

(критическая магнитная изотерма), где  $B_{T_C}$  — константа, характеризующая интенсивность парапроцесса в точке Кюри.

На рисунке 6 приведены зависимости  $B_{T_C}$  от  $x$  — концентрации катионов Sn, которые замещают часть катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в "сильной" подрешетке, что приводит к ослаблению однонаправленной обменной анизотропии. Это в свою очередь вызывает антиферромагнитный парапроцесс в  $c$ -подрешетке, вследствие чего завышается константа  $B_{T_C}$  при больших  $x$ .

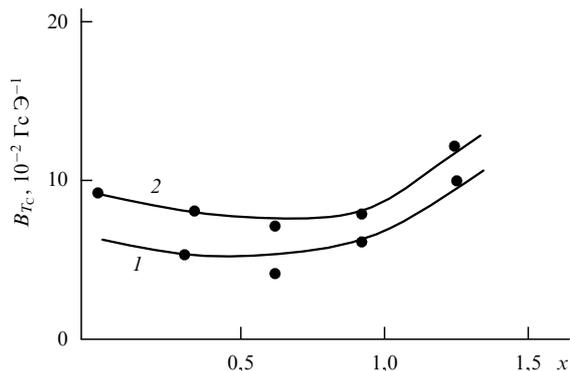


Рис. 6. Зависимость константы  $B_{T_C}$  от состава для ферритов-гранатов, замещенных в тетраэдрической подрешетке: 1 — Gd-система; 2 — Tb-система.

#### 5. Гиперболический температурный ход обратной восприимчивости выше точки Кюри ферритов как эффект однонаправленной обменной анизотропии

Неель [1], используя метод молекулярного поля, получил формулу для температурной зависимости обратной восприимчивости непосредственно выше  $T_C$  двухподре-

шесточного феррита (закон Нееля) в виде

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma_0}{T - \Theta}, \quad (8)$$

где  $\chi_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $\Theta$  — параметры, зависящие от коэффициентов молекулярного поля  $\mathbf{n}$ , характеризующего межподрешеточное обменное взаимодействие и  $\alpha$ ,  $\beta$ , характеризующих внутривидовые обменные взаимодействия,  $C$  — постоянная Кюри.

В случае феррита с тремя подрешетками (например, для  $\text{Cd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) обратная магнитная восприимчивость непосредственно выше точки Кюри описывается более сложной формулой [32]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma_1^2 T + m_0}{T^2 - \Theta_1 T - P_0}, \quad (9)$$

где  $\chi_0$ ,  $\sigma_1$ ,  $m_0$ ,  $\Theta_1$ ,  $P_0$  зависят от коэффициентов молекулярного поля.

Как известно, в ферромагнетиках непосредственно выше  $T_C$  и в антиферромагнетиках выше  $T_N$  справедлив закон Кюри–Вейса

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C}, \quad (10)$$

где  $C$  — постоянная Кюри, а  $\Theta$  — постоянная Вейса.

На рисунке 7 схематически показана зависимость  $1/\chi$  от  $T$  при  $T > T_C$  для феррита (сплошная кривая) и для ферромагнетика и антиферромагнетика (штриховая кривая). Для феррита в области температур непосредственно выше  $T_C$  зависимость  $1/\chi$  от  $T$  носит гиперболический характер и только при температурах много выше  $T_C$  она подчиняется закону Кюри–Вейса (т.е. вырождается в прямую линию).

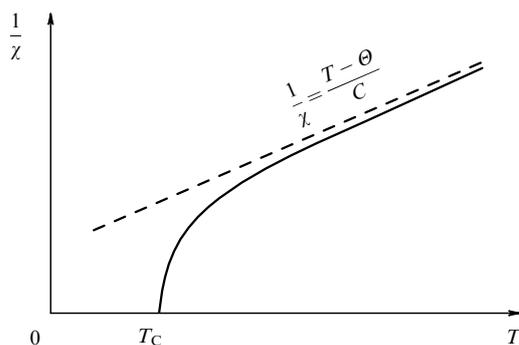


Рис. 7. Зависимость обратной магнитной восприимчивости  $1/\chi$  от  $T$  для двухподрешеточного феррита (схематически) при  $T > T_C$ .

Экспериментальное подтверждение закона Нееля для двухподрешеточного феррита было дано впервые авторами работы [34] и во многих последующих работах [30]. Однако до сих пор, несмотря на прошедшие 50 лет после публикации статьи Нееля [1], нигде не было разъяснено, в чем состоит физический механизм "занижения" обратной величины магнитной восприимчивости в области  $T_C$  феррита.

С нашей точки зрения, возникновение гиперболического температурного хода обратной восприимчивости

при  $T > T_C$  в феррите есть ни что иное, как эффект однонаправленной обменной анизотропии. При температурах выше  $T_C$  в феррите по-прежнему существуют магнитные подрешетки, при этом одна из них является "сильной" (ее намагниченность направлена по внешнему полю  $H$ ), а другая — "слабой" (намагниченность которой направлена противоположно  $H$ ), в результате этого, кроме ферромагнитного парапроцесса в "сильной" подрешетке, возникает антиферромагнитный парапроцесс в "слабой" подрешетке, который завышает восприимчивость  $\chi$  (т.е. занижает обратную ей величину  $1/\chi$ ) в области  $T > T_C$ .

По мере удаления от  $T_C$  в сторону высоких температур уменьшается  $(H_{\text{ex}})_{\text{eff}}$  "сильной" подрешетки и, следовательно, уменьшается энергия однонаправленной обменной анизотропии и величина  $1/\chi$  приближается к той, которая фигурирует в законе Кюри–Вейса (см. рис. 7). В формулах (8) и (9) члены со знаком минус соответствуют действию однонаправленной обменной анизотропии, т.е. приводят к занижению обратной восприимчивости  $1/\chi$ .

На рисунке 8 приведены результаты измерения [35] зависимости  $1/\chi(T)$  для температуры выше точки Кюри ферритов-гранатов эрбия, иттербия и иттрия. Видно, что обратная восприимчивость  $1/\chi$  много меньше (т.е.  $\chi$  много больше) в ферритах-гранатах эрбия и иттербия, чем в феррите-гранате иттрия, так как в первых двух ферритах антиферромагнитный парапроцесс возникает в двух подрешетках  $c$  и  $a$ , тогда как в случае феррита-граната иттрия он возникает только в  $a$ -подрешетке.

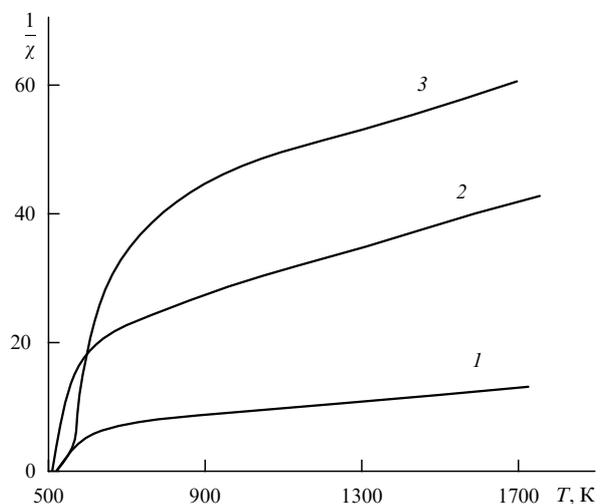


Рис. 8. Зависимость  $1/\chi$  от  $T$  для ферритов  $\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (1),  $\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (2) и  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (3) в области  $T > T_C$ .

## 6. Особенности магнитных фазовых переходов порядок – беспорядок в ферритах, вызываемые однонаправленной обменной анизотропией

В ферритах со "слабой" подрешеткой таких переходов два: один из них низкотемпературный (точка  $T_B$ ), другой — в точке Кюри  $T_C$ .

Рассмотрим вначале переход в  $T_B$ . Согласно работам [4, 5], магнитное упорядочение в "слабой" подрешетке

возникает в результате действия обменного поля ( $H_{\text{ex}}^{\text{eff}}$ ), создаваемого "сильной" подрешеткой. Расчет по методу молекулярного поля позволил оценить величину  $T_B$ :

$$T_B \approx \frac{\mu_B g_s S (H_{\text{ex}}^{\text{eff}})}{k}, \quad (11)$$

где  $S$  — результирующий спин катионов "слабой" подрешетки. В случае феррита  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  оценка по данной формуле дает для  $T_B \sim 65$  К. Измерения дали для  $T_B \sim 100$  К.

Магнитный фазовый переход в  $T_B$  по сравнению с переходом в  $T_C$  ферромагнетиков обладает следующими особенностями. Первая из них состоит в том, что он является как бы частичным, так как магнитный порядок в  $T_B$  "слабой" подрешетки разрушается тепловым движением не полностью, поскольку при  $T > T_B$  поле ( $H_{\text{ex}}^{\text{eff}}$ ) продолжает действовать на эту подрешетку.

Вторая особенность перехода в  $T_B$  состоит в том, что он является (в отличие от перехода в  $T_C$  ферромагнетика) безфлуктуационным, так как магнитные флуктуации подавляются действием ( $H_{\text{ex}}^{\text{eff}}$ ) "сильной" подрешетки или, что то же, действием однонаправленной обменной анизотропии.

Рассмотрим теперь магнитный фазовый переход в точке Кюри  $T_C$  в ферритах. Здесь основное участие в механизме магнитного фазового перехода принадлежит "сильной" подрешетке, поскольку она обладает большей намагниченностью, чем намагниченность "слабой" подрешетки. В ней возникают в области  $T_C$  интенсивные магнитные флуктуации, аналогично тому, как это происходит в  $T_C$  ферромагнетиков. В "слабой" же подрешетке магнитные флуктуации не возникают, поскольку она подвержена действию однонаправленной обменной анизотропии. Это приводит к тому, что магнитные флуктуации (как "временные", так и "пространственные") возникают как бы не во всем объеме образца феррита, вследствие чего они протекают менее интенсивно, чем таковые в  $T_C$  ферромагнетиков.

Различие магнитных фазовых переходов порядок — беспорядок в точках Кюри ферритов (и других ферромагнетиков) и ферромагнетиков также состоит в том, что в первых этот переход больше "размыт" по температуре, чем во вторых. Если в ферромагнетиках данное "размытие" определяется структурными неоднородностями и возникновением ближнего магнитного порядка, то в ферритах, кроме этих причин "размытия", добавляется влияние однонаправленной обменной анизотропии, которое тормозит разрушение магнитного порядка в области  $T_C$ . Благодаря данной анизотропии магнитный порядок присутствует в области температур выше  $T_C$ , непосредственно примыкающих к последней, о чем свидетельствуют очень малые значения обратной магнитной восприимчивости непосредственно выше  $T_C$  (закон Нееля).

Все сказанное относительно особенностей магнитного фазового перехода в точке Кюри ферромагнетиков необходимо учитывать при исследовании магнитного критического состояния (теории скейлинга или теории масштабных преобразований [33, 36, 37]). Дело в том, что для решения данной проблемы является важным определение из экспериментов точных значений критических индексов  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , фигурирующих в соотношениях для температурных зависимостей спонтанной намагниченности  $I_s$  вблизи  $T_C$ , восприимчивости  $\chi$  выше  $T_C$  и

критической изотермы (кривой намагничивания в самой  $T_C$ ):

$$I_s = A(T - T_C)^\beta, \quad (12)$$

$$\chi = C(T - T_C)^{-\gamma}, \quad (13)$$

$$I = BH^{1/\delta}. \quad (14)$$

В работе [38] эти критические индексы определялись в ферромагнетиках (в основном для никеля). Однако в ряде других работ их измеряли в ферритах-шпинелях [39, 40] и в ферритах-гранатах [37], полагая, что в этих веществах критические индексы такие же, как и в простых ферромагнетиках.

Как следует из рассмотрения особенностей перехода в  $T_C$  ферритов, это, очевидно, не так. В частности, для ферритов соотношение (13) не применимо, так как в области  $T > T_C$  реализуется закон Нееля.

## 7. Заключение

В заключение отметим, что в настоящей статье проанализированы результаты измерения различных аномальных эффектов в области точки магнитной компенсации и точки Кюри ферритов. Сделан вывод о том, что в указанных температурных областях проявляется однонаправленная обменная анизотропия. Представление об этой анизотропии позволяет объяснить многие явления в ферритах, которые до сих пор не получили адекватной интерпретации. К ним относятся:

1) нарушение "четности" магнитострикции, магнито-сопротивления и магнитокалорического эффекта в ферритах со "слабой" подрешеткой;

2) антиферромагнитный парапроцесс, возникающий в точке магнитной компенсации и в точке Кюри, является эффектом однонаправленной обменной анизотропии;

3) возникновение гиперболического температурного хода восприимчивости непосредственно выше точки Кюри ферритов (закон Нееля) обязано действию однонаправленной обменной анизотропии (антиферромагнитному парапроцессу);

4) однонаправленная обменная анизотропия приводит к частичному подавлению магнитных флуктуаций и "размытию" магнитного перехода в точке Кюри ферритов;

5) из анализа проявления перечисленных эффектов предсказана возможность возникновения пьезомагнитного эффекта в области низкотемпературного перехода (точки  $T_B$ ) в "слабой" подрешетке феррита.

Из всего сказанного выше следует, что представление об однонаправленной обменной анизотропии позволяет с единых позиций интерпретировать многие явления, проявляющиеся в ферритах. В них данная анизотропия приводит к большему разнообразию эффектов ее проявления, чем это было обнаружено ранее в системах ферромагнетик — антиферромагнетик.

## Список литературы

1. Neel L *Ann. Phys.*(Paris) **3** 137 (1948) [Перевод в сб. *Антиферромагнетизм* (Под ред. С В Вонсовского) (М.: ИЛ, 1956)]
2. Weiss P *J. Phys.* **3** 5 433 (1896)
3. Snoek J L *New Developments in Ferromagnetic Materials* (New York: Elsevier Publ. Co., 1947) [перевод на русский язык (М.: Наука, 1949)]
4. Белов К П *ЖЭТФ* **41** 692 (1961); Белов К П *Ферриты в сильных магнитных полях* (М.: Наука, 1972)

5. Белов К П, Никитин С А *Изв. АН СССР. Сер. физическая* **24** 95 (1970); Belov K P, Nikitin S A *Phys. Status Solidi* **12** 453 (1965)
6. Белов К П *УФН* **166** 669 (1996)
7. Yafet Y, Kittel C *Phys. Rev.* **87** 290 (1952)
8. Maiklejohn W H, Bean C P *Phys. Rev.* **102** 1413 (1956)
9. Kouvel J S, Graham C D *Appl. Phys.* **30** 312 (1959)
10. Власов К Б, Мицек А И *ФММ* **14** 487, 998 (1962)
11. Волкенштейн Н В, Турчинская М И *Изв. АН СССР. Сер. физическая* **27** 12 (1963)
12. Власов К Б и др. *Изв. АН СССР. Сер. физическая* **28** 3 423 (1964)
13. Перекалина Т М, Щурова А Д, Фонтон С С *ЖЭТФ* **57** 749 (1969)
14. Jacobs I J. *Chem. Sol.* **11** 1 (1959)
15. Bertaut F, Forrat F *Compt. Rend.* **242** 382 (1956)
16. Geller S, Gille M A *Acta Cryst.* **10** 239 (1957)
17. Pauthenet R C.R. *Acad. Sci.* **242** 1859 (1956)
18. Buschow K *Phys. Status Solidi* **7** 199 (1971)
19. Белов К П и др. *ФММ* **34** 470 (1976)
20. Gorter E W *Philips Res. Rep.* **9** 125, 321, 453 (1954)
21. Бляссе Ж *Кристаллохимия ферроитиелей* (М.: Металлургия, 1968)
22. Перекалина Т М, Щурова А Д, Фонтон С С *ЖЭТФ* **57** 749 (1969)
23. Белов К П, Соколов В И *Изв. АН СССР. Сер. физическая* **30** 1073 (1966)
24. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **38** 1914 (1960)
25. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **47** 423 (1968)
26. Боровик-Романов А С *ЖЭТФ* **38** 1088 (1960)
27. Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **33** 807 (1957)
28. Белов К П *Магнитные превращения* (М.: Физматгиз, 1959)
29. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **62** 2183 (1972)
30. Pauthenet R, Vochoirol L *J. Phys. Rad.* **12** 249 (1951)
31. Белов К П, Шляхина Л П *ФММ* **30** (1) 29 (1970)
32. Neel L C.R. *Acad. Sci.* **234** 2172 (1952)
33. Паташинский А З, Покровский В Л *Флуктуационная теория фазовых переходов* 2-е изд. (М.: Наука, 1982)
34. Fallot M, Maroni P *J. Phys. Rad.* **12** 256 (1951)
35. Aleonard R J. *Phys. Chem. Sol.* **15** 167 (1960)
36. Фишер М *Природа критического состояния* (М.: Мир, 1968)
37. Камиллов И К, Алиев Х К *Статистические критические явления в магнитоупорядоченных кристаллах* (Махачкала: Изд. ДНЦ РАН, 1993)
38. Kouvel J S, Rodbell D D *J. Appl. Phys.* **38** 979 (1967)
39. Miyatani K, Yoshikawa K *J. Appl. Phys.* **41** 1272 (1970)
40. Onbayachi S, Iida S *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** 1187 (1968)

### Effects of unidirectional exchange anisotropy in ferrites

**K.P. Belov**

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

A number of anomalies occurring at the magnetic compensation and Curie points in ferrites are explained based on the concept of unidirectional exchange anisotropy. Among these anomalies are the 'even' magnetostriction, magnetoresistance, and magnetocaloric effects, the antiferromagnetic paraprocess, etc. Based on the analysis of these effects, the piezomagnetic effect is predicted to occur in 'weak sublattice' ferrimagnets.

PACS numbers: **75.30.-m**, 75.30.Et

Bibliography – 40 references

*Received 2 February 1999*