

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

## О проявлении пиромагнитного эффекта в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой

К.П. Белов

*Из рассмотрения особенностей температурных зависимостей остаточной и спонтанной намагниченностей в ферритах со "слабой" подрешеткой следует вывод о том, что в них проявляется магнитный аналог пироэлектрического эффекта — пиромагнитный эффект, возрастание намагниченности при охлаждении образца феррита в отсутствие внешнего магнитного поля. Подтверждением этого является наблюдаемое в данных ферритах термодинамически обратное явление — линейный магнитокалорический эффект. Возникновение указанных эффектов обязано существованию в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой однонаправленной обменной анизотропии.*

PACS numbers: 75.50. -y, 75.50.Gg, 75.80. +q, 75.90. +w

## Содержание

1. Введение (447).
  2. К 40-летию открытия А.С. Боровиком-Романовым пьезомагнитного эффекта и термодинамически обратного ему явления линейной магнитострикции (447).
  3. Термодинамическая взаимосвязь эффектов парапроцесса в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой (448).
  4. Проявления линейного магнитокалорического и пиромагнитного эффектов в феррите-гранате гадолиния (449).
  5. Непосредственное наблюдение пиромагнитного эффекта в феррите-гранате гадолиния (451).
  6. Заключение (453).
- Список литературы (454).

## 1. Введение

В 30-е годы XX столетия, когда начались интенсивные исследования сегнетоэлектриков, считалось, что они являются аналогами ферромагнетиков. (За рубежом их до сих пор называют ферроэлектриками.) В последующем выяснилось, что в сегнетоэлектриках существуют явления, которых нет в магнитоупорядоченных веществах (ферро-, ферри- и антиферромагнетиках). К ним принадлежат такие эффекты, как пьезоэлектрический и пироэлектрический. Однако в конце 50-х годов это утверждение оказалось неверным в связи с открытием Боровиком-Романовым [1] пьезомагнитного эффекта в антиферромагнитных кристаллах, обладающих определенными симметричными особенностями.

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 19 января 2000 г.

В недавней работе автора настоящей статьи [2] из анализа экспериментального материала магнитных свойств ферритов со "слабой" подрешеткой было показано, что в них должен возникать пьезомагнитный эффект из-за влияния однонаправленной обменной анизотропии (непосредственного измерения этого эффекта еще не предпринималось).

В настоящей статье показывается, что в данном типе ферримагнетиков проявляется пиромагнитный эффект (аналог пироэлектрического эффекта). Причина его возникновения та же — влияние однонаправленной обменной анизотропии. Так как между пьезомагнитным и пиромагнитным эффектами существует термодинамическая взаимосвязь (см. раздел 3 настоящей статьи), ниже несколько слов посвящается обнаружению Боровиком-Романовым пьезомагнитного эффекта.

### 2. К 40-летию открытия А.С. Боровиком-Романовым пьезомагнитного эффекта и термодинамически обратного ему явления линейной магнитострикции

В конце 50-х годов Боровик-Романов [1] осуществил весьма тонкие и трудные измерения пьезомагнитного эффекта в монокристаллах антиферромагнетиков  $MnF_2$  и  $CoF_2$ , так как изменения намагниченности  $\Delta I$  при приложении к ним упругого сжатия  $P$  были очень малы. Эти кристаллы обладали особенностями магнитной симметрии, которые были выявлены Дзялошинским [3].

Пьезомагнетизм, обнаруженный Боровиком-Романовым, тесно связан с явлением "слабого" ферромагнетизма антиферримагнетиков, который возникает в них в результате влияния магнитоанизотропных сил. Так же, как и магнитный момент "слабого" ферромагнетизма, он направлен перпендикулярно векторам спонтанной намагниченности подрешеток антиферромагнетика, и

поэтому возникает неколлинеарность расположения последних. Пьезомагнитный момент направлен, как и момент "слабого" ферромагнетизма, перпендикулярно векторам намагниченности подрешеток.

Далее Боровик-Романов нашел, что пьезомагнетизм существенно зависит от доменной структуры антиферромагнетиков. В многодоменном антиферромагнитном образце пьезомагнетизм может быть сильно ослаблен. Поэтому в чистом виде пьезомагнетизм наблюдается в монокристаллических образцах. Пьезомагнетизм наблюдается также в "слабом" ферромагнетике — гематите ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и др.

Термодинамически обратным явлением пьезомагнитному эффекту является "нечетная" (линейная) магнитострикция, которая также была впервые обнаружена в экспериментах Боровика-Романова с упомянутыми выше веществами.

Отметим, что задолго до работ Боровика-Романова в зарубежной теоретической работе [5] было предсказано существование линейной магнитострикции в антиферромагнетиках. Линейная магнитострикция была в дальнейшем детально экспериментально изучена в антиферромагнетиках со "слабым" ферромагнетизмом (гематите) [6] и редкоземельных ортоферритах [7].

### 3. Термодинамическая взаимосвязь эффектов парапроцесса в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой

Ферримагнетики со "слабой" подрешеткой обладают аномальными свойствами по сравнению с ферримагнетиками с "неелевской" магнитной структурой (с сильным межподрешеточным обменным взаимодействием [8]). Благодаря существованию однонаправленной обменной анизотропии [2] в них возникают аномальные эффекты парапроцесса.

В настоящем разделе мы покажем, что в ферримагнетиках со "слабой" подрешеткой должны проявляться пьезомагнитный эффект и термодинамически обратное ему явление — линейная магнитострикция. Однако они имеют другую природу, чем та, которая существует в антиферромагнетиках, а именно: они обусловлены эффектами парапроцесса в "слабой" подрешетке (т.е. имеют обменную природу). Возникновение их вытекает из рассмотрения термодинамической взаимосвязи эффектов парапроцесса в "слабой" подрешетке ферримагнетика. Из этой же взаимосвязи вытекает возникновение пиромагнитного эффекта (аналога пироэлектрического эффекта), проявляющегося в сегнетоэлектриках и диэлектриках [12], и термодинамически обратного явления — линейного магнитокалорического эффекта.

Рассмотрим термодинамическую взаимосвязь эффектов парапроцесса на примере феррита-граната гадолиния ( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), который является типичным ферримагнетиком со "слабой" подрешеткой. В этом феррите "слабой" подрешеткой является с-подрешетка (гадолиниевая), а "сильной" — ад-подрешетка (подрешетки катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ограничимся интервалом температур между точкой  $T_B \sim 100$  К (переход магнитный порядок — беспорядок в гадолиниевой подрешетке) и точкой магнитной компенсации  $\Theta_{\text{com}} = 293$  К. В данном интервале температур с-подрешетка находится в магнитном изотропном, монокристаллическом состоянии и не обладает гистерезисными свойствами.

При приложении магнитного поля  $H$ , упругого напряжения  $P$  и при температуре  $T$  в этой подрешетке изменяется спиновое упорядочение, в результате чего возникают различные эффекты парапроцесса.

Рассмотрим вначале гипотетическую ситуацию, которая заключается в том, что "слабая" подрешетка как бы изолирована от "сильной" подрешетки, т.е. на нее не действует обменное поле, создаваемое "сильной" подрешеткой. Термодинамическим потенциалом при данном выборе независимых переменных ( $H, P, T$ ) является свободная энергия Гиббса, полный дифференциал которой имеет вид

$$dG = -IdH - \lambda dP - SdT, \quad (1)$$

где  $I$  — спонтанная намагниченность,  $\lambda$  — магнитострикция парапроцесса (иногда ее называют обменной магнитострикцией),  $S$  — магнитная часть энтропии (обусловленная изменениями спинового порядка). Знак перед членом  $\lambda dP$  зависит от того, какое упругое механическое напряжение действует — сжатие или растяжение. Соответственно знак перед членом  $SdT$  определяется видом изменения теплового воздействия, т.е. нагревом или охлаждением исследуемого образца.

Дифференцируя соотношение (1) по  $H, P$  и  $T$ , получаем магнитное, магнитоупругое и магнитотермическое уравнения состояния [12]:

$$I = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P,T}; \quad \lambda = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H,T}; \quad S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,H}. \quad (2)$$

Раскладывая выражения (2) в ряд в окрестности некоторого начального состояния с-подрешетки в интервале температур между  $T_B$  и  $\Theta_{\text{com}}$  и ограничиваясь линейными членами разложения, получаем:

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_{P,T} \Delta H + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{T,H} \Delta P + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{P,H} \Delta T, \quad (3)$$

$$\Delta \lambda = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_{T,P} \Delta H + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial P}\right)_{T,H} \Delta P + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_{H,P} \Delta T, \quad (4)$$

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} \Delta H + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} \Delta P + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} \Delta T. \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) описывают всю совокупность магнитных, магнитоупругих и тепловых явлений, наблюдаемых при изменениях  $H, P, T$  в "изолированной" "слабой" подрешетке. Второй член в соотношении (3) — магнитоупругий эффект парапроцесса, вызванный приложением механического напряжения  $P$  (в монографии [14] этот вид парапроцесса назван "механопарапроцессом" — изменение магнитного порядка под действием  $P$  в присутствии внешнего поля  $H$ ):

$$(\Delta I_P)_{H \neq 0} = \gamma_P \Delta P, \quad (6)$$

где  $\gamma_P = (\partial I / \partial P)_{T,H}$  — магнитоупругий коэффициент. Из термодинамики магнитных явлений [14] следует соотношение

$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_{P,T}, \quad (7)$$

т.е. магнитоупругому эффекту соответствует термодинамически обратное явление — магнитострикция парапро-

песса (соотношение (7) получается в результате дифференцирования уравнения  $I = (\partial G/\partial H)_{P,T}$  по  $P$  и уравнения  $\lambda = (\partial G/\partial P)_{H,T}$  по  $H$ ).

Третий член в соотношении (3)

$$(\Delta I_T)_{H \neq 0} = \gamma_T \Delta T, \tag{8}$$

где  $\gamma_T = (\partial I/\partial T)_{P,H}$  — магнитотермический коэффициент, характеризующий наклон кривой температурной зависимости  $I(T)$  в присутствии магнитного поля  $H$ . Если при этом происходит охлаждение образца, то  $I$  возрастает вследствие возрастания спинового порядка, поэтому этот вид парапроцесса можно назвать термопарапроцессом. Термодинамически обратным этому явлению соответствует магнитокалорический эффект (первый член в соотношении (5))

$$(\Delta S_T)_{H \neq 0} = \gamma_S \Delta H, \tag{9}$$

где  $\gamma_S = (\partial S/\partial T)_{P,T}$  — магнитокалорический коэффициент. Соотношение (9) представляет собой выражение для магнитокалорического эффекта:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_I} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P,H} \Delta H. \tag{10}$$

Это выражение получается при подстановке в соотношение (9)  $S = dQ/T$  и  $dQ = C_I T$  (где  $dQ$  — изменение количества теплоты, выделяемой при термопарапроцессе, и  $C_I$  — теплоемкость). Формулу (10) можно переписать в следующем виде:

$$\left( \frac{\Delta T}{\Delta H} \right)_{P,T} = -\frac{T}{C_I} \left( \frac{\Delta I}{\Delta T} \right)_{H \neq 0}, \tag{11}$$

т.е. магнитокалорическому эффекту  $\Delta T/\Delta H$  соответствует термодинамически обратное явление — магнитотермический эффект, обусловленный термопарапроцессом в присутствии поля. Как известно, в ферромагнетиках [14] (а в нашем случае "изолированная" "слабая" подрешетка) магнитокалорический эффект, как и магнитострикция, являются четными эффектами, т.е. квадратично зависящими от  $I$ .

Теперь учтем в нашем рассмотрении эффектов парапроцесса в "слабой" подрешетке реальную ситуацию, а именно: существование в рассматриваемом феррите однонаправленной обменной анизотропии, т.е. обменного поля, создаваемого ад-подрешеткой:

$$(H_{ex})_{eff} = J_{c-ad} I_1, \tag{12}$$

где  $J_{c-ad}$  — параметр обменного взаимодействия между "слабой" и "сильной" подрешетками,  $I_1$  — намагниченность "сильной" подрешетки. Как было показано в работах [10, 2], это приводит к возникновению линейной магнитострикции. Экспериментально это было подтверждено в работе [9] при измерениях магнитострикции в феррите-гранате гольмия. Измерение термодинамически обратного ему явления, а именно пьезомагнитного эффекта в ферритах-гранатах еще не предпринималось.

Далее укажем самое главное для настоящей статьи: однонаправленная обменная анизотропия в "слабой" подрешетке рассматриваемого феррита, согласно соот-

ношению (11), приводит к нечетному, т.е. линейно зависящему от  $I$  магнитокалорическому эффекту  $(\Delta T/\Delta H)_{T,P}$ , и магнитотермическому эффекту при охлаждении образца вследствие возникновения термопарапроцесса в отсутствие внешнего магнитного поля ( $H = 0$ )  $(\Delta I/\Delta T)_{P,H=0}$ , т.е. магнитного аналога пироэлектрического эффекта — пиромагнитного эффекта.

#### 4. Проявления линейного магнитокалорического и пиромагнитного эффектов в феррите-гранате гадолиния

Долгое время (начиная с работ П. Вейса с соавторами [13]) считалось, что магнитокалорический эффект в ферромагнетиках (далее  $\Delta T$ -эффект) квадратично зависит от намагниченности  $I$ :

$$\Delta T = aI^2, \tag{13}$$

где  $a$  — постоянный коэффициент, т.е.  $\Delta T$ -эффект является четным. Такая же зависимость  $\Delta T$ -эффекта от  $I$  наблюдается и в "неелевских" ферримангнетиках.

Однако в работе [10] для ферритов со "слабой" подрешеткой (феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ) путем применения метода молекулярного поля была получена формула для точки  $T_B$

$$(\Delta T)_{T=T_B} = \frac{v g_S \mu_B S (H_{ex})_{eff}}{\mu C_V M_0} \mu \chi_p H, \tag{14}$$

где  $v$  — число магнитных катионов в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ,  $\mu C_V$  — теплоемкость при постоянном молярном объеме,  $H$  — внешнее магнитное поле,  $M_0$  — магнитный момент гадолиниевой подрешетки,  $(H_{ex})_{eff}$  — обменное поле, создаваемое подрешеткой катионов  $Fe^{3+}$ ,  $S$  и  $g_S$  — спин и фактор Ланде катиона  $Gd^{3+}$ ,  $\mu \chi_p$  — молярная восприимчивость парапроцесса в "слабой" подрешетке. Видно, что  $(\Delta T)_{T=T_B}$  линейно зависит от намагниченности парапроцесса:  $I_{T=T_B} = \mu \chi_p H$ .

Из приведенной формулы видно, что даже при магнитном фазовом переходе магнитный порядок — беспорядок  $\Delta T$ -эффект является линейным (нечетным) по намагниченности. Дальнейшие экспериментальные исследования магнитокалорического эффекта в ферритах со "слабой" подрешеткой подтвердили этот вывод.

На рисунке 1 по данным [15, 16] приведены кривые магнитокалорического эффекта для ферритов  $Gd_3Fe_5O_{12}$

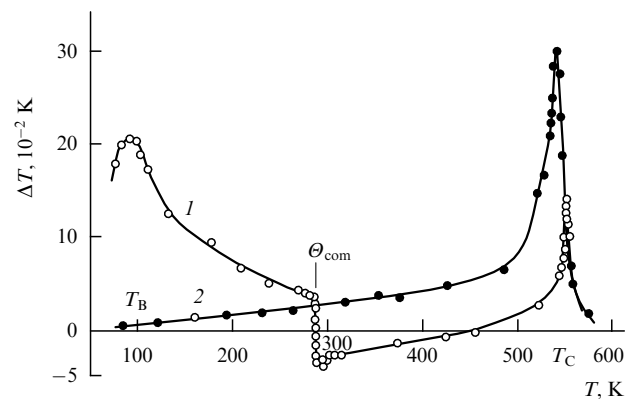


Рис. 1. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта в поле 16 кЭ ферритов: 1 —  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ; 2 —  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

и  $Y_3Fe_5O_{12}$ , измеренных в поле 16 кЭ. В данном разделе мы в основном рассмотрим  $\Delta T$ -эффект в интервале температур между точкой  $T_B$  (низкотемпературный переход магнитный порядок–беспорядок) и  $\Theta_{com}$  (точка магнитной компенсации). В этом температурном интервале (100–280 К) зависимость  $\Delta T$ -эффекта от температуры имеет асимптотический характер. Видно, что за возникновение этой кривой  $\Delta T(T)$  ответственна "слабая" (гадолиниевая) подрешетка, так как в области низких температур, как следует из рис. 1, подрешетка катионов  $Fe^{3+}$  (т.е. феррит-гранат иттрия  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) дает малый вклад в магнитокалорический эффект.

В работе [17] для феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , а также для замещенного немагнитными катионами (в подрешетках с и ad) графическим способом были выделены температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma$  для подрешетки с (гадолиниевой подрешетки). На рисунке 2 видно, что эти зависимости имеют также асимптотический температурный ход, повторяющий ход кривой  $\Delta T(T)$ . Это означает, что между  $\Delta T$  и  $\sigma$  существует линейная связь. Подтверждением существования такой связи свидетельствует также изменение знака  $\Delta T$ , возникающее при изменении направления намагниченности гадолиниевой подрешетки при переходе через  $\Theta_{com}$  (см. рис. 1).

Доказательством линейности  $\Delta T$ -эффекта от  $I$  могут также служить данные измерения  $\Delta T$ -эффекта непосредственно вблизи точки компенсации  $\Theta_{com}$  [16, 18]. На рисунке 3 видно, что зависимости  $\Delta T$  от  $H$  и, следовательно, от  $I$  (так как  $\chi_p$  в области  $\Theta_{com}$  является константой) здесь носят строго линейный характер.

Косвенные признаки существования пиромагнитного эффекта  $(\Delta I/\Delta T)_{p, H=0}$  в "слабой" подрешетке феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$  вытекает из анализа изотерм  $\sigma(H)$ , снятых [17] в интервале температур между  $T_B$  и  $\Theta_{com}$  (рис. 4), и

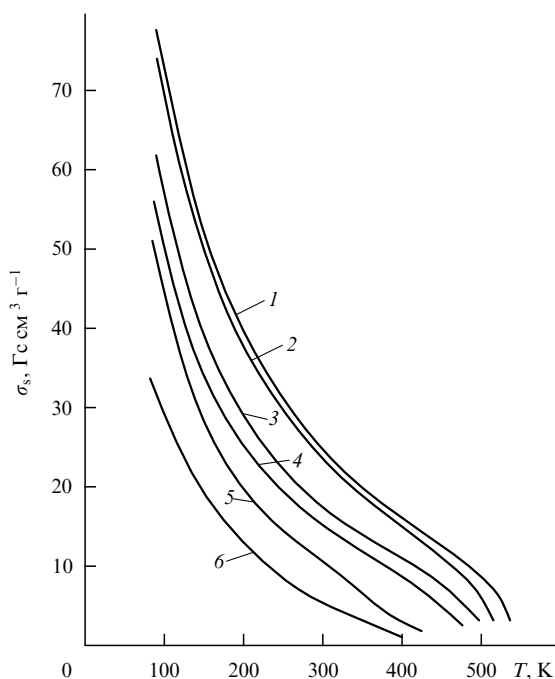


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной намагниченности с-подрешетки ("слабой" подрешетки) для систем замещенных ферритов  $Gd_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ : 1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 0,1$ ; 3 —  $x = 0,3$ ; 4 —  $x = 0,5$ ; 5 —  $x = 0,7$ ; 6 —  $x = 0,9$ .

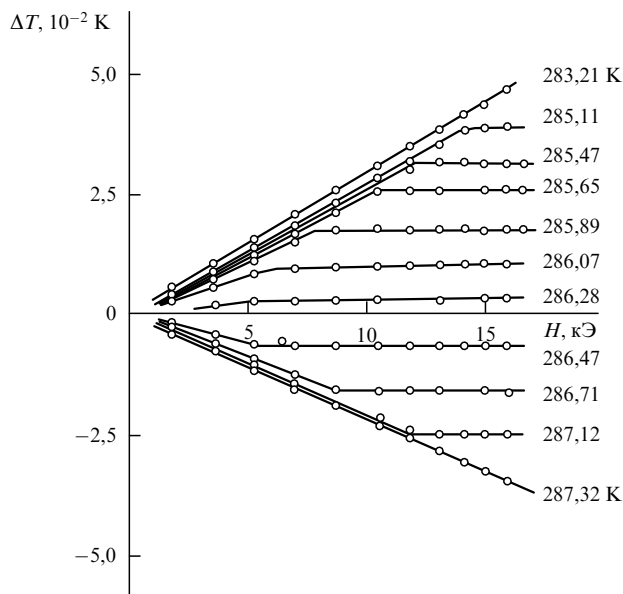


Рис. 3. Зависимость магнитокалорического эффекта от поля вблизи температуры компенсации  $\Theta_{com} = 286,3$  К для феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

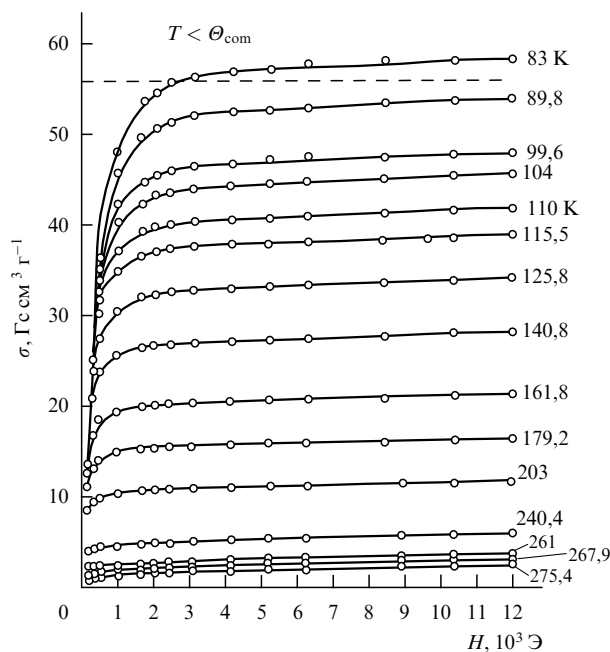


Рис. 4. Изотермы  $\sigma(H)$  феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$  при температурах  $T < \Theta_{com}$ .

температурной зависимости  $\sigma_s(T)$  в этом интервале температур (рис. 5).

На рисунке 4 видно, что парапроцесс в поле 12 кЭ на изотермах  $\sigma(H)$  мал, т.е. данное поле дает малый прирост намагниченности  $\sigma_s$  (порядка 2–3  $G\text{ cm}^3\text{ G}^{-1}$ ) сверх намагниченности насыщения ad-подрешетки (порядка  $\sim 30\text{ G cm}^3\text{ G}^{-1}$ , рис. 5). Между тем на рис. 4 и 5 видно, что при температуре 83 К прирост намагниченности при охлаждении образца составляет 25–27  $G\text{ cm}^3\text{ G}^{-1}$ . Последний возникает из-за пиромагнитного эффекта (термопарапроцесса при  $H = 0$ ), который здесь происходит за счет большой однонаправленной

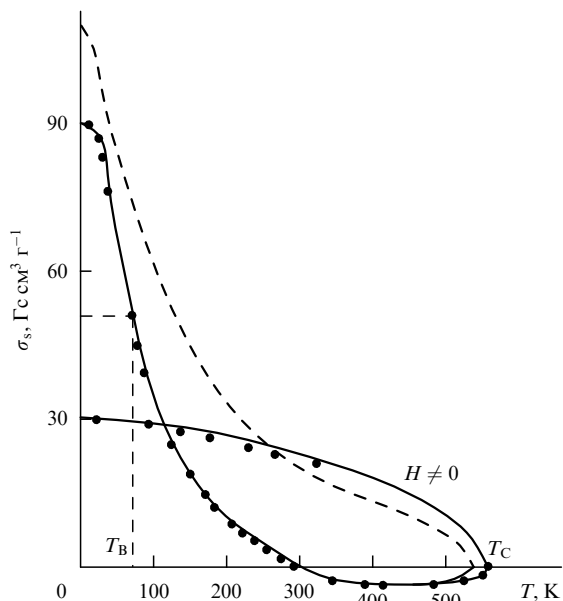


Рис. 5. Температурные зависимости  $\sigma_s$  для  $Gd_3Fe_5O_{12}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

обменной анизотропии, так как обменное поле определяется "полной" величиной спонтанной намагниченности  $(\sigma_s)_{ad}$  ad-подрешетки (см. формулу (12)).

Согласно оценке по методу молекулярного поля [10] величина  $(H_{ex})_{eff} \sim 2 \times 10^5$  Э, поэтому она вызывает большой прирост намагниченности  $\sigma_s$  на изотермах  $\sigma(H)$  (вдоль оси ординат на рис. 4 при  $H = 0$ ) и формирует крутой, асимптотический температурный ход спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  Gd-подрешетки (см. штриховую кривую на рис. 5).

Наибольшая крутизна кривой  $\sigma_s(T)$  на рис. 5 возникает в интервале температур между  $T_B$  и 150 К, но в этом интервале температур, как следует из кривой  $\sigma_s(T)$  феррита  $Y_3Fe_5O_{12}$  (т.е. ad-подрешетки), величина  $\sigma_s$  уменьшается незначительно, поэтому согласно соотношению (12) величина поля однонаправленной анизотропии тоже почти не изменяется в указанном интервале температур. Отсюда следует, что бурный, асимптотический рост намагниченности  $\sigma_s$  гадолиниевой подрешетки при понижении температуры происходит за счет пиромагнитного эффекта. Этот бурный рост  $\sigma_s$  вдоль оси ординат особенно наглядно выявляется (при  $H = 0$ ) в замещенном феррите-гранате гадолиния немагнитными катионами (рис. 6) (по данным измерений [16]).

### 5. Непосредственное наблюдение пиромагнитного эффекта в феррите-гранате гадолиния

Наблюдение пиромагнитного эффекта было осуществлено при измерениях остаточной намагниченности феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$  в работе Любутина [19]. На рисунке 7 приведены зависимости  $\sigma_r(T)$  и коэрцитивной силы  $H_c(T)$  для данного феррита в интервале температур между точками  $T_B$  и  $\theta_{com}$  (т.е. в интервале 100–293 К).

На рисунке 8 приведены температурные зависимости  $\sigma_r(T)$  и  $H_c(T)$  для феррита-граната иттрия  $Y_3Fe_5O_{12}$  в том же интервале температур [19]. Образцы обоих ферритов были одинакового размера — стержни квадратного сечения  $4 \times 4$  мм и длиной 50 мм.

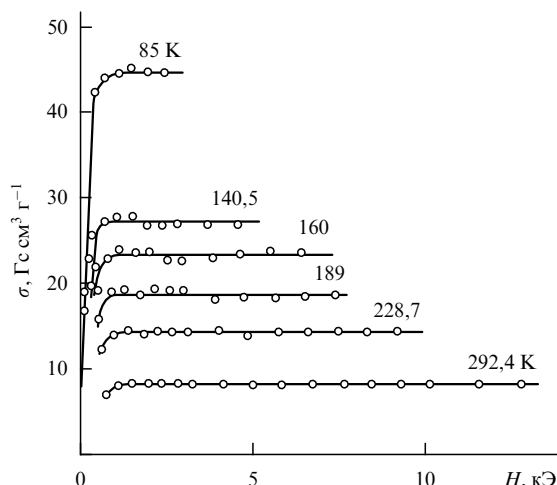


Рис. 6. Изотермы намагниченности  $\sigma(H)$  замещенного феррита-граната гадолиния ( $Gd_3Ga_{1.5}Fe_{3.5}O_{12}$ ).

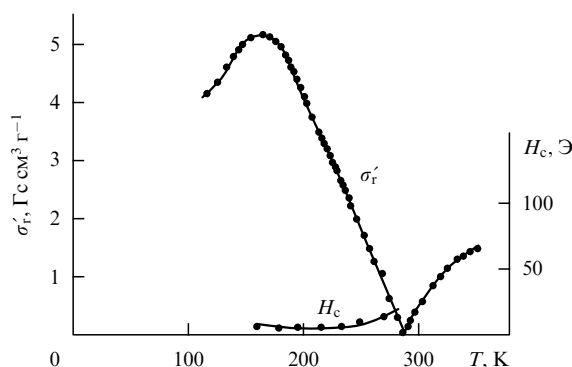


Рис. 7. Температурные зависимости  $\sigma_r$  и  $H_c$  для  $Gd_3Fe_5O_{12}$  в области температур  $T < \theta_{com}$ .

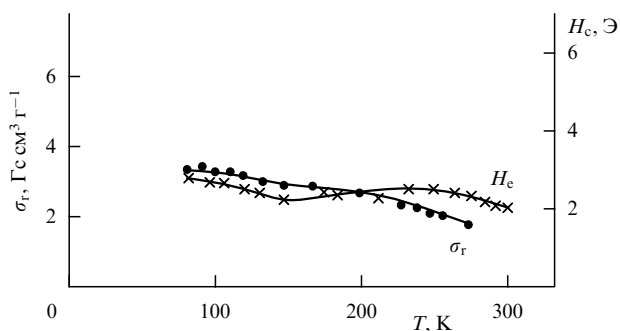


Рис. 8. Температурные зависимости  $\sigma_r$  и  $H_c$  для  $Y_3Fe_5O_{12}$  при температурах  $T < \theta_{com}$ .

Остаточная намагниченность  $\sigma_r$  создавалась сильным магнитным полем  $H_s$  и измерялась методом сбрасывания катушки с образца.

Сопоставление кривых  $\sigma_r(T)$  (а также  $H_c(T)$ ) для обоих ферритов важно потому, что в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  имеется "слабая" (гадолиниевая) подрешетка, а в  $Y_3Fe_5O_{12}$  таковая отсутствует. Кроме того, подрешетка ad (катионов  $Fe^{3+}$ ) в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  есть по существу феррит  $Y_3Fe_5O_{12}$ , так как катион  $Y^{3+}$  не обладает магнитным моментом. Поэтому при анализе зависимостей  $\sigma_r(T)$  и  $H_c(T)$  в рассматриваемом температурном

интервале можно выявить "не участие" гадолиниевой подрешетки в формировании гистерезисных свойств феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

Отсюда вытекает вывод, что остаточная намагниченность, измеряемая методом сбрасывания катушки с образца  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , состоит из двух компонент:

1) истинной (гистерезисной) компоненты остаточной намагниченности  $\sigma_r$ , создаваемой подрешеткой ad;

2) псевдоостаточной (безгистерезисной) компоненты остаточной намагниченности  $\sigma_r'$ , индуцированной в "слабой" подрешетке однонаправленной обменной анизотропией.

Поле этой анизотропии в данном случае равно

$$(H_{ex})_{eff} = -J_{c-ad}(\sigma_r)_{ad}, \quad (15)$$

где  $(\sigma_r)_{ad}$  — остаточная намагниченность ad-подрешетки,  $J_{c-ad}$  — параметр обменного взаимодействия подрешеток с и ad феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

Из сопоставления кривых  $\sigma_r(T)$  феррита  $Y_3Fe_5O_{12}$  (см. рис. 8) и  $Gd_3Fe_5O_{12}$  (см. рис. 7) вытекает, что сильное возрастание остаточной намагниченности при понижении температуры в феррите-гранате гадолиния обусловлено второй компонентой, т.е. псевдоостаточной (безгистерезисной) намагниченностью  $\sigma_r'$ . Как следует из рис. 7, в подрешетке ad истинная остаточная намагниченность  $\sigma_r$  в рассматриваемом интервале температур почти не изменяется по величине, следовательно, согласно формуле (15), и поле однонаправленной обменной анизотропии в данном интервале температур остается практически постоянным. Поэтому наблюдаемое на рис. 7 возрастание псевдоостаточной намагниченности необходимо приписать охлаждению образца (в отсутствие внешнего поля  $H$ ); здесь мы имеем магнитный аналог пироэлектрического эффекта, т.е. пиромагнитный эффект.

Физика пиромагнитного эффекта состоит в том, что с понижением температуры в "слабой" подрешетке  $Gd_3Fe_5O_{12}$  уменьшается дезориентирующее действие теплового движения на магнитный порядок, т.е. возникает термопарапроцесс (при  $H = 0$ ), так как  $(H_{ex})_{eff}$  в соотношении (15) в рассматриваемом интервале температур не меняется.

Сделанное утверждение справедливо при условии, что "слабая" подрешетка не обладает магнитным гистерезисом. То, что гадолиниевая подрешетка не участвует в формировании гистерезисных свойств (при температурах выше  $T_B$ ) феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , следует из измерений константы магнитокристаллографической анизотропии  $K_1$ . Согласно работе [20], вклад  $\Delta K_1$  катионов  $Gd^{3+}$  в константу  $K_1$  феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$  в рассматриваемом интервале температур ничтожно мал (рис. 9), он был получен в [20] путем вычитания константы анизотропии  $K_1$  (рис. 9б) феррита  $Y_3Fe_5O_{12}$  (полученной в работе [21]) из полной константы  $K_1$  феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . На рисунке 9 видно, что катионы  $Gd^{3+}$  подрешетки с дают вклад в  $K_1$  только при температурах ниже точки  $T_B$  ( $\sim 100$  К).

При температурах  $T > T_B$  вклад в константу  $K_1$  в данном феррите вносят только катионы  $Fe^{3+}$  подрешетки ad, а с-подрешетка находится в изотропном состоянии и не участвует в формировании гистерезисных свойств феррита  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . В ней отсутствуют истинные значения  $\sigma_r$  и  $H_c$ , хотя в ней и присутствует спонтанная намагниченность  $\sigma_s$ , наведенная однонаправленной обменной анизотропией [2].

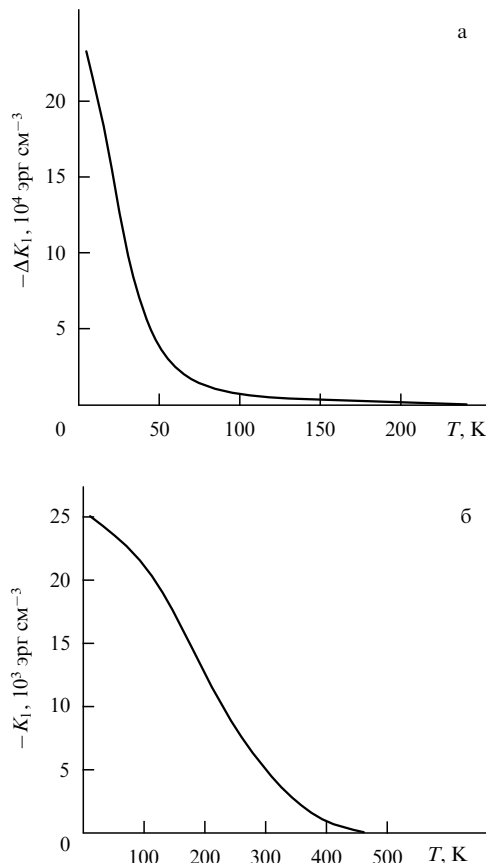


Рис. 9. Температурные зависимости (а)  $\Delta K_1$  для  $Gd_3Fe_5O_{12}$  по данным [20], (б)  $K_1$  для  $Y_3Fe_5O_{12}$  по данным [21].

Конечно, аналогия пироэлектрического и пиромагнитного эффектов носит формальный характер, ибо их физические механизмы возникновения различны. В пироэлектриках спонтанная поляризация  $P_s$  изменяется под влиянием изменения температуры вследствие перераспределения электрических зарядов (при  $E = 0$ ).

В случае пиромагнетика изменяется магнитный порядок (при  $H = 0$ ) в "слабой" подрешетке, наведенный обменным полем  $(H_{ex})_{eff}$  (согласно формуле (15), из-за присутствия в ad-подрешетке остаточной намагниченности  $\sigma_r$ ).

Однако несмотря на различие их механизмов возникновения, в их проявлении много общего. Во-первых, оба эффекта возникают в диэлектриках и магнетиках, в которых существует спонтанная поляризация  $P_s$  и спонтанная намагниченность  $\sigma_s$ , при этом как пироэлектрик, так и пиромагнетик находится в монокристаллическом (однодоменном) состоянии. Аналогия также состоит в том (как следует из рис. 7), что пиромагнитный эффект (величина  $\sigma_r'$ ) линейно зависит от  $T$ .

Отметим здесь следующее обстоятельство, касающееся проявления пиромагнитного эффекта. Поскольку, согласно формуле (15),  $\sigma_r'$  зависит от величины истинной  $\sigma_r$ , а эта последняя является структурно-чувствительной величиной, то и пиромагнитный эффект тоже будет структурно чувствительным. Это подтверждается результатами работы [19], в которой остаточная намагниченность  $\sigma_r'$  измерялась в рассматриваемом интервале температур в замещенном феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  немагнитными катионами, что приводило к смещению кривых  $\sigma_r'(T)$  вдоль оси  $T$ .

Отметим, однако, что при возникновении пиромагнитного эффекта одновременно будет проявляться пьезомагнитный эффект. Дело в том, что при изменении температуры возникает тепловое расширение или укорочение ферримагнетика, а это можно рассматривать как действие дополнительного упругого напряжения  $\Delta P$ . Так что при экспериментальном наблюдении пиромагнитного эффекта будет примешиваться (повидимому, небольшой величины)  $\Delta I'$  за счет пьезомагнитного эффекта. Подобная ситуация возникает и при измерениях пироэлектрического эффекта в сегнетоэлектриках [25].

Далее обратим внимание на следующий экспериментальный факт, установленный в работе [19]. Как следует из рис. 7, при достижении определенной температуры ( $\sim 160$  К) на кривой  $\sigma_r'(T)$  возникает максимум, при дальнейшем понижении  $T$  величина  $\sigma_r'$  уменьшается.

С нашей точки зрения, это вызвано тем, что по мере понижения температуры одновременно с ростом обменной энергии в "слабой" подрешетке (вследствие возрастания магнитного порядка) возрастает и энергия магнитного дипольного взаимодействия между магнитными моментами магнитных катионов  $Gd^{3+}$ , при этом с опережающей интенсивностью (поскольку это взаимодействие является дальнедействующим). Это взаимодействие приводит к тенденции размагничивания гадолиниевой подрешетки (находящейся в монодоменном состоянии), т.е. к тенденции образования доменов. Возникновение конкурирующего обменному взаимодействию в "слабой" подрешетке магнитодипольного взаимодействия вызывает метастабильное состояние магнитной системы в данной подрешетке с возникновением сопутствующих релаксационных эффектов.

В работе [22] в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  в рассматриваемом интервале температур был обнаружен (рис. 10) большой

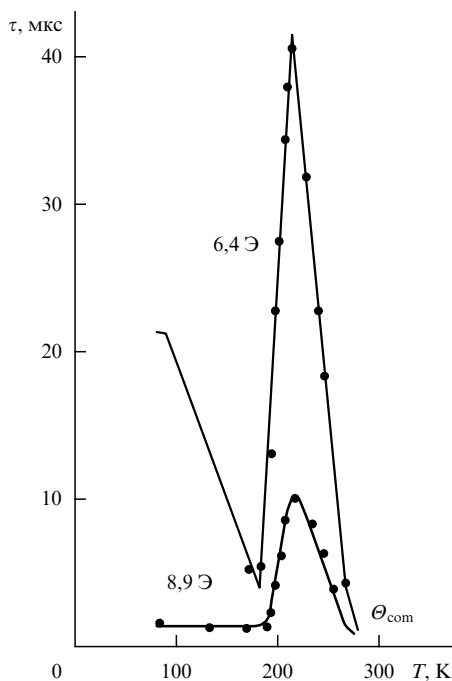


Рис. 10. Максимум магнитной вязкости  $\tau$  (время перемагничивания) в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  в области ниже точки магнитной компенсации  $\theta_{com}$ .

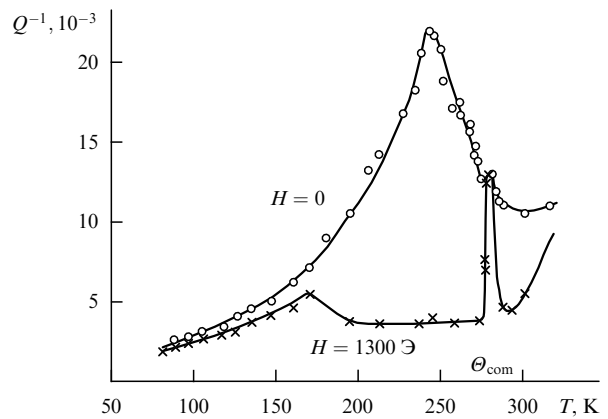


Рис. 11. Максимум внутреннего трения  $Q^{-1}$  (в поле  $H = 0$ ) в феррите  $Gd_3Fe_5O_{12}$  при температурах ниже точки  $\theta_{com}$ .

максимум магнитной вязкости (в слабом поле  $H$ ), а в работе [23] — максимум внутреннего трения  $Q^{-1}$  (рис. 11) в нулевом поле. Аналогичный максимум внутреннего трения был обнаружен в работе [24] для феррита лития в интервале температур между точками  $T_B$  и  $\theta_{com}$ , реализующийся в слабом поле  $H$  (или даже при  $H = 0$  в случае рис. 10). (Заметим, что максимум  $Q^{-1}$  в точке компенсации (рис. 11), наблюдаемый в сильном поле 1300 Э, связан с нестабильностью неколлинеарной магнитной структуры в  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , возникающей в этой точке.)

## 6. Заключение

Из сказанного в настоящей статье следует, что в 60-е годы XX века в исследовании магнитоупорядоченных веществ возникло два новых научных направления.

Во главе первого направления стояли А.С. Боровик-Романов и И.Е. Дзялошинский, положив начало изучению антиферромагнетиков, обладающих особенностями магнитной симметрии, приводящих в них к явлению "слабого" ферромагнетизма и возникновению неколлинеарной магнитной структуры. В этих магнетиках был обнаружен магнитный аналог пьезоэлектрического эффекта — пьезомагнитный эффект и линейная магнито-стрикция. В данных веществах по сравнению с нормальными антиферромагнетиками выявлены и другие интересные эффекты.

Во главе второго направления стоят автор настоящей статьи и С.А. Никитин, которые положили начало исследованию аномальных свойств ферримагнетиков со "слабой" подрешеткой (с асимптотическим температурным ходом спонтанной намагниченности в одной из подрешеток и существованием в них однонаправленной обменной анизотропии). Начиная с 60-х годов в них были выявлены новые явления, такие как существование низкотемпературного перехода магнитный порядок — беспорядок (точки  $T_B$ ), проявление линейного магнитокалорического эффекта и линейной магнито-стрикции, пиромагнитного эффекта, и предсказано существование пьезомагнитного эффекта обменной природы [2]. Выявлены и другие особенности магнитных свойств, которые отсутствуют в нормальных, "нелевских" ферримагнетиках.

## Список литературы

1. Боровик-Романов А С *ЖЭТФ* **38** 1088 (1960)
2. Белов К П *УФН* **169** 137 (1999)
3. Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **33** 807 (1957)
4. Дзялошинский И Е *ЖЭТФ* **33** 1547 (1957)
5. Birss R, Anderson J *Proc. Phys. Soc.* **81** 1139 (1953)
6. Левитин Р З, Щуров В А "Магнитные и магнитоупругие свойства гематита", в сб. *Физика и химия ферритов* (М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973) с. 162
7. Кадомцева А М и др. *Письма в ЖЭТФ* **33** 400 (1981)
8. Neel L *Ann. Phys. (Paris)* **3** 137 (1948)
9. Белов К П, Соколов В И *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **30** 1073 (1966)
10. Белов К П, Никитин С А *Phys. Status Solidi* **12** 1 (1965)
11. Белов К П *УФН* **166** 869 (1996)
12. Струков Б А, Леванюк А П *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (М.: Наука. Физматлит, 1995)
13. Weiss P, Forrer P *Ann. Phys. (Paris)* **5** 153 (1924)
14. Белов К П *Упругие тепловые и электрические явления в ферромагнетиках* (М.: Наука, 1957)
15. Белов К П и др. *Письма в ЖЭТФ* **1** 423 (1968)
16. Кудрявцева Т В "Исследование магнитокалорического эффекта в редкоземельных ферритах-гранатах" Дисс. канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, 1978)
17. Белов К П, Любутин И С *Кристаллография* **10** 351 (1965)
18. Белов К П и др. *ЖЭТФ* **58** 1923 (1970)
19. Любутин И С *ФТТ* **7** 1397 (1965)
20. Pearson R E *J. Appl. Phys. (Suppl)* **33** 1236 (1962)
21. Hansen P, in *Proc. Int. School Phys. "Enrico Fermi"* **LXX** 56 (1978)
22. Телеснин Р В, Овчинникова А М, в сб. *Ферриты* (Минск: Изд-во АН СССР, 1960) с. 325
23. Педько А В "Магнитные свойства гадолиния и гадолиниевого феррита" Дисс. канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, физический факультет, 1960)
24. Горяга А Н, Левитин Р З, Линь-Чжан-да *ФММ* **12** (3) 458 (1961)
25. Желудев И С *Электрические кристаллы* (М.: Наука, 1969)

### On the manifestation of the pyromagnetic effect in ferrimagnets with a 'weak' sublattice

**K.P. Belov**

*M.V. Lomonosov Moscow State University, Physics Department  
Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation  
Tel. (7-095) 939-3039*

The temperature dependence of the residual and spontaneous magnetization in ferrites with a 'weak' sublattice may be taken as evidence for the pyromagnetic effect — a magnetic analogue of the pyroelectric effect in which the magnetization of a sample increases on cooling in the absence of an external magnetic field. A confirmation of this has been provided by observation in such ferrites of a thermodynamically inverse phenomenon, the linear magnetocaloric effect. These effects are due to the unidirectional exchange anisotropy characteristic of the ferrimagnets with a weak sublattice.

PACS numbers: **75.50. - y**, **75.50.GY**, **75.80. + q**, **75.90. + w**

Bibliography — 25 references

*Received 19 January 2000*