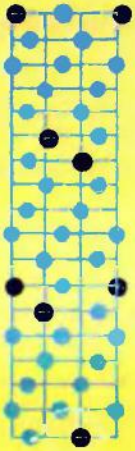
638
К-Р14
38658

С. КРУПИЧКА

ФИЗИКА ФЕРРИТОВ

И РОДСТВЕННЫХ ИМ МАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ

ТОМ 2



SVATOPLUK KRUPIČKA

PHYSIK DER FERRITE
UND DER VERWANDTEN MAGNETISCHEN OXIDE

PRAG 1973

ACADEMIA
VERLAG DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

39650

С. КРУПИЧКА

ФИЗИКА ФЕРРИТОВ

И РОДСТВЕННЫХ ИМ МАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ

Том 2

Перевод с немецкого
под редакцией
А. С. ПАХОМОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1976

УДК 538.245

Книга представляет собой второй том фундаментальной монографии, отражающей все аспекты физики ферритов. В него вошли главы, посвященные конкретным магнитным и электрическим свойствам ферритов; много внимания уделено также анизотропии и ферромагнитному резонансу в этих веществах.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов — научных работников и инженеров, интересующихся новыми магнитными материалами, а также их применением в ЭВМ, радиотехнике и других областях.

Редакция литературы по физике

© 1973 by Svatopluk Krupička
© Перевод на русский язык, «Мир», 1976

К $\frac{20407-061а}{041(01)-76}$ 61а—76

Глава IV АНИЗОТРОПИЯ

§ 4.1. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

При рассмотрении обменных взаимодействий, ответственных за возникновение кооперативного упорядочения магнитных моментов (ферро- и ферримагнетиков), мы до сих пор всегда считали их изотропными; иными словами, соответствующая им энергия зависела лишь от взаимной ориентации спиновых моментов и не зависела, например, от их ориентации относительно главных осей кристалла. В этом параграфе мы рассмотрим другие составляющие энергии ферромагнитного или ферримагнитного кристалла, зависящие от магнитного состояния. Однако, в отличие от энергии обменного взаимодействия, эти составляющие обусловливают общую зависимость энергии от ориентации намагниченности по отношению к кристаллографическим осям, от направления механического напряжения и т. д. и поэтому в общем случае являются анизотропными. Из-за наличия такой анизотропии вектор намагниченности кристалла оказывается связанным с определенными направлениями, так называемыми *направлениями легкого намагничивания*, и для поворота его из этих направлений необходима затрата определенной энергии (*энергии анизотропии*). Наличие энергии анизотропии, магнитостатической энергии и других энергетических вкладов, которые будут обсуждаться в настоящем параграфе, обусловливает, в частности, доменную структуру ферро- и ферримагнитных веществ. Для определения доменной структуры и решения некоторых других проблем, которые имеют по-существу макроскопическую природу, достаточно дать феноменологическое описание отдельных вкладов в энергию ферромагнитного кристалла, не принимая во внимание их происхождение. Такой подход и будет использоваться в настоящем параграфе, что, в частности, позволит нам отделить конкретные анизотропные вклады в энергию от обменной энергии, которая предполагается изотропной. При микроскопическом описании такое разделение не всегда возможно, поскольку само обменное взаимодействие может обладать анизотропной частью, возникающей за счет других воздействий. Как правило, нет необходимости различать *ферромагнитные* и *ферримагнитные* вещества, ибо при макроскопическом рассмотрении играет роль лишь суммарная намагниченность кристалла, а не намагниченность подрешеток. Поэтому, если далее говорится о ферромагнитных веществах, то это делается лишь для упрощения рассуждений. Практически

все описанные здесь соотношения и выводы можно использовать и для ферримагнитных веществ. Лишь при более точных расчетах, касающихся внутренней структуры доменных границ, необходимо принимать во внимание существование магнитных подрешеток [1].

Энергия ферромагнитного кристалла и виды магнитной анизотропии

При феноменологической формулировке проблемы ту часть энергии кристалла, которая зависит от магнитного состояния, можно в принципе записать как сумму четырех видов энергии: *энергии обменного взаимодействия*, *магнитокристаллической* или, короче, *кристаллической энергии*, *магнитоупругой* и *магнитостатической энергии*. В таком макроскопическом приближении магнитное состояние кристалла в достаточной мере определено, если в каждой точке известны величина и направление намагниченности, т. е. если мы знаем **M** как функцию радиуса-вектора **r**.

Запишем теперь выражения для четырех упомянутых видов энергии и вкратце напомним их смысл.

Об *энергии обменного взаимодействия* мы говорили, с одной стороны, во введении (см. § 1.3), а с другой стороны, весьма подробно в гл. III. В классическом приближении, когда спины атомов рассматриваются как обычные векторы, энергия обменного взаимодействия ферромагнитного кристалла, все атомы которого обладают одинаковым спином S, выражается формулой

$$E_{\text{обм}} = -\sum_{i>j} 2J_{ij}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j = -2JS^2\sum_{i>j}\cos\Phi_{ij}. \qquad (4.1)$$

Здесь ради простоты принято, что обменный интеграл J одинаков для всех пар ионов; сумма берется по всем парам соседних атомов. При решении макроскопических задач в расчет принимаются чаще всего лишь «медленные» пространственные изменения ориентации спиновых моментов, при которых угол Φ_{ij} между соседними спинами мал. Тогда, воспользовавшись разложением $\cos\Phi_{ij} = 1 - \Phi_{ij}^2/2 + \ldots$, выражение (4.1) можно записать в более простом виде:

$$E_{\text{обм}} \approx -zJS^2N + JS^2\sum_{i>j}\Phi_{ij}^2; \qquad (4.2)$$

здесь z — число ближайших соседей каждого атома, а N — общее число атомов в кристалле. Первый член в правой части (4.2) представляет собой энергию обменного взаимодействия параллельных спинов ($\Phi_{ij} = 0$). Однако, как правило, важен лишь второй член, который соответствует увеличению энергии обменного взаимодействия, вызванному нарушением идеального упорядочения спинов.

В макроскопическом представлении можно перейти к выражениям, в которых используется намагниченность, заменяя векторы спинов $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ в (4.1) их средними по времени величинами. Таким образом можно выделить часть энергии обменного взаимодействия, связанную с тепловыми колебаниями спиновых моментов. Тогда остается лишь чистый прирост энергии обменного взаимодействия, обусловленный неоднородностью намагниченности кристалла. Этот вклад обладает характером свободной энергии, и, при анализе, например, доменной структуры вместо полной энергии обменного взаимодействия достаточно рассмотреть лишь его [1]). По аналогии с (4.2), получаем следующее выражение для этой энергии, отнесенной к единице объема (плотность энергии) [2—5]:

$$f_{\text{обм}} = A\,[(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2 + (\nabla\alpha_3)^2] = \frac{A}{M^2}\,[(\nabla M_x)^2 + (\nabla M_y)^2 + (\nabla M_z)^2], \qquad (4.3)$$

Формула (4.3) справедлива для кубических кристаллов; для тетрагональных кристаллов получаем следующее выражение:

$$f_{\text{обм}} = A_1\,[(\nabla\alpha_1)^2 + (\nabla\alpha_2)^2] + A_2\,(\nabla\alpha_3)^2 = \frac{A_1}{M^2}\,[(\nabla M_x)^2 + (\nabla M_y)^2] + \frac{A_2}{M^2}\,(\nabla M_z)^2 \qquad (4.4)$$

здесь $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}) \equiv \{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$ — направляющие косинусы вектора намагниченности в точке **r**, а A и, соответственно A_1, A_2 — эффективные константы обменного взаимодействия, пропорциональные обменному интегралу J и среднему значению квадрата спинового момента $\langle S^2\rangle$ в рассматриваемом узле. Если обозначить через M_0 намагниченность при 0 К, то для кубического кристалла $A = A'\,(M/M_0)^2$, $A' = nJS^2/a$, где a — постоянная решетки, $M = |\mathbf{M}|$, а n — численный множитель, зависящий от расположения атомов в элементарной ячейке. Для объемноцентрированной решетки $n = 2$, для простой кубической решетки $n = 1$. Эффективная константа обменного взаимодействия ферримагнитных веществ в общем случае зависит от спинов S_i отдельных подрешеток и соответствующих обменных интегралов. Вывод выражения для A' в этом случае довольно сложен и основывается на так называемой феноменологической теории спиновых волн (см. § 3.1 и 5.4). Тогда A' определяется на основе дисперсионного соотно-

---

[1]) Такой подход эквивалентен соответствующему выбору нулевого уровня энергии кристалла (см. § 1.1).

шения (для коллинеарного упорядочения спинов) [3]

$$\hbar\omega \approx \frac{2A'k^2}{|\sum \mathbf{S}_i|/a^3},$$

в котором $|\Sigma \mathbf{S}_i|/a^3$ означает суммарный спин единицы объема. Дуглас [6] таким способом получил, например, для феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$

$$A' = \frac{(5J_{ad} - 8J_{aa} - 3J_{dd})S^2}{2a}, \quad S = \frac{5}{2}.$$

Выражения (4.3) и (4.4) были впервые использованы Ландау и Лифшицем [2]; их вывод из соотношения (4.1) приводится в работах Киттеля [4, 5]. Единственное условие справедливости этих выражений заключается в том, что изменения **M** должны происходить «медленно», т. е. $\nabla\alpha_i \ll 1$. Выражения (4.3) и (4.4) не содержат $\nabla\alpha_i$ или ∇M_i в первой степени, так как энергия обменного взаимодействия не может зависеть от ориентации намагниченности **M** только в рассматриваемой точке кристалла (энергия обменного взаимодействия изотропна). Как показал Смит [1], температурная зависимость константы обменного взаимодействия A ферримагнитных веществ может отличаться от соотношения $A \sim M^2$, выведенного для простых ферромагнитных веществ. Причину следует искать в различии температурных зависимостей намагниченностей отдельных подрешеток (см. § 3.1); ясно, например, что в окрестности точки компенсации условие $E_{обм} \approx 0$ не будет выполняться, хотя $M \approx 0$.

Под *энергией магнитокристаллической анизотропии*, или *магнитной энергией кристалла* мы понимаем ту часть энергии кристалла, связанной с магнитным состоянием, которая зависит от ориентации вектора намагниченности относительно главных кристаллографических осей. Если выбрать систему координат таким образом, чтобы ее оси совпадали с главными осями кристалла (например, в кубических кристаллах с направлениями [100], [010] и [001]), то плотность энергии кристалла f_K в общем будет функцией направляющих косинусов вектора намагниченности. Поэтому можно разложить ее в ряд по степеням направляющих косинусов, сохранив лишь те члены, которые инвариантны относительно преобразований симметрии кристалла. Как правило, можно ограничиться двумя-тремя низшими членами ряда. Если пренебречь постоянным, не зависящим от ориентации членом, то получим, в частности, для кубического кристалла [1]) (см., например, [4—8] [2])

$$f_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \ldots, \qquad (4.5)$$

[1]) В этом случае f_K содержит лишь члены, инвариантные относительно перестановки осей системы координат и, следовательно, относительно перестановки индексов направляющих косинусов. Наинизшим из этих инвариантов является выражение второй степени $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2$, которое тождественно равно единице. Следующим является выражение четвертой степени $\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4$, которое можно заменить выражением $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2$, так как $\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 = 1 - 2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2)$.

[2]) Впервые физическую причину существования магнитокристаллической анизотропии вскрыл Н. С. Акулов [162*]; см. также [163*]. — *Прим. ред.*

а для тетрагонального кристалла

$$f_K = K_1\alpha_3^2 + K_2\alpha_3^4 + K_3(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) + \ldots. \qquad (4.6)$$

В случае гексагональной симметрии обычно используются полярные углы ϑ, φ; выражение, удовлетворяющее условию шестикратной симметрии, имеет тогда следующий вид:

$$f_K = K_1'\sin^2\vartheta + K_2'\sin^4\vartheta + K_3'\sin^6\vartheta + K_3\sin^6\vartheta\cos 6\varphi + \ldots. \qquad (4.7)$$

Энергия f_K всегда должна быть четной функцией направляющих косинусов, так как положительные и отрицательные кристаллографические направления физически эквивалентны [1]). Величины K_1, K_2 мы будем называть первой, второй и т. д. константами анизотропии, так как они определяют характер и величину магнитной анизотропии, связанной с существованием кристаллической энергии. Направления, в которых f_K имеет абсолютный минимум, называются *направлениями легкого намагничивания*, или, короче, *легкими направлениями*, в противоположность направле-

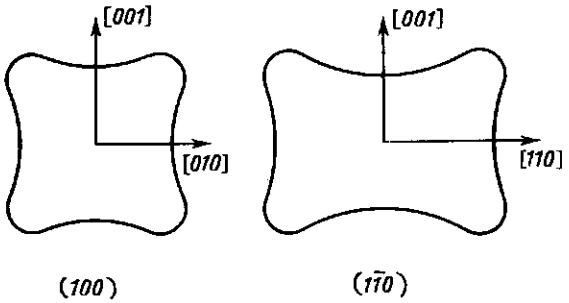
Таблица 4.1

Направление легкого намагничивания	Кубические кристаллы		
	[100]	[110]	[111]
f_K	0	$\frac{1}{4}K_1$	$\frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2$
Условия, накладываемые на K_1, K_2	$K_1 \begin{cases} > 0 \\ > -\frac{1}{9}K_2 \end{cases}$	$0 > K_1 > -\frac{4}{9}K_2$	$K_1 < 0$, $K_1 < -\frac{4}{9}K_2$ $0 < K_1 < -\frac{1}{9}K_2$

Направление легкого намагничивания	Гексагональные кристаллы		
	[0001]	плоскость (0001)	поверхность конуса вращения $\sin^2\vartheta_0 = -K_1'/2K_2'$
f_K	0	$K_1' + K_2'$	$-K_1'^2/4K_2'$
Условия, накладываемые на K_1', K_2'	$K_1' + K_2' > 0$ $K_1' > 0$	$0 \leqslant K_1' < -K_2'$ $-K_1' > 2K_2'$, $K_1' < 0$	$0 < -K_1' < 2K_2'$

[1]) О векторной (или обменной) анизотропии, которая возникает, например, на границе между ферромагнитными и антиферромагнитными фазами, будет сказано ниже (см. § 4.5).

ниям, в которых f_K имеет максимальную величину и которые мы называем *трудными направлениями*. Вопрос о том, какое из направлений является легким, решается знаком и относительной величиной констант анизотропии. Как правило, преобладающим оказывается влияние константы анизотропии K_1 или K_1'. В этом случае у кубических кристаллов направление легкого намагничивания параллельно направлению [100] или [111], в зависимости от того, положительна или отрицательна константа K_1,



Фиг. 4.1. Полярные диаграммы зависимости энергии магнитной кристаллической анизотропии от направления вектора намагниченности в плоскостях (100) и (110) кубического ферромагнитного кристалла при $K_1 > 0$.

тогда как у гексагональных кристаллов легкое направление совпадает с гексагональной осью при $K_1' > 0$ и лежит в базисной плоскости при $K_1' < 0$. При определенных условиях у кубических кристаллов направлением легкого намагничивания может быть и [110], а у гексагональных кристаллов возможен особый случай анизотропии, при котором легкие направления образуют поверхность конуса с углом при вершине, определяемым соотношением $\sin^2\vartheta_0 = -K_1'/2K_2'$. Отдельные случаи анизотропии указаны в табл. 4.1. На фиг. 4.1 приведена зависимость энергии кристалла от направления вектора намагниченности в плоскостях (100) и (110) кубического кристалла.

Иногда для энергии кристалла выгоднее использовать разложение в ряд по сферическим функциям $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$,

$$f_K = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=l}^{l} \varkappa_l^m Y_l^m(\vartheta, \varphi), \tag{4.8}$$

где константы $\varkappa_l^m$ аналогичны введенным ранее константам анизотропии. Преимущество такой формы разложения вытекает из ортонормированности сферических функций $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$. С другой стороны, входящие, например, в (4.5) члены, содержащие α_i в некоторой степени l, можно рассматривать как линейные комбинации сферических функций с тем же самым индексом l [1]). Форма (4.8) особенно удобна, если для представления f_K в виде полинома от $\cos\alpha_i$ необходимо большое число констант анизотропии. С таким случаем мы сталкиваемся, например, в ферритах-гранатах редкоземельных металлов. Следует отметить, что (4.8) представляет собой общее выражение для кристаллов различной симметрии (симметрия проявляется в том, какие из коэффициентов $\varkappa_l^m$ отличны от нуля и в их взаимосвязях). Кроме того, для разложения (4.8) был сформулирован общий закон температурной зависимости констант анизотропии — так называемый *закон степени* $l(l+1)/2$ [9—11] [2])

$$\frac{\varkappa_l^m(T)}{\varkappa_l^m(0)} = \left[\frac{M(T)}{M(0)}\right]^{l(l+1)/2}. \tag{4.9}$$

Источником магнитокристаллической анизотропии в первую очередь следует считать спин-орбитальное взаимодействие, которое связывает спины с частично замороженными орбитальными моментами. Замораживание орбитальных моментов вызывается сильным взаимодействием магнитных ионов с кристаллической решеткой, вернее, с кристаллическим полем, которое отражает симметрию решетки. Следовательно, посредством спин-орбитального взаимодействия осуществляется косвенное влияние решетки на спины электронов. Вопросами, связанными с возникновением магнитокристаллической анизотропии, мы будем заниматься в § 4.2.

Магнитоупругая энергия. До сих пор мы рассматривали кристаллическую решетку как твердую и неизменную. В действительности же при намагничивании кристалла происходит спонтанная деформация, в результате которой несколько нарушается и симметрия кристалла. Это явление называется *магнитострикцией*; объясняется оно тем, что общая энергия кристалла понижается вследствие вызванного деформацией изменения магнитокристаллической энергии и соответственно энергии обменного взаимодействия. Конечно, возникновение деформации одновременно приводит к возрастанию упругой энергии, так что снова результирующее состояние соответствует определенному равновесию между стремлением к понижению энергии магнитного состояния и возрастанием энергии за счет действия упругих сил. Однако проигрыш в энергии, вызванный упругими силами, должен быть меньше, чем выигрыш в магнитной энергии за счет деформации кристалла, так как в противном случае не возникала бы магнитострикция.

В своем кратком обзоре мы ограничимся случаем кубического кристалла и рассмотрим влияние искажения первоначально идеальной кубической решетки на энергию кристалла. Если

[1]) См. по этому вопросу работу Е. А. Турова и А. И. Мицека [164*].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [165*].— *Прим. ред.*

обозначить через e_{rs} компоненты тензора продольной деформации $e_{rs} = {}^1/_2\,(\partial u_r/\partial S + \partial u_s/\partial r)$, $r, S = x, y, z$, где u_x, u_y, u_z означают смещения точки (x, y, z) в направлении координатных осей, то можно разложить выражение для кристаллической энергии f_K в ряд Тейлора по e_{rs}, причем при малых деформациях достаточно ограничиться линейными относительно e_{rs} членами. Тогда

$$f_K = (f_K)_0 + \sum_{i>j} \left(\frac{\partial f_K}{\partial e_{ij}}\right)_0 e_{ij} + \ldots, \tag{4.10}$$

причем $(f_K)_0$ соответствует энергии недеформированного кристалла. В силу условий симметрии можно положить [4, 5]

$$\frac{\partial f_K}{\partial e_{ii}} = B_1\alpha_i^2, \qquad \frac{\partial f_K}{\partial e_{ij}} = B_2\alpha_i\alpha_j, \qquad i \neq j. \tag{4.11}$$

Величины B_1, B_2 представляет собой так называемые константы магнитоупругой связи, или *магнитоупругие* константы; они определяют, в первом приближении, зависимость f_K от деформации. Если добавить сюда еще упругую энергию кубического криталла [6]

$$f_e = \frac{1}{2}c_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2}c_{44}(e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + \\ + c_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{xx}e_{zz} + e_{xx}e_{yy}), \tag{4.12}$$

которая является функцией растяжений e_{ij} и модулей упругости c_{ij}, то для полной плотности энергии получается выражение:

$$f = (f_K)_0 + B_1\sum_i \alpha_i^2 e_{ii} + B_2\sum_{i>j}\alpha_i\alpha_j e_{ij} + f_e. \tag{4.13}$$

Ограничиваясь в формуле (4.5) для $(f_K)_0$ членом с K_1, из условий минимума $\partial f/\partial e_{ij} = 0$ получаем значения равновесных деформаций

$$e_{ii} = \frac{B_1[c_{12} - \alpha_i^2(c_{11} - 2c_{12})]}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \\ e_{ij} = -\frac{B_2\alpha_i\alpha_j}{c_{44}}, \qquad i \neq j. \tag{4.14}$$

Как легко видеть, деформации e_{ij}, определяемые соотношениями (4.14), являются квадратичными функциями от α_i, α_j, так что после их подстановки в (4.10) для магнитокристаллической энергии получается выражение вида

$$f_K = (K_1 + \Delta K_1)(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2), \tag{4.5'}$$

где величина ΔK_1 зависит от B_1, B_2 и c_{ij}. Таким образом, вид зависимости энергии анизотропии от направляющих косинусов намагниченности сохраняется, и только константа анизотропии вследствие спонтанного искажения решетки возрастает на величину энергии магнитоупругого взаимодействия. Достигаемое за счет этого понижение общей энергии кристалла и является истинной причиной возникновения магнитострикции.

Для феноменологического описания магнитострикции чаще всего применяются так называемые *константы магнитострикции*. Здесь нас будут интересовать лишь значения констант для состояния насыщения, которое соответствует спонтанной деформации, вызываемой существованием спонтанной намагниченности. Для кубических кристаллов достаточно ввести две константы λ_{100}, λ_{111} [1]), через которые можно выразить относительное удлинение $\delta l/l$ в произвольном направлении $\boldsymbol{\beta} \equiv \{\beta_1, \beta_2, \beta_3\}$:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) + \\ + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_1\alpha_3\beta_1\beta_3). \tag{4.15}$$

Очевидно, что λ_{100} и λ_{111} непосредственно определяют величины спонтанных относительных удлинений (растяжения или сжатия) в направлениях [100] и [111]. Если $\delta l/l$ выразить через деформации e_{ij} (4.14) и сравнить результат с (4.15), то получаются соотношения

$$\lambda_{100} = -\frac{2B_1/3}{c_{11} - c_{12}}, \\ \lambda_{111} = -\frac{B_2/3}{c_{44}}, \tag{4.16}$$

которые позволяют выразить константы магнитострикции через ранее введенные магнитоупругие константы B_1, B_2, лучше охватывающие физическую сущность явления. Правда, более доступны для непосредственного измерения именно константы магнитострикции. Если же экспериментально найдены также значения констант упругости c_{11}, c_{14} и c_{44}, то соотношение (4.16) можно, наоборот, использовать для определения B_1, B_2. Например, для магнетита

$$c_{11} = 27{,}25\cdot 10^{11}, \quad c_{12} = 10{,}6\cdot 10^{11}, \quad c_{44} = 9{,}71\cdot 10^{11}\ \text{дин/см}^2, \\ \lambda_{100} = 20\cdot 10^{-6}, \quad \lambda_{111} = +78\cdot 10^{-6};$$

следовательно,

$$B_1 = +5{,}0\cdot 10^7\ \text{эрг/см}^3, \quad B_2 = -23\cdot 10^7\ \text{эрг/см}^3.$$

Непосредственно магнитоупругие константы можно определить, например, путем наблюдения ферромагнитного резонанса в нелинейной области, в которой могут быть возбуждены магнитоупругие волны (см. § 5.6).

[1]) Выражения для магнитоупругой энергии более высокого порядка требуют введения большего числа констант магнитострикции; для кубических кристаллов такое выражение было получено Бальтцером [12].

Поскольку, согласно (4.10), энергия кристалла зависит от деформации, она автоматически зависит и от механического напряжения в кристалле, которое связано с деформацией законом Гука. Дополнительную упругую энергию, обусловленную наличием механического напряжения с компонентами σ_{ij}, можно записать в виде

$$f_\sigma = -\sum_{i \leqslant j} \sigma_{ij} e_{ij}. \tag{4.17}$$

Добавляя этот член к правой части выражения (4.13) и находя условия минимума, можно получить значения равновесных деформаций e_{ij} при наличии механического напряжения с компонентами σ_{ij}. Для наших целей достаточно привести конечный результат для простого случая, когда ферромагнитное тело подвергается однородному растяжению или сжатию. Если для простоты предположить, что $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$ (изотропная магнитострикция), то вклад в энергию кристалла, обусловленный существованием однородного напряжения σ, равен

$$f_{me} = \frac{3}{2} \lambda \sigma \sin^2 \vartheta, \tag{4.18}$$

где ϑ — угол между вектором намагниченности и направлением напряжения. При этом мы полагаем $\sigma > 0$, если речь идет о растяжении, и $\sigma < 0$, если речь идет о сжатии. Будем называть эту часть энергии кристалла истинной *магнитоупругой энергией*, так как она связывает вектор намагниченности с механическим напряжением. Вклад в энергию, возникающий в результате спонтанной деформации, как правило, входит непосредственно в энергию магнитокристаллической анизотропии, так как он неотделим от нее; при экспериментальном определении константы анизотропии K_1 обычно измеряется уже исправленное значение $K_1 + \Delta K_1$. Впрочем, в большинстве случаев величина ΔK_1 значительно меньше, чем K_1, так что при интерпретации ею можно пренебречь. Лишь в том случае, когда магнитострикция очень велика, указанная поправка может играть существенную роль. В качестве примера можно назвать кобальтовый феррит, для которого $\Delta K_1 / K_1$ — величина порядка 10^{-1}, и некоторые ферриты-гранаты редких земель, где рассмотренный эффект может вносить решающий вклад в измеренные значения K_1 [118].

Из выражения (4.18) видно, что магнитоупругая энергия f_{me} в кубическом кристалле обусловливает одноосную анизотропию — магнитоупругую анизотропию — с эффективной константой анизотропии $(3/2)\,\lambda\sigma$.

Магнитостатической энергией называется энергия ферромагнитного тела в магнитом поле. Выражение для полной *магнитостатической энергии* содержит два члена: потенциальную энергию

ферромагнитного тела во *внешнем магнитном поле*, плотность которой f_H задается соотношением

$$f_H = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}, \tag{4.19}$$

и так называемую *энергию размагничивания* с плотностью

$$f_d = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d. \tag{4.20}$$

Энергия размагничивания соответствует взаимодействию магнитного тела с собственным размагничивающим полем $\mathbf{H}_d$. В то время как f_H есть обычная зеемановская энергия атомных магнитных диполей во внешнем магнитном поле ($\mathbf{M}$ определяется как векторная сумма элементарных магнитных моментов в единице объема), энергия размагничивания f_d есть энергия парных взаимодействий между диполями. Так как мы рассматриваем здесь собственную энергию ферромагнитных веществ, нас прежде всего будет интересовать член f_d.

Энергия взаимодействия системы магнитных диполей описывается выражением (см., например, [13])

$$E_{\text{дип}} = \sum_{i<j} r_{ij}^{-5} \left[r_{ij}^2 \boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_j - 3 (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] = -\frac{1}{2} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}_i, \tag{4.21}$$

в котором $\mathbf{r}_{ij}$ — радиус-вектор, связывающий i-й диполь с j-м диполем, а $\mathbf{H}_i$ — магнитное поле, созданное всеми остальными диполями в месте расположения i-го диполя. Поскольку величина дипольного взаимодействия убывает с расстоянием медленно, в этом выражении необходимо принимать во внимание влияние всех диполей в кристалле. Отсюда вытекает, что поле $\mathbf{H}_i$ (а следовательно и f_d) зависит от формы ферромагнитного тела. Магнитное поле $\mathbf{H}_i$ можно разделить на *лоренцево* локальное поле $\mathbf{H}_L$, описывающее действие внутренних диполей, и *размагничивающее* поле $\mathbf{H}_d$, обусловленное действием магнитных диполей, расположенных на поверхности (или магнитных зарядов). В кубических кристаллах $\mathbf{H}_L = (4/3)\,\pi\mathbf{M}$; соответствующая ему дипольная энергия изотропна и в наших рассуждениях может быть опущена. У некубических кристаллов эта часть энергии анизотропна, так как зависит от ориентации $\boldsymbol{\mu}_i$, а следовательно, и $\mathbf{M}$ по отношению к кристаллическим осям. Однако мы не относим ее к магнитостатической энергии, поскольку она, очевидно, входит в магнитную энергию кристалла. Таким образом, остается энергия (4.20), которая в случае однородного эллипсоида, намагниченного вдоль одной из осей, описывается формулой

$$f_d = \frac{1}{2} N M^2, \quad \mathbf{H}_d = -N\mathbf{M}, \tag{4.22}$$

где N — соответствующий размагничивающий фактор.

Энергия размагничивания, очевидно, зависит как от формы образца, так и от направления намагничивания и, следовательно, в общем анизотропна. Наименьшую величину она имеет для образца вытянутой формы, намагниченного в продольном направлении ($N \to 0$), наибольшую — для плоской пластинки, намагниченной перпендикулярно ее поверхности ($N \to 4\pi$). Анизотропию, связанную с энергией размагничивания, мы называем *анизотропией формы*. Она обнаруживается прежде всего у вытянутых однодоменных частиц. Однако ее влияние заметно также и вблизи пор, трещин и немагнитных включений в ферромагнитном теле, так как в случае однородной намагниченности их энергия размагничивания характеризуется анизотропией, подобной анизотропии ферромагнитных частиц аналогичной формы [1]).

Как видно из приведенного выше рассмотрения, все вклады в энергию ферромагнитного кристалла, за исключением энергии обменного взаимодействия, анизотропны и обусловливают (при наложении внешнего магнитного поля) предпочтительность определенных направлений намагничивания [2]). Направления легкого намагничивания определяются из условия минимума суммы энергий $f_K + f_{me} + f_d$; работу, необходимую для поворота вектора намагниченности из легкого направления в трудное, можно рассматривать как меру суммарной магнитной анизотропии [3]). Величина этой работы определяется в первую очередь значениями констант K_1, K_2, λ_{100}, λ_{111} или разностью значений размагничивающих факторов для легкого и трудного направлений. Кроме того, в случае магнитоупругой анизотропии она зависит от величины механического напряжения, а в случае анизотропии формы — от намагниченности. В табл. 4.2 приведены характерные значения указанных констант вместе с соответствующими энергиями обменного взаимодействия. Как мы видим, величина энергии анизотропии на несколько порядков меньше энергии обменного взаимодействия, что, впрочем, мы молчаливо предполагали в своих рассуждениях в данном параграфе и во всей гл. III.

В заключение следует упомянуть об описании магнитной анизотропии с помощью так называемого *эффективного поля анизотропии*. Предположим, что вектор **M** отклоняется от легкого направления на малый угол $\Delta\vartheta$, например под действием внешнего маг-

[1]) Такая эквивалентность имеет место лишь для полной энергии размагничивания и лишь в случае однородно намагниченных тел. Например, само по себе размагничивающее поле эллипсоидальных пустот неоднородно, тогда как размагничивающее поле частиц эллипсоидальной формы является однородным.

[2]) С макроскопической точки зрения все эти виды энергии по своему характеру соответствуют свободной энергии.

[3]) В общем случае задача нахождения легких направлений сложна. Однако обычно преобладает один из видов анизотропии, так что следует принимать во внимание лишь одну из приведенных энергий.

Таблица 4.2

ТИПИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ МАГНИТНЫХ КОНСТАНТ *)

Вещество	$K_1 \cdot 10^{-4}$, эрг/см^2	$K_2 \cdot 10^{-4}$, эрг/см^3	$\lambda_{100} \cdot 10^6$	$\lambda_{111} \cdot 10^6$	$A' \cdot 10^6$, эрг/см	Литература
Fe (4% Si)	42,0	15,0	19,5	—18,8	1,7	[13, 14]
Ni	—4,8	5,0	—4,6	25,0	0,8	[15, 16]
Fe_3O_4	—11,0	28,0	—20,0	78,0		[17, 19]
$CoFe_2O_4$	270	300	—590 **)	120 **)		[18, 20]
$Y_3Fe_5O_{12}$	—0,7		—2,0	—3,6	0,58	[23]

*) За исключением константы обменного взаимодействия A', которая по определению относится к 0 К, приведены значения для 20° С.

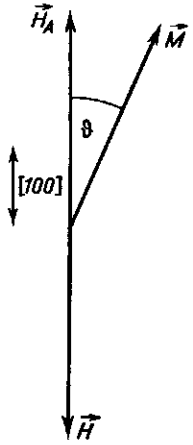
**) Для состава $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$.

нитного поля. Влияние анизотропии проявляется как действие некоторого вращающего момента, который стремится повернуть вектор **M** обратно в первоначальное направление ($\vartheta = 0$). Величина вращающего момента определяется производной $(\partial f_K/\partial\vartheta)_{\vartheta=\Delta\vartheta}$, которую можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial f_K}{\partial\vartheta}\right)_{\vartheta=\Delta\vartheta} = \left(\frac{\partial f_K}{\partial\vartheta}\right)_{\vartheta=0} + \left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\vartheta^2}\right)_{\vartheta=0}\cdot\Delta\vartheta = \left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\vartheta^2}\right)_{\vartheta=0}\cdot\Delta\vartheta,$$

так как в направлении легкого намагничивания $(\partial f_K/\partial\vartheta)_{\vartheta=0} = 0$. Если мы хотим заменить действие анизотропии действием эффективного поля $\mathbf{H}_A$ (фиг. 4.2), то вращающий момент поля $M_s H_A \sin\vartheta = M_s H_A \Delta\vartheta$ следует приравнять вращающему моменту, обусловленному магнитокристаллической энергией; тогда

$$H_A = \frac{1}{M_s}\left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\vartheta^2}\right)_{\vartheta=0}. \qquad (4.23)$$



Фиг. 4.2. К определению эффективного поля анизотропии.

Легко видеть, что такое определение сохраняет смысл в том случае, когда условие $\vartheta = 0$ не соответствует направлению легкого намагничивания; разумеется, при этом необходимо, чтобы выполнялось соотношение $(\partial f_K/\partial\vartheta)_{\vartheta=0} = 0$. Однако, последнее условие всегда выполняется в кубическом кристалле для любого из главных направлений [100], [110], [111], независимо от знака и относительной величины констант анизотропии.

2 -01398

39650

Таблица 4.3

	Кубические кристаллы		
	[100]	[110]	[111]
H_A	$2K_1/M_s$	(100) : $-2K_1/M_s$ (110) : $(K_1+{}^1/_2K_2)/M_s$	$-\left(\frac{4}{3}K_1+\frac{4}{9}K_2\right)/M_s$

	Гексагональные кристаллы		
	$\vartheta_0=0$	$\vartheta_0=\pi/2$	$\sin\vartheta_0=(K_1/2K_2)^{1/2}$
H_A, ϑ	$2K_1'/M_s$	$-2(K_1'+2K_2')/M_s$	$(2K_1'/K_2')(K_1'+2K_2')/M_s$
H_A, φ	0	$36\,\lvert K_3\rvert/M_s$	$36\,\lvert K_3\rvert K'^2_1/4K'^2_2/M_s$

Определим в качестве примера эффективное поле анизотропии в направлении [001] кубического или одноосного кристалла. При малом отклонении ϑ от этого направления имеем

$$f_K \approx K_1\vartheta^2, \qquad \frac{\partial^2 f_K}{\partial\vartheta^2}=2K_1$$

и, следовательно,

$$H_A = M_s^{-1}\left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\vartheta^2}\right)=\frac{2K_1}{M_s}. \tag{4.24}$$

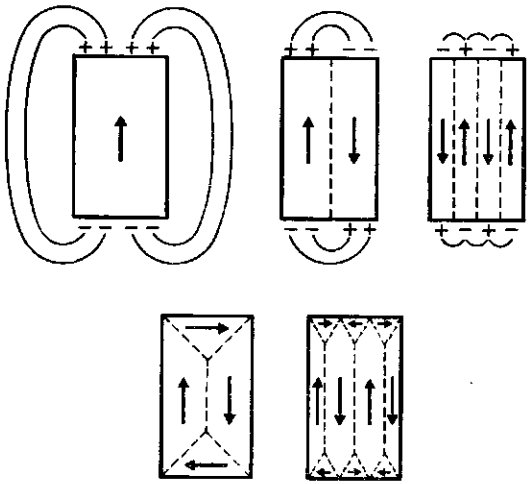
При этом поле H_A изотропно, так как оно не зависит от того, в какой плоскости мы выбрали отклонение ϑ. Однако в некоторых направлениях, например [110] у кубических кристаллов, поле H_A зависит от направления отклонения и поэтому само является анизотропным. В табл. 4.3 указаны эффективные поля H_A для важнейших случаев. Заметим, что приведенное определение поля анизотропии может быть обобщено на случай произвольного направления вектора намагниченности (см. стр. 161 и далее).

Подобным же образом можно ввести эффективное поле магнитоупругой анизотропии или анизотропии формы. Часто бывает выгодно выразить с помощью эффективного поля и вклад (4.3) в энергию обменного взаимодействия, обусловленный неоднородностью намагниченности ($\nabla\mathbf{M}\neq 0$). В этом случае имеем

$$H'_{\text{обм}}=\frac{2A}{M_s^2}\,\lvert\nabla^2\mathbf{M}\rvert. \tag{4.25}$$

Явления, обусловленные анизотропией магнитного состояния ферромагнитного кристалла; доменная структура

Если бы мы учитывали лишь обменную энергию, то энергетически наиболее выгодным оказалось бы, очевидно, состояние спонтанной однородной намагниченности, имеющей одинаковое направление во всех точках образца. Однако, если учитывать и остальные упомянутые выше вклады в энергию, то магнитное равновесное состояние должно удовлетворять условию минимума полной свободной энергии. При этом оказывается, что во всех случаях, за исключением очень малых ферромагнитных частиц или очень

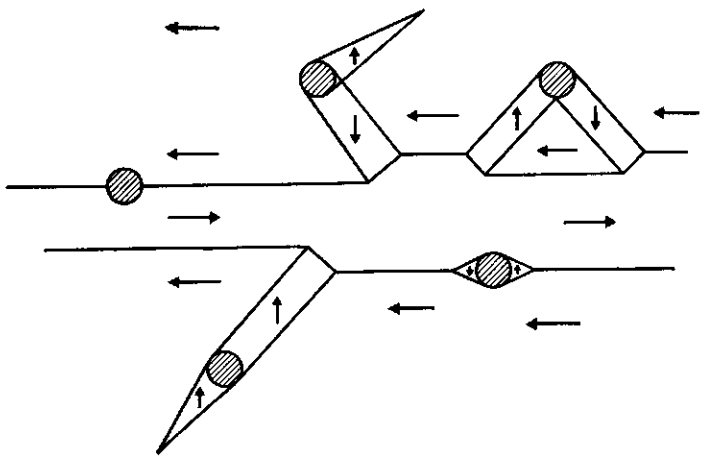


Фиг. 4.3. Понижение энергии размагничивания ферромагнитного кристалла в результате образования доменов.

тонких пленок, энергетически более выгодно образование доменной структуры, т. е. разбиение кристалла на макроскопические спонтанно намагниченные области с различными направлениями спонтанной намагниченности. При образовании доменов основную роль играет магнитостатическая энергия (энергия размагничивания), которая связана с существованием магнитных полюсов на поверхности образца. Как показано на фиг. 4.3, при постепенном разбиении ферромагнитного кристалла на области с различным направлением намагниченности уменьшается собственное поле рассеяния, а соответственно и размагничивающее поле внутри кристалла и его энергия размагничивания. Можно вычислить, что при образовании N доменов энергия размагничивания уменьшается в N раз по сравнению с первоначальным значением. Внутри доменов вектор намагниченности в большинстве случаев ориенти-

рован в направлении легкого намагничивания, которое определяется условием минимума энергии анизотропии (магнитокристаллической и магнитоупругой энергии). В большинстве случаев преобладает кристаллическая анизотропия; при этом в кубических кристаллах возникает много направлений легкого намагничивания, у одноосных же кристаллов, если $K_1' > 0$,— лишь единственное направление.

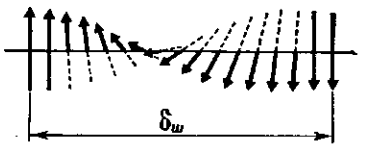
В большинстве случаев магнитостатическая энергия может быть практически полностью сведена к нулю за счет образования так называемых *замыкающих доменов* (фиг. 4.3). У одноосных



Фиг. 4.4. К рассмотрению возникновения замыкающих доменов вблизи немагнитных включений (вторичная структура).

кристаллов образование замыкающих доменов менее выгодно, так как в них вектор спонтанной намагниченности ориентирован в направлении трудного намагничивания, вследствие чего возрастает энергия анизотропии. Поскольку пустоты и немагнитные включения также являются источниками размагничивающих полей, около них образуются домены, которые снижают их размагничивающее действие (*вторичная структура*). Как видно на фиг. 4.4, эти домены обладают весьма характерной формой.

Изменение направления намагниченности при переходе от одного домена к другому происходит не скачкообразно, а распределяется почти непрерывно на большое число атомных плоскостей. В результате между соседними ферромагнитными областями возникает определенный переходный слой — *доменная* (*блоховская*) *граница*; в нем вектор намагниченности поворачивается от направления легкого намагничивания, которое он занимал в первом домене, и постепенно переходит в направление легкого намагничивания второго домена. Отсюда следует, что доменной границе можно приписать некоторую конечную толщину, величина которой опять-таки определяется из условия термодинамического равновесия. Поскольку в доменной границе спины соседних атомов повернуты друг относительно друга, здесь $f_{обм} \neq 0$. Вместе с тем возрастает и энергия анизотропии, поскольку вектор намагниченности отклоняется от направления легкого намагничивания. В то время как обменные силы стремятся уменьшить угол между соседними спинами и тем самым увеличить толщину границы, анизотропия, напротив, стремится уменьшить ее толщину и уменьшить число спинов, отклонившихся от легкого направления. Фактическая толщина границы определяется компромиссом между двумя взаимно противоположными тенденциями.



Фиг. 4.5. Модель 180°-ной доменной границы.

Ясно поэтому, что для образования доменной границы требуется определенная энергия. Как правило, ее рассчитывают на 1 см² поверхности границы; в большинстве случаев она имеет величину порядка 1 эрг/см². Характер изменения направления спинов внутри границы, а следовательно, и ее толщина, определяется условием минимума энергии образования границы. Для иллюстрации сказанного проведем теперь анализ упрощенной модели доменной границы по Киттелю [4, 5, 13]. Рассмотрим линейную цепочку спинов (фиг.4.5). Направления спинов в соседних доменах образуют угол Φ_0 [1]). Ради простоты предположим, что полное изменение угла вектора намагниченности распределяется равномерно по цепочке из $N+1$ спина таким образом, что угол между соседними спинами равен $\Phi = \Phi_0/N$. Согласно (4.2), энергия обменного взаимодействия, приходящаяся на пару спинов, $\Delta E_{обм} \approx JS^2\Phi^2 = JS^2\Phi_0^2/N^2$, что при суммировании по всей цепочке дает $JS^2\Phi_0^2/N$. Если a — расстояние между соседними спинами и спины локализованы в узлах простой кубической решетки, то на 1 см² границы приходится a^{-2} рассмотренных цепочек. Поскольку магнитокристаллическая энергия является величиной порядка K_1V (V — объем), для энергии единицы площади границы σ_w получаем приблизительно

$$\sigma_w = \sigma_{обм} + \sigma_K \approx \frac{JS^2\Phi_0^2}{Na^2} + K_1Na. \qquad (4.26)$$

[1]) Очень часто $\Phi_0 = 180°$; в других случаях этот угол равен 90, 109 или 71°. Тогда мы говорим о 180°-ных границах, 90°-ных границах и т. д. Границы первого типа могут существовать во всех кристаллах; 90°-и 109°-ные границы встречаются прежде всего в кубических кристаллах при $K_1 > 0$ или $K_1 < 0$.

Из условия $\partial\sigma_w/\partial N = 0$ следует, если положить $\Phi_0 = \pi$,

$$N \approx \left(\frac{\pi^2 JS^2}{K_1 a^3}\right)^{1/2}; \qquad (4.27)$$

в железе ($\pi^2 JS^2 \approx kT_c \approx 10^{-3}$ эрг, $K_1 \approx 10^5$ эрг/см^3, $a^3 \approx 10^{-23}$см^3) граница содержит приблизительно 300 атомных плоскостей. Подставив N в (4.26), можно непосредственно оценить σ_w. Более точный расчет [25], в котором не используется предположение о равенстве углов между соседними спинами по всей толщине границы, приводит к выражениям для энергии и толщины границы, которые можно записать в следующем виде [25, 26] [1]):

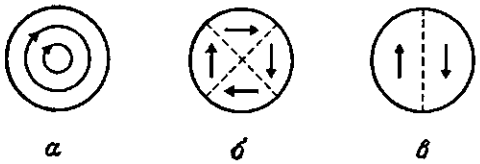
$$\sigma_w = p\,(AK)^{1/2}, \qquad \delta_w = q\left(\frac{A}{K}\right)^{1/2}, \qquad (4.28)$$

где $A = A'\,(M/M_0)^2$, $A' \approx kT_c/a$ — эффективная константа обменного взаимодействия, K — константа анизотропии, а p и q — численные множители, зависящие от типа границы (т. е. от угла между векторами намагниченностей двух соседних доменов) и от расположения границы относительно кристаллографических осей. Множитель p лишь незначительно зависит от местоположения границы и для 180°-ных границ равен примерно двум, а для 90°-ных границ примерно единице. Напротив, множитель q очень сильно зависит от типа границы. В некоторых случаях для 180°-ных границ следует учитывать магнитострикцию, чтобы q и, следовательно δ_w оставались конечными. Так, например, для железа в случае 180°-ной границы в плоскости (100) $q = 10{,}87$, тогда как для 90°-ной границы в той же самой плоскости без учета магнитострикции $q = 3{,}14$. Из (4.28) явствует, что с ростом анизотропии толщина границы уменьшается, тогда как в веществах с $K \approx 0$ границы имеют тенденцию распространяться на весь кристалл, так что доменная структура в строгом смысле слова исчезает.

С уменьшением размеров кристалла уменьшается как число доменов, так и общая площадь доменных границ. Следовательно, наряду с полной энергией размагничивания падает и энергия, необходимая для образования границ. Однако в то время как энергия размагничивания определяется интегралом от *объемной плотности* f_d и поэтому убывает пропорционально третьей степени линейных размеров образца, энергия границы определяется *поверхностной плотностью* и уменьшается пропорционально

[1]) Параметр толщины границы δ_w имеет здесь несколько иной смысл, чем в обсуждавшейся выше упрощенной модели, так как направление намагниченности приближается к направлению легкого намагничивания в домене асимптотически. Изменение угла Φ описывается функцией $\sin\Phi = 1/\mathrm{ch}\,(z/\delta_w)$, где z означает расстояние от середины границы; следовательно δ_w представляет собой эффективную толщину. В этих выражениях K можно рассматривать как эффективную константу анизотропии.

второй степени размеров, т. е. медленнее, чем энергия размагничивания. Можно ожидать, что при уменьшении размера кристалла ниже определенной критической величины $d_{\text{крит}}$ образование доменов будет уже энергетически невыгодным. Выигрыш в энергии за счет уменьшения поверхностного размагничивания оказывается уже недостаточным для образования доменных границ, и частица становится однодоменной. На фиг. 4.6 показаны конфигурации доменов, возникающих в малых шарообразных частицах



Фиг. 4.6. Домены в малых сферических частицах. (По Киттелю [4].)
а — кубический кристалл, слабая анизотропия; *б* — кубический кристалл, сильная анизотропия; *в* — одноосный кристалл.

с $d \gtrsim d_{\text{крит}}$. Нетрудно показать [4,5], что как для кубических кристаллов с большой анизотропией (случай *б*), так и для частиц с одноосной анизотропией (*в*)

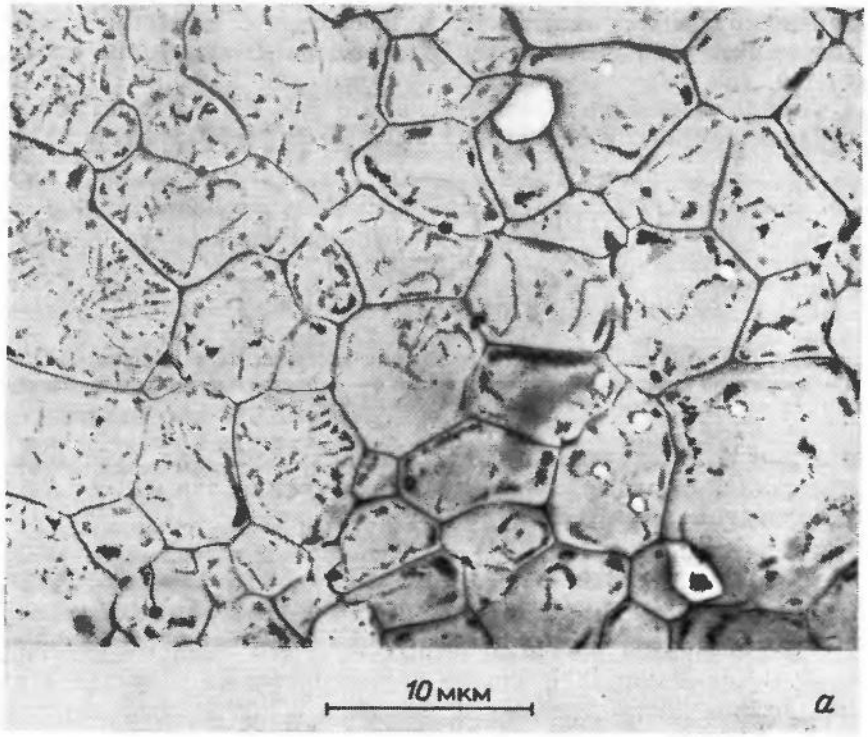
$$d_{\text{крит}} \approx \frac{9}{2\pi}\,\frac{\sigma_w}{M_s^2}; \qquad (4.29)$$

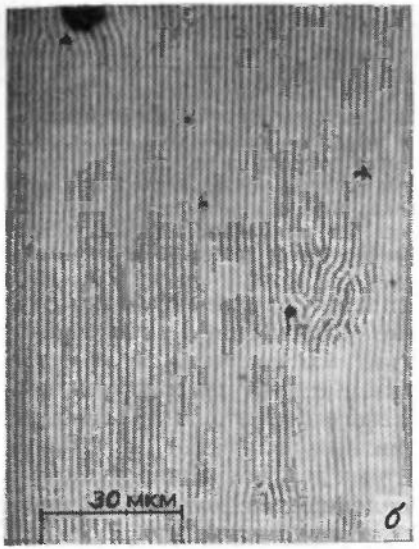
при этом σ_w можно определить из (4.28).

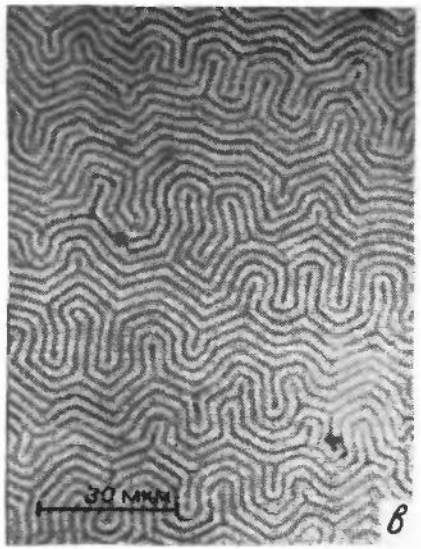
Существование ферромагнитных областей было предсказано в 1907 г. Вейссом [27]; однако непосредственное визуальное их наблюдение было впервые осуществлено значительно позднее с помощью метода фигур Биттера (метод магнитных порошков) [1]). После 1945 г. метод магнитных порошковых фигур был существенно усовершенствован, благодаря чему было получено большое количество экспериментальных данных о доменах.

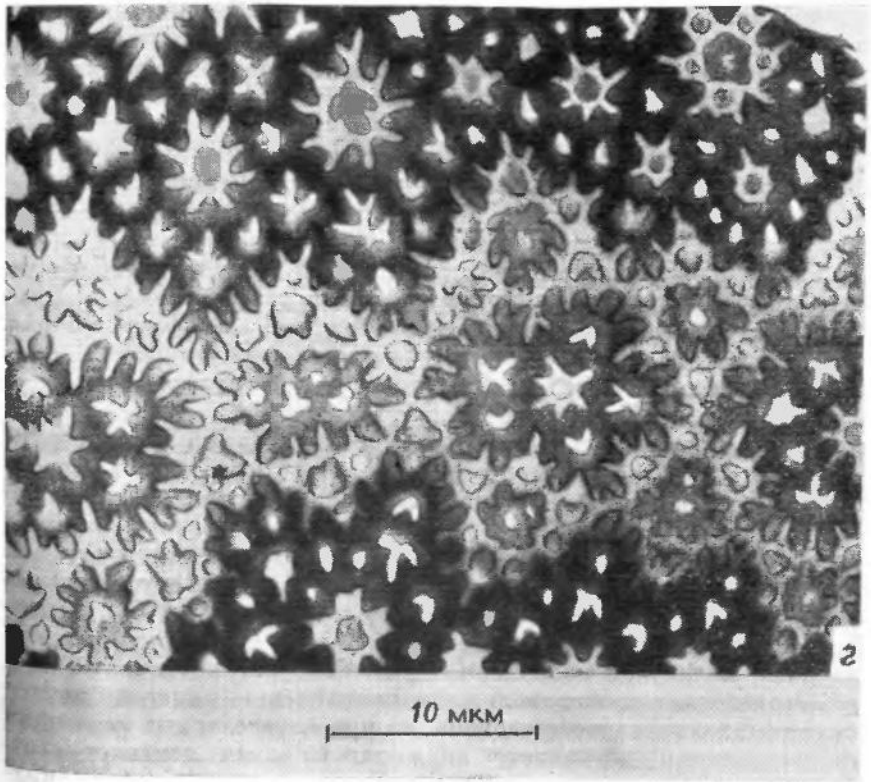
[1]) В методе магнитных порошков используется то обстоятельство, что магнитные коллоидные частицы (Fe_3O_4), нанесенные в суспензии на тщательно отполированную поверхность образца, скапливаются в местах наибольшего градиента магнитных полей рассеяния, т. е. там, где доменная граница пересекает поверхность. В последнее время кроме этого метода для наблюдения доменов преимущественно применяются оптические методы (см., например [35]), основанные, в частности, на вращении плоскости поляризации при прохождении светового луча через ферромагнитное вещество (эффект Фарадея). Поскольку поворот плоскости поляризации зависит от направления намагниченности, анализ прошедшего света позволяет определить доменную структуру; аналогичный эффект наблюдается и в отраженном свете (магнитооптический эффект Керра). Первый из названных опти-

[1]) Этот метод был предложен Биттером. Хамосом и Тиссеном [28, 29] и Акуловым [30] в 1931 — 32 г. Затем метод был существенно усовершенствован Эльмором, Вильямсом и др. [31 — 34].









Фиг. 4.7. Примеры доменных структур.

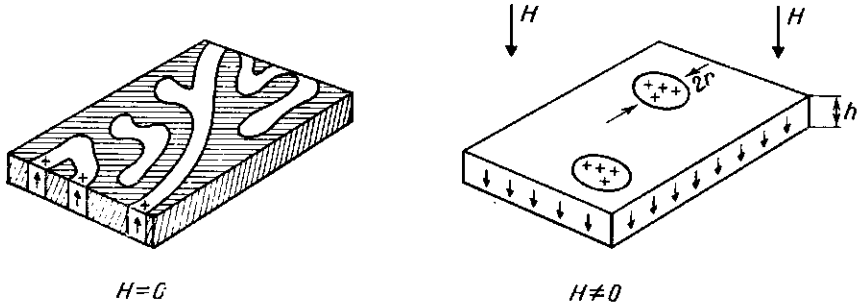
а — поликристаллический намагниченный перпендикулярно к поверхности никелевый феррит, средний размер зерен 12 мкм (Крайк [26], метод магнитных порошков), *б* — *г* — базисные плоскости монокристаллов магнитоплюмбита различной толщины *t*, составляющей 2,9 мкм (*б*), 4,9 мкм (*в*) и 2 мм (*г*). Картины доменных структур (*б*) и (*в*) получены Гемперле и Кацером методом эффекта Фарадея, картина (*г*) — Крайком методом магнитных порошков.

ческих методов применим для исследования прозрачных кристаллов, например, многих гранатов, магнетоплюмбита и др., или тонких пленок. Второй метод более универсален и по сравнению с методом Биттера имеет преимущество, главным образом, при изучении веществ с незначительной анизотропией, у которых доменная граница имеет достаточно большую толщину и не может сильно притягивать коллоидные частицы. Важную роль при изучении доменной структуры в тонких пленках играет электронная микроскопия. Обзор различных методов и оценка их применимости содержится, например, в работе Диллона [35] и в книге Крайка и Теббла [26].

У ферритов и других ферримагнитных окислов наблюдались доменные структуры, практически не отличающиеся от доменных структур металлических ферромагнитных веществ. В качестве примера на фиг. 4.7 показаны доменные структуры магнетоплюмбита и поликристаллического никелевого феррита, которые были получены с помощью метода магнитных порошков и эффекта Фарадея. Исследование ферромагнитных доменов важно не только с точки зрения объяснения закономерностей доменной структуры,— оно имеет также принципиальное значение при изучении макроскопических свойств ферро- и ферримагнитных веществ, в особенности свойств, связанных с процессами намагничивания (см. гл. VI). Анализ доменных структур позволяет также получить информацию и о некоторых основных константах ферромагнитных веществ, например, об эффективной константе обменного взаимодействия A.

Рядом интересных особенностей обладают доменные структуры магнитных окислов с большим эффективным полем анизотропии H_A [36—38]. Согласно табл. 4.3, поле H_A может иметь большую величину; тогда феррит обладает либо сильной анизотропией, либо низким значением спонтанной намагниченности M_s, либо и тем и другим одновременно. Первому условию удовлетворяет, например, магнетоплюмбит или изоморфный с ним гексаферрит бария $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, к типичным представителям веществ с малой спонтанной намагниченностью M_s относятся ортоферриты $RFeO_3$, где R означает иттрий, туллий, тербий или какой-нибудь другой элемент из группы редких земель. В этом случае доменная структура, возникающая спонтанно в монокристаллической тонкой пластинке, плоскость которой перпендикулярна направлению легкого намагничивания, соответствует, как правило, длинным «полосовым доменам» (фиг. 4.7, *б*, *в*). Некоторые из этих доменов могут быть ограничены единственной границей, так что они образуют протяженные островки, окруженные областью с противоположным направлением намагниченности. Если приложить внешнее магнитное поле перпендикулярно плоскости пластинки в направлении, противоположном направлению намагниченности внутри «изолированного» домена, то при определенных значениях напряженности магнитного поля такой домен изменяет свою форму на цилиндрическую. Возникающие таким образом цилиндрические домены («*баблы*») образуют островки противоположной намагниченности в среде, намагниченной параллельно приложенному полю (фиг. 4.8).

Цилиндрические домены обладают рядом интересных свойств, которые могут быть использованы и в технике (запись и хранение информации и т. п., см. [37, 38]). Прежде всего они имеют строго определенный радиус, величину которого можно найти из условия устойчивости, т. е. из условия минимума энергии, необходимой



Фиг. 4.8. К рассмотрению возникновения цилиндрических доменов.

а — доменная структура, спонтанно возникшая в размагниченной монокристаллической пластинке ортоферрита; *б* — при определенной напряженности поля H полосовые домены, ограниченные двумя доменными границами, исчезают, а вытянутые островные домены, расширяясь, превращаются в цилиндрические. Направление легкого намагничивания перпендикулярно плоскости пластинки.

для образования доменов и равной сумме магнитостатической энергии во внешнем магнитном поле H, поверхностной энергии цилиндрической доменной границы и энергии размагничивания [37, 38]

$$\xi = 2M_sH\pi r^2h + 2\pi rh\sigma_w - \xi_d. \tag{4.30}$$

Здесь r — радиус цилиндрического домена, h — толщина пластинки, σ_w — поверхностная плотность энергии границы и ξ_d — энергия размагничивания домена, уменьшающая полную энергию размагничивания пластинки. В то время как первые два члена стремятся уменьшить диаметр доменов, энергия размагничивания оказывает обратное влияние. В области равновесия радиус домена r является функцией напряженности внешнего магнитного поля. Когда поле H падает ниже некоторого допустимого минимального значения, цилиндрический домен становится неустойчивым и переходит в исходный полосовой домен. Когда, напротив, поле H превысит верхнее критическое значение, домен исчезает и пластинка оказывается однородно намагниченной. Критические значения поля соответствуют определенным предельным значениям радиуса границы $r_{мин}$, $r_{макс}$. Из теории [39, 40] следует, что $r_{макс} \approx 3r_{мин}$.

С практической точки зрения важно получить возможно бóльшую плотность доменов и соответственно увеличить количество информации, которую они могут хранить. Поэтому желательно получить домены возможно меньшего радиуса. Существуют два пути достижения этой цели, а именно увеличение M_s или уменьшение σ_w. Так как $\sigma_w \sim (AK_1')^{1/2}$, последней цели можно добиться путем снижения константы анизотропии K_1'. Такая возможность была экспериментально реализована в смешанных кристаллах (Sm, Er)- и (Sm, Tb)-ортоферритов [37, 38, 41], где использовалось то обстоятельство, что $SmFeO_3$ обладает иным направлением легкого намагничивания, нежели другие ортоферриты, и поэтому может в значительной мере скомпенсировать их анизотропию. В последнее время успешно использовались также и различные гранаты [42—44].

Возникновение анизотропии с более низкой симметрией, чем та, которая соответствовала бы кубической структуре гранатов, в большинстве случаев связано с анизотропией, наведенной в процессе роста кристалла [42—47]. Такая дополнительная анизотропия возможна у гранатов, в которых в кристаллографически эквивалентных позициях могут одновременно находиться ионы, имеющие различные размеры или отличающиеся по своим свойствам. В процессе роста кристалла из жидкой фазы и т. п. вблизи его растущих естественных граней существуют такие условия, в силу которых определенные позиции предпочтительно занимаются ионами определенного сорта. При этом важную роль, по-видимому, играет различие ионных радиусов, благодаря которому упорядочение ионов (или отклонение от статистического распределения) приводит по крайней мере к частичной компенсации механических напряжений, обусловленных наличием поверхности. В зависимости от состава ионы могут предпочтительно занимать позиции либо в додекаэдрической, либо в октаэдрической подрешетке (первый случай мы имеем при одновременном наличии ионов нескольких редких земель, второй — при частичном замещении Fe^{3+} ионами Ga^{3+}, Al^{3+} и другими ионами). В большинстве случаев упорядочение ионов соответствует ромбической анизотропии, которая может быть описана (см. § 4.4) феноменологическим выражением, аналогичным выражению (4.63) для так называемой наведенной анизотропии:

$$f_{KW} = A \sum \alpha_i^2 \beta_i^2 + B \sum \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j;]$$

здесь α_i — направляющие косинусы вектора намагниченности, а β_i — направляющие косинусы нормали к поверхности роста. Чтобы получить цилиндрические домены, следует использовать пластинки, которые вырезаны в некоторых определенных направлениях из области кристалла, расположенной непосредственно под естественными плоскостями кристалла (110) или (211). Однако, чаще используются тонкие монокристаллические пленки, которые в большинстве случаев выращиваются эпитаксиально из жидкой фазы [48—50]. В этом случае поверхность нельзя рассматривать как свободную, так что помимо анизотропии, наведенной во время роста кристалла, как это имеет место у массивных монокристаллов, часто проявляется и прямой магнитоупругий эффект, обусловленный связью пленки с подложкой.

Важным свойством цилиндрических доменов наряду с устойчивостью является и их подвижность. Эксперименты показывают, что в качественных кристаллах некоторых ортоферритов коэрцитивная сила, обусловленная смещением доменов, может достигать

очень низких значений, порядка 0,01 Э. Такие домены легко смещаются под влиянием различных внешних воздействий, т. е. ими можно манипулировать разнообразными способами, что удобно для создания различных логических элементов, элементов памяти и логических схем. Подробности можно найти в специальной литературе.

§ 4.2. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ

В этом параграфе мы прежде всего подробно обсудим вопросы, связанные с возникновением магнитокристаллической анизотропии. Приведем сначала краткий обзор важнейших экспериментальных данных, касающихся кристаллографической анизотропии ферримагнитных окислов.

Обзор экспериментальных данных

В табл. 4.4а и 4.4б приведены значения констант анизотропии важнейших ферримагнитных окислов вместе с данными о намагниченности насыщения M_s и температуре Кюри T_c. Табл. 4.4а содержит значения констант анизотропии некоторых ферримагнит-

Таблица 4.4а

МАГНИТНЫЕ КОНСТАНТЫ (K_1, K_2, M_s, T_c) НЕКОТОРЫХ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

Феррит	t, °C	$K_1 \cdot 10^{-4}$, эрг/см³	$K_2 \cdot 10^{-4}$, эрг/см³	M_s, Гс	T_c, °C	Литература
Fe_3O_4	20	—11,0	—28,0	480	585	[51, 52]
$MnFe_2O_4$	20 —196	—2,8 —18,7	—	415	300	[18, 52]
$NiFe_2O_4$	20 —196	—6,2 —8,7	—	270	585	[52, 53]
$CuFe_2O_4$	20 —196	—6,0 —20,0	—	135	455	[52, 54]
$CoFe_2O_4$	20 90 200	270 90,0 6,6	300	400	520	[52, 55]
$MgFe_2O_4$	20 —185	—3,9 —15,0	—	110	440	[52, 56]
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	20 —196	—8,3 —13 *) —16 **)	—	310	670	[79]

*) Упорядоченное состояние.
**) Неупорядоченное состояние.

Таблица 4.4б

МАГНИТНЫЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ОКИСЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Данные об анизотропии и намагниченности относятся к комнатной температуре

Соединения	$K_1' \cdot 10^{-6}$, эрг/см³	$K_2' \cdot 10^{-6}$, эрг/см³	$(K_1'+2K_2') \cdot 10^{-6}$, эрг/см³	M_s, Гс	T_c, °C	Литература
$BaFe_{12}O_{19}$	3,3	—	—	380	450	[24]
Fe_2W	3,0; 3,4	—	—	314	455	[24]
$FeCoW$	0,21	0,56	—	—	—	[57]
Co_2W	—1,86	0,75	—	—	—	*)
$FeZnW$	2,4	—	—	380	430	[24]
$Fe_{0,5}Zn_{1,5}W$	2,1	—	—	380	450	[24]
$Fe_{0,5}Co_{0,75} \cdot Zn_{0,75}W$	—	—	—0,4	360	—	[24]
Mg_2Y	—	—	—0,6	119	280	[24]
Ni_2Y	—	—	—0,9	127	390	[24]
Zn_2Y	—	—	—1,0	227	130	[24]
Co_2Y	—	—	—2,6	185	340	[24]
Co_2Z	—	—	—1,8	270	410	[24]
Cu_2Z	—	—	—	250	440	[24]
Zn_2Z	—	—	—	310	360	[24]
$NiMnO_3$	—2,6	—	—	100	164	[58]
$CoMnO_3$	—	—	—14	128	119	[60]

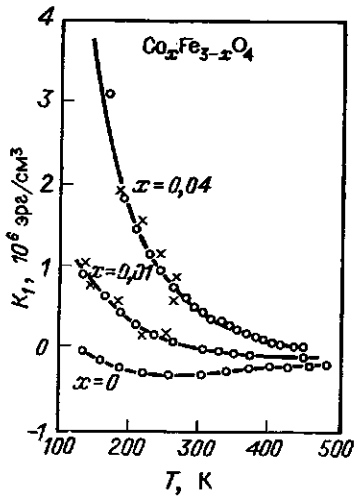
$W = BaFe_{16}O_{27}$
$Y = Ba_2Fe_{12}O_{22}$
$Z = Ba_3Fe_{24}O_4$

*) *Т. М. Переколина, А. В. Залесский*, частное сообщение.

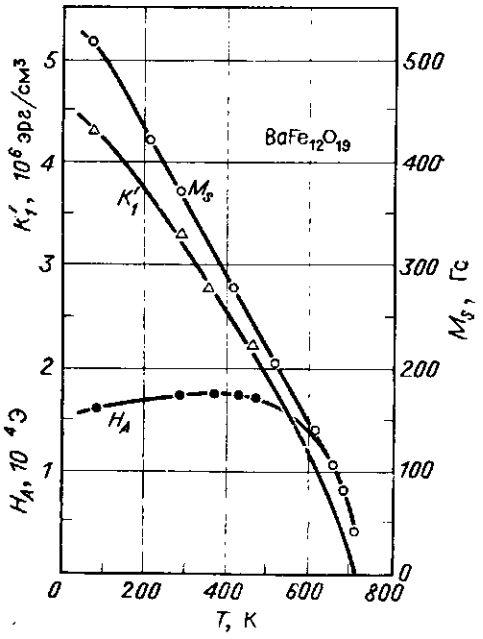
ных шпинелей. В большинстве случаев при комнатной температуре значения K_1 отрицательны, так что направление легкого намагничивания совпадает с пространственной диагональю элементарного куба. Порядок величины K_1 колеблется в пределах от 10^3 до 10^5 эрг/см³, а абсолютное значение, как правило, возрастает с понижением температуры. Существенно иное поведение обнаруживают ферриты, содержащие ионы Co^{2+}. Сравнительно малой концентрации этих ионов (менее 1%) достаточно для того, чтобы константа K_1 стала положительной; при дальнейшем возрастании концентрации кобальта K_1 достигает, в особенности при низких температурах, рекордной величины порядка 10^6—10^7 эрг/см³ (фиг. 4.9). При комнатной температуре константа анизотропии K_1 магнетита отрицательна, но при 130 К изменяет свой знак [51], что, очевидно, связано с превращением при 119 К, когда симметрия кристалла переходит из кубической в ромбическую (см. § 2.2). Изменение знака K_1 при определенной температуре,

кроме ферритов с незначительным содержанием Co^{2+}, обнаруживается и у ферритов системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в области составов $0,8 > x > 0,4$. Принято считать, что в этом случае изменение знака обусловлено положительным вкладом ионов Fe^{2+} в константу анизотропии[1]).

В табл. 4.4б приведены значения констант анизотропии гексагональных ферримагнитных окислов типа магнетоплюмбита и ильменита. Эти константы входят в выражение (4.7) для энергии



Фиг. 4.9. Влияние примеси кобальта на магнитную кристаллическую анизотропию магнетита. (По Бикфорду и др. [51].)

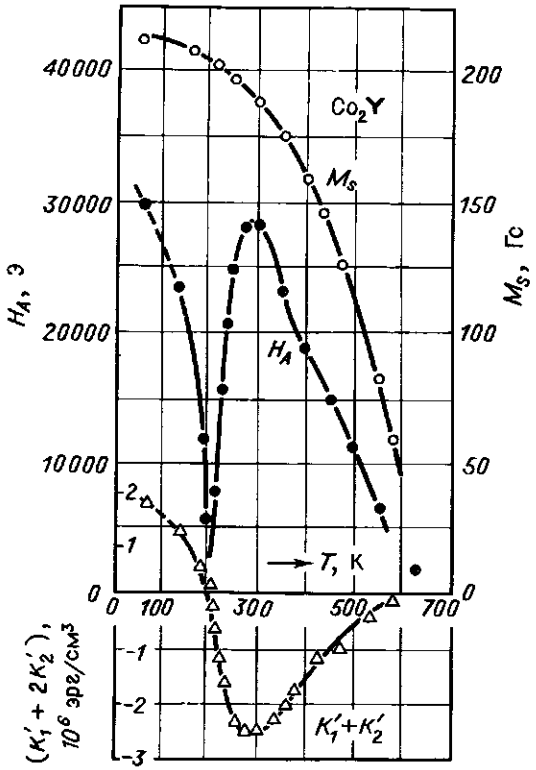


Фиг. 4.10. Температурная зависимость намагниченности насыщения M_s, константы анизотропии K_1' и эффективного поля анизотропии $H_A = H_{A0} = 2K_1'/M$ для феррита $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. (По Смиту и Вейну [24].)

анизотропии. Если при $K_1' > 0$, когда гексагональная ось совпадает с направлением легкого намагничивания, измерения, проведенные методом крутильного маятника, непосредственно дают значение константы K_1', то для окислов, у которых направление легкого намагничивания лежит в базисной плоскости, этим мето-

[1]) Аналогичное влияние ионы Fe^{2+} оказывают и на температурную зависимость первой константы магнитной анизотропии железо-никелевых ферритов. Вторая константа при этом резко возрастает. См., например, [166*, 167*]. — *Прим. ред.*

дом может быть определена лишь сумма $K_1' + 2K_2'$ [1]). Как видно из табл. 4.4б, константы анизотропии окислов со структурой магнетоплюмбита имеют величину порядка 10^6 эрг/см^3 и могут быть как положительными, так и отрицательными. Типичным

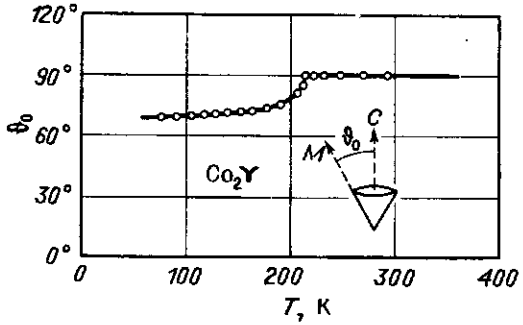


Фиг. 4.11. Температурная зависимость намагниченности насыщения M_s, константы анизотропии $K_1' + 2K_2'$ и эффективного поля анизотропии $H_A = H_{A\theta}$ для $CoY \equiv Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$. (По Смиту и Вейну [24].)

представителем первой группы является известный гексаферрит бария $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (фиг. 4.10), ко второй группе принадлежат, в частности, некоторые кобальтсодержащие гексагональные окислы и практически все соединения типа Y. У соединения Ca_2Y, которое при комнатной температуре тоже обладает плоскостью легкого намагничивания, вблизи 215 К, т. е. температуры, при которой сумма $K_1' + 2K_2'$ проходит через нуль, анизотропия изменяется

[1]) См., например, книгу Смита и Вейна [24, § 39]; в указанной книге проведено также подробное обсуждение анизотропных свойств гексагональных окислов.

и вещество переходит в состояние, в котором направления легкого намагничивания образуют конус с осью, совпадающей с осью c. На фиг. 4.11 для этого окисла изображена температурная зависимость суммы констант анизотропии $K_1' + 2K_2'$, спонтанной намаг-



Фиг. 4.12. Температурная зависимость угла отклонения вектора намагниченности от оси c гексагонального окисла Co_2Y. (По Смиту и Вейну [24].)

ниченности, а также эффективного поля, а на фиг. 4.12 приведена температурная зависимость угла при вершине конуса легкого намагничивания [1]).

Анизотропные свойства другой важной группы окислов, ферритов со структурой граната, будут обсуждаться позднее (стр. 58 и далее); значения их констант анизотропии приведены в табл. 4.8.

Природа магнитной кристаллографической анизотропии

Как упоминалось в предыдущем разделе, определенный вклад в магнитную энергию кристалла вносит энергия взаимодействия элементарных магнитных дипольных моментов. Однако у кубических кристаллов эта энергия не анизотропна [2]), так что она дает вклад в магнитокристаллическую анизотропию лишь у веществ с более низкой симметрией. В справедливости сказанного можно убедиться непосредственно, обращаясь к выражению (4.21) для энергии взаимодействия диполей, которое для коллинеарных (параллельных или антипараллельных) диполей можно записать в виде

$$E_{\text{дип}} = \sum_{i>j} \pm \frac{\mu_i \mu_j (1 - 3\cos^2 \Theta_{ij})}{r_{ij}^3}, \qquad (4.31)$$

где Θ_{ij} — угол между направлением магнитных диполей и линией $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющей i-й и j-й диполи. Энергия $E_{\text{дип}}$ зависит от

[1]) Условия возникновения этого типа анизотропии указаны в табл. 4.1.
[2]) Если пренебречь энергией размагничивания.

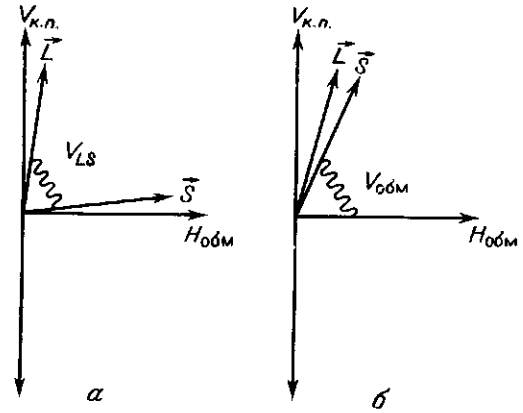
$\cos^2\Theta_{ij}$, т. е. является квадратичной функцией направляющих косинусов вектора намагниченности и не может вносить вклад в энергию анизотропии f_K кубических кристаллов, которая в силу симметрии не содержит квадратичных членов [1]). Из аналогичных соображений следует, что энергия $E_{\text{дип}}$ может вносить вклад в член с K_1 или K_1' в выражениях (4.6) и (4.7) для энергии кристаллографической анизотропии некубических (например, одноосных) кристаллов. Действительно, как показали Смит и Дайвестейн (см. [59]), таким способом можно, по-видимому, объяснить возникновение кристаллографической анизотропии у некоторых гексагональных ферримагнитных окислов с направлением легкого намагничивания в базисной плоскости ($K_1' < 0$). Наоборот, наблюдающуюся сильную анизотропию гексагональных ферритов с $K_1' > 0$ нельзя приписать этому механизму [24] и необходимо, так же как и для кубических окислов, искать другое объяснение ее возникновения.

Как было установлено ранее, важным, а во многих случаях, очевидно, и преобладающим источником магнитной кристаллографической анизотропии является *спин-орбитальная связь* [61]. В то время как анизотропия, вызванная магнитным дипольным взаимодействием, возникает за счет геометрического пространственного упорядочения магнитных моментов, спин-орбитальное взаимодействие представляет собой *внутреннее* взаимодействие в атомах, которое связывает спины электронов с их орбитальным движением, и на которое в свою очередь в значительной степени воздействуют окружающие атомы и симметрия их расположения. Таким образом, спин через посредство орбит начинает «чувствовать» кристаллическое поле, а тем самым свою собственную ориентацию относительно кристаллической решетки. Если рассматривать физический механизм, то такая связь спина с решеткой может осуществляться двояким образом: во-первых, посредством так называемой *одноионной связи*, которая является результатом непосредственного влияния кристаллического поля на состояние и энергетический спектр иона, во-вторых, посредством так называемого анизотропного обмена, когда изотропный характер обменного взаимодействия под влиянием спин-орбитальной связи нарушается и энергия обменного взаимодействия *пар магнитных ионов*

[1]) Строго говоря, это справедливо лишь в том случае, когда мы рассматриваем анизотропию идеального кубического недеформированного кристалла. Однако, как уже было показано ранее, в действительности магнитоупругое взаимодействие обусловливает спонтанное искажение решетки, которое сопровождается (в большинстве случаев незначительным) нарушением кубической симметрии. Тогда дипольная энергия анизотропии не равна точно нулю, но она так мала, что практически не может влиять на суммарную анизотропию. У никеля и железа этот вклад составляет приблизительно 0,1% от суммарной энергии анизотропии.

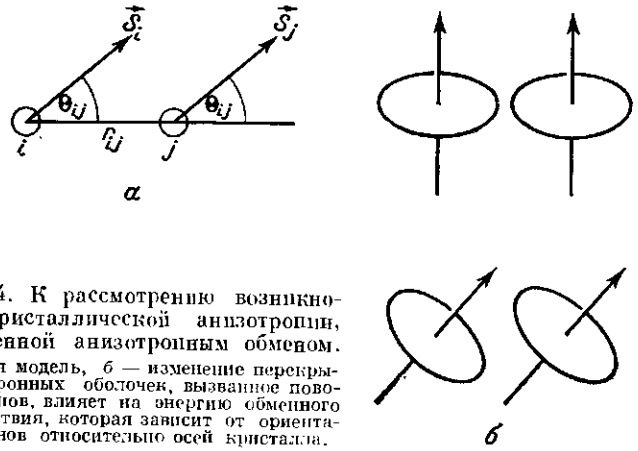
начинает зависеть от ориентации их спинов относительно кристаллографических осей.

Возникновение анизотропии обоих типов можно понять, обращаясь к схемам, изображенным на фиг. 4.13 и 4.14. В случае



Фиг. 4.13. Схематическое изображение возникновения анизотропии согласно одноионной модели.

а — для $3d^n$-иона (Co^{2+}); *б* — для $4f^n$-иона (редкоземельный ион).



Фиг. 4.14. К рассмотрению возникновения кристаллической анизотропии, обусловленной анизотропным обменом.

а — парная модель, *б* — изменение перекрытия электронных оболочек, вызванное поворотом спинов, влияет на энергию обменного взаимодействия, которая зависит от ориентации спинов относительно осей кристалла.

одноионной анизотропии спин-орбитальное взаимодействие, связывающее спин с орбитальным моментом и таким образом с определенными направлениями в кристалле, стремится повернуть спиновый вектор, *среднее положение* которого определяется направлением эффективного обменного поля. В случае анизотропного обменного взаимодействия вследствие искажения электронных

оболочек обоих рассматриваемых атомов, в частности изменения перекрытия волновых функций, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием (и действием кристаллического поля), при повороте спина (фиг. 4.14,*б*) изменяется величина электростатического взаимодействия обоих ионов, т. е. и кулоновская, и обменная его части. В результате энергия взаимодействия становится зависящей от ориентации спинов, т. е. анизотропной.

Физическую природу одноионной анизотропии можно понять, обращаясь к спиновому гамильтониану парамагнитного иона в кристаллическом поле [см. § 2.2, выражения (2.11) и (2.12)]. Ради простоты ограничимся гамильтонианом (2.11), который содержит спиновые компоненты в степени не выше второй. Заметим, что из-за тензорного характера константы $\boldsymbol{D}$ энергия иона зависит от положения оси квантования спинов (т. е. от направления эффективного поля) по отношению к главным осям тензора $\boldsymbol{D}$ и, следовательно, по отношению к кристаллографическим осям, поэтому в общем случае она должна быть анизотропной. Сказанное, очевидно, справедливо и при $\mathbf{H}_{\text{эфф}} \to 0$, т. е. для изолированного иона, не участвующего в обменных взаимодействиях. Тогда гамильтониан $\mathscr{H}_s$ сводится к единственному члену $\mathbf{S}\cdot\boldsymbol{D}\cdot\mathbf{S}$, который и обусловливает собственную анизотропию. Поскольку $\boldsymbol{D}$ есть величина порядка λ^2/Δ, где λ — константа $L-S$-связи, а Δ — расстояние между ближайшими уровнями в кристаллическом поле, эта анизотропия является результатом одновременного воздействия $L-S$-связи и кристаллического поля на состояние иона, чем и определяется ее одноионный характер [1]). В этом выводе ничего не изменяется, если отказаться от приближенного описания обменного взаимодействия с помощью эффективного поля и вместо одноионного гамильтониана записать спиновый гамильтониан для всей системы магнитных ионов:

$$\mathscr{H}_s = \sum_{i<j} (-2J_{ij}\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j) + \sum_i \mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{D}\cdot\mathbf{S}_i. \qquad (4.32)$$

Анизотропный обмен в противоположность *энергии обменного взаимодействия* зависит от ориентации оси квантования по отношению к осям кристалла. В (4.32) этот факт можно отразить, приняв, что обменные интегралы J_{ij} имеют тензорный характер, т. е. записав (4.32) в виде

$$\mathscr{H}_s = \sum_{i,j} (-\mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{J}_{ij}\cdot\mathbf{S}_j) + \sum_i \mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{D}\cdot\mathbf{S}_i. \qquad (4.32')$$

[1]) При строгом рассмотрении, наряду со взаимодействиями спина с кристаллическим полем, разумеется, необходимо учитывать, например, также эффект делокализации, обусловленный ковалентным характером связи.

Заметим, что отсюда можно вновь перейти к одноионному формализму, вводя поле обменного взаимодействия [1]), которое, однако, при анизотропном обмене само будет анизотропным. Его можно записать в виде

$$H_{\text{обм}} = \boldsymbol{G}\cdot\mathbf{H}'_{\text{обм}}, \qquad (4.33)$$

где $\boldsymbol{G}$ — тензор; мы будем использовать это приближение при описании магнитной анизотропии редкоземельных ионов (см. стр. 64). Наоборот, у ионов $3d$-группы в ферримагнитных шпинелях основную роль очевидно играет «чистая» одноионная анизотропия. Исключение составляют ионы со спином $S = 1/2$, вклад которых в одноионную анизотропию равен нулю, а также, по крайней мере, в некоторых случаях и ионы в S-состояниях (Fe^{3+}, Mn^{2+}), орбитальный момент которых равен нулю.

Чтобы найти энергию анизотропии, обусловленной анизотропным обменом, будем исходить из двухионного гамильтониана, в котором учитывается взаимодействие обоих ионов с кристаллическим полем, $L-S$-связь и обменное взаимодействие [62]. Применяя теорию возмущений, можно получить в наинизшем приближении анизотропный член вида (так называемое взаимодействие Дзялошинского — Мория) [2])

$$\mathscr{H}_{\text{ДМ}} = \mathbf{D}\cdot(\mathbf{S}_1\times\mathbf{S}_2),$$

который ответствен за так называемый слабый ферромагнетизм в таких веществах как α-Fe_2O_3, $MnCO_3$, $RFeO_3$ и др. (см. § 3.4). При $\mathbf{D}\neq 0$ пара ионов не может обладать центром симметрии.

Члены, соответствующие анизотропному обмену типа (4.32′) или (4.33), появляются в третьем приближении теории возмущений. Если пренебречь влиянием кристаллического поля и учитывать лишь анизотропию, вызванную искажением электронной оболочки под влиянием $L-S$-связи, то выражение для энергии анизотропного обмена имеет форму так называемого *псевдодипольного взаимодействия*, которое зависит от угла, заключенного между $\langle\mathbf{S}_i\rangle$, $\langle\mathbf{S}_j\rangle$ и линией $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющей оба иона [62, 63]

$$\mathscr{V}'_{d-d} = \sum_{j>1} C_{ij}(r_{ij})\left[\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j - 3\frac{(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right], \qquad (4.34)$$

где r_{ij} означает расстояние между ионами i и j.

[1]) Таким образом очевидно, что *одноионное приближение* (*одноионный формализм*) может описывать как одноионную по своей природе анизотропию, так и анизотропный обмен. Однако использованный способ описания полностью справедлив лишь в случае, когда основным состоянием является изолированный *крамерсов* дублет.

[2]) Вектор $\mathbf{D}$ пропорционален константе $L-S$-связи λ и не имеет ничего общего с тензором $\boldsymbol{D}$, входящим в (4.32) и (4.32′).

В отличие от случая классического диполь-дипольного взаимодействия (4.31) здесь константа $C_{ij}(r_{ij})$ убывает с возрастанием r_{ij} намного быстрее, чем по закону r_{ij}^{-3}. Подобным же образом можно получить в последующих приближениях мультипольные взаимодействия, из которых чаще всего рассматривается *псевдоквадруполь-квадрупольное взаимодействие* типа [62, 63]

$$\mathcal{J}_{q-q}^{ij} = \frac{D_{ij}(r_{ij})(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{r}_{ij})^2(\mathbf{S}_j\cdot\mathbf{r}_{ij})^2}{r_{ij}^4}. \qquad (4.35)$$

Речь идет о формальном сходстве полученного выражения с выражением для потенциала некоторого распределения зарядов, который можно представить в виде суммы потенциалов, соответствующих отдельным мультипольным моментам (см., например, [64]). В этом случае энергия взаимодействия соответствует энергии мультипольного момента одного атома в поле, обусловленном мультипольным потенциалом второго атома.

С другой стороны, разложение по мультипольным взаимодействиям обнаруживает формальное сходство с феноменологическим представлением энергии анизотропного взаимодействия w_{ij} ионных пар с помощью полиномов Лежандра $P_l(\cos\Theta_{ij})$, если рассматривать Θ_{ij} как угол между намагниченностью и линией $\mathbf{r}_{ij}$, соединяющей оба иона (см. фиг. 4.13) [1])

$$w_{ij} = q_{ij}^{(1)}P_2(\cos\Theta_{ij}) + q_{ij}^{(2)}P_4(\cos\Theta_{ij}) + \ldots . \qquad (4.36)$$

В силу эквивалентности углов Θ_{ij} и $\pi - \Theta_{ij}$ здесь отсутствуют нечетные члены; коэффициенты $q_{ij}^{(1)}$, $q_{ij}^{(2)}$ являются функциями r_{ij} и соответствуют микроскопическим константам анизотропии данной ионной пары. Рассмотренный метод использовался Неелем [65] для описания анизотропии, возникающей за счет локального упорядочения атомов в сплавах (см. § 4.4). В кубическую анизотропию

[1]) Полиномы Лежандра $P_l(\cos\Theta)$ можно определить как коэффициенты в разложении функции

$$r_{ab}^{-1} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|^{-1} = (r_a^2 + r_b^2 - 2r_a r_b\cos\Theta)^{-1/2},$$

$$r_{ab}^{-1} = \frac{1}{r_a}\sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\Theta)\, s^l, \qquad s = \frac{r_b}{r_a},$$

где Θ означает угол между векторами $\mathbf{r}_a$, $\mathbf{r}_b$. Некоторая аналогия, существующая между геометрическими конфигурациями векторов $\mathbf{r}_a$, $\mathbf{r}_b$ и нашими векторами $\mathbf{r}_{ij}$ и $\mathbf{M}$, указывает на целесообразность использования полиномов Лежандра при разложении w_{ij} в ряд. В частности, имеем

$$P_2(\cos\Theta) = \cos^2\Theta - \frac{1}{3},$$

$$P_4(\cos\Theta) = \cos^4\Theta - \frac{30}{35}\cos^2\Theta + \frac{3}{35}.$$

вносит вклад член $q_{ij}^{(2)}$. Если направляющие косинусы вектора намагниченности обозначить, как обычно, α_1, α_2, α_3, то, проведя суммирование энергий w_{ij} всех пар ближайших соседей и разделив на объем кристалла, получим, пренебрегая постоянным членом, следующее выражение для кубической анизотропии:

$$f_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2).$$

При этом константа макроскопической анизотропии K_1 связана с микроскопическими константами q_{ij} соотношением

$$K_1 = cNq, \quad q = \overline{q_{ij}^{(2)}}; \qquad (4.37)$$

здесь N — число магнитных ионов в единице объема, q — среднее значение $q_{ij}^{(2)}$ (в простейшем случае, когда все атомные пары эквивалентны, все $q_{ij}^{(2)}$ равны q) и c — численный множитель, зависящий от числа и распределения ионов (атомов) в элементарной ячейке.

Для магнитных окислов описанный метод не совсем пригоден, так как в нем не учитываются ни эффекты кристаллического поля, ни специфические особенности косвенного обменного взаимодействия. Учет названных эффектов приводит к тому, что соответствующие выражения становятся весьма сложными, хотя их физическая сущность практически остается той же самой. Читателям, интересующимся этими вопросами, мы рекомендуем обратиться к обзорной статье Канамори [66] и работам [62, 67].

В дальнейшем мы будем рассматривать анизотропию $3d^n$- и $4f^n$-ионов (редкие земли) на основе одноионной модели, причем даже в тех случаях, когда имеет место анизотропный обмен, как это очень часто бывает у редкоземельных ионов. В целом можно сказать, что анизотропный обмен в сочетании со спин-орбитальным взаимодействием играет существенную роль в создании анизотропии во всех тех случаях, когда орбитальный момент количества движения не заморожен (редкие земли, Co^{2+}). В остальных случаях преобладают одноионные вклады. Заметим, что одноионный формализм, хотя он также, очевидно, основан на приближении молекулярного поля и страдает присущими последнему недостатками, в действительности более точен, по крайней мере при описании температурной зависимости констант анизотропии. На последнее обстоятельство обратили внимание Каллен и Штрикман [68], которые показали, что при расчете одноионной анизотропии используются лишь некоторые моменты теории молекулярного поля, которые обладают большей общностью, чем вся теория в целом и даже другие более строгие теории, например теория спиновых волн. Вопросами справедливости одноионной модели анизотропии ранее занимался Войтович [69].

Одноионная модель. Природа магнитокристаллической анизотропии ферритов

Как уже упоминалось, в одноионной модели магнитокристаллическая анизотропия рассматривается как аддитивное свойство отдельных ионов. В случае ионов группы железа, которыми мы теперь займемся, обычно $\mathscr{V}_{\text{к. п.}}$ является наибольшим, а $\mathscr{V}_{LS}$ наименьшим из трех возмущающих членов $\mathscr{V}_{\text{к. п.}}$, $\mathscr{V}_{\text{обм}}$ и $\mathscr{V}_{LS}$ в (1.32), которые способствуют возникновению анизотропии [1]). На фиг. 4.13, *а* наглядно изображено возникновение анизотропии при наличии этих трех взаимодействий. Наоборот, у редкоземельных ионов, анизотропные свойства которых мы обсудим позднее, спин-орбитальное взаимодействие обычно представляет собой наибольшее возмущение, а обменное взаимодействие, по крайней мере в некоторых случаях, имеет наименьшую величину. Схематично эта ситуация изображена на фиг. 4.13, *б*.

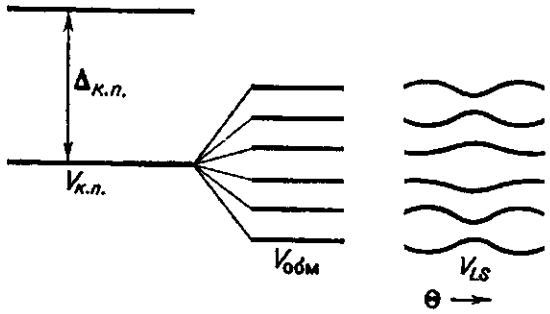
Рассмотрим прежде всего влияние кристаллического поля для ионов группы железа, для которых можно использовать результаты § 2.2. При обсуждении табл. 2.9 и 2.10 мы констатировали, что кубическое поле полностью снимает вырождение орбитальных состояний в тех случаях, когда каждый из уровней d_ε, d_γ либо свободен, либо заполнен наполовину, либо занят полностью (в октаэдрической координации — это конфигурации d^3, d^5, d^8). В этом случае основным состоянием иона является орбитальный синглет. Учет последующих возмущающих членов $\mathscr{V}_{\text{обм}}$ и $\mathscr{V}_{LS}$ ведет к $(2S+1)$-кратному расщеплению основного уровня в соответствии с возможной пространственной ориентацией спина **S** по отношению к полю $\mathbf{H}_{\text{обм}}$. В этом случае орбитальный момент заморожен, так что в первом приближении $\langle L_z \rangle = 0$, и упомянутые $2S+1$ уровня будут эквидистантными и изотропными, поскольку обменные взаимодействия и соответствующее им поле обменного взаимодействия $|\mathbf{H}_{\text{обм}}|$ изотропны, т. е. не зависят от направления намагниченности.

Однако в более высоких приближениях спин-орбитальная связь препятствует полному замораживанию орбитального момента (см. т. 1, стр. 141), поэтому $\langle L_z \rangle \neq 0$. В этом случае спин-орбитальное взаимодействие влияет на упомянутые уровни, в частности, приводит к тому, что их положение становится зависящим от ориентации обменного поля относительно кристаллографических направлений (фиг. 4.15). Такая зависимость низших уровней спектра иона от направления поля обменного взаимодействия, а следовательно, и от направления намагниченности является истинной причиной возникновения магнитокристаллической анизотропии в одноионном приближении.

[1]) Мы имеем в виду в первую очередь ферриты и сходные с ними ферримагнитные окислы с не слишком низкой температурой Кюри.

Спектр, состоящий из упомянутых $2S+1$ анизотропных уровней, можно вычислить простейшим образом с помощью соответствующего спинового гамильтониана (см. т. 1, § 2.2, стр. 142), в котором единственной динамической переменной является спин **S**, тогда как влияние остальных переменных, зависящих от пространственных координат электронов, включено в константы спинового гамильтониана [1]).

В остальных случаях кубическое поле не снимает орбитального вырождения основного состояния. Если речь идет об орбитальном дублете, то орбитальный момент вновь оказывается



Фиг. 4.15. Зависимость энергетического спектра магнитного иона от ориентации эффективного поля обменного взаимодействия $\mathbf{H}_{\text{обм}}$, характеризуемой углом θ (схематически).

Под действием указанного поля основной уровень иона в кристаллическом поле расщепляется на $2S+1$ уровня; зависимость этих уровней от направления поля обменного взаимодействия есть результат действия возмущения $V_{\text{к.п.}}$, которое одновременно нарушает их эквидистантность.

замороженным, и получающийся результат незначительно отличается от полученного выше для случаев, когда основное состояние орбитально не вырождено.

Впрочем, поле более низкой симметрии, наличие которого в ферритах, содержащих эти ионы, связано с эффектом Яна — Теллера, часто вызывает расщепление основного дублета, так что мы имеем полную аналогию с предшествующим случаем [2]). Однако, если основное состояние представляет собой орбитальный триплет, то согласно табл. 2.9 орбитальный момент отличен от нуля, и спин-орбитальное взаимодействие проявляется уже в более низком приближении. В этом случае член $\mathscr{V}_{LS}$ играет важную роль в окончательном расщеплении энергетических уровней, относительно малое расстояние между которыми и сильная

[1]) Этому соответствует тот факт, что спин не свободен, а за счет $L-S$-взаимодействия связан с кристаллической решеткой (см. фиг. 4.13).

[2]) Например, у ионов с электронной конфигурацией d^4 и d^9 в октаэдрической координации.

зависимость от ориентации поля обменного взаимодействия при благоприятных обстоятельствах могут быть причиной сильной магнитокристаллической анизотропии. Примерами могут служить ионы Co^{2+} (d^7) и Fe^{3+} (d^5) в октаэдрической координации (см. фиг. 4.19). Поскольку метод спинового гамильтониана в этих случаях, как правило, не применим для расчета энергетического спектра, целесообразно разделить дальнейшее обсуждение одноионной анизотропии на две части: сначала мы рассмотрим случай, когда основное состояние иона не обладает орбитальным вырождением, а затем перейдет к ионам с орбитально вырожденным основным состоянием и незамороженным орбитальным моментом количества движения. При этом мы намеренно ограничимся ферримагнитными окислами (ферритами) со структурой шпинели.

Анизотропия ионов с орбитально невырожденным основным состоянием. К числу таких ионов относятся прежде всего ионы Fe^{3+} и Mn^{2+} с основным состоянием d^5 (^6S), далее ионы Cr^{3+} и Mn^{4+}, имеющие в октаэдрическом окружении [1]) конфигурацию $d^3(d_\varepsilon^3 d_\gamma^0)$, и Ni^{2+} с конфигурацией d^8 ($d_\varepsilon^6 d_\gamma^2$). Кроме того, к ним принадлежат те ионы, у которых в кристаллическом поле более низкой симметрии, чем кубическая, снимается вырождение основного состояния. Это ионы с конфигурацией d^4 (Mn^{3+}, Cr^{2+}) и d^9 (Cu^{2+}), у которых в октаэдрическом окружении вырождение снимается благодаря искажению Яна — Теллера, и ионы $Co^{2+}(d^7)$, Fe^{2+} (d^6) в том случае, когда поле более низкой симметрии (например, тригональное поле) действует таким образом, что орбитальный синглет становится состоянием с наинизшей энергией.

Для расчета спектра иона в эффективном поле $\mathbf{H}_{эфф}$ в этом случае обычно используется спиновый гамильтониан (см. § 2.2, формула (2.12)).

$$\mathscr{H}_s = g\mu_B \mathbf{H}_{эфф}\cdot\mathbf{S} + DS_\zeta^2 + \frac{1}{6}a\,(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4) + FS_\zeta^4, \qquad (4.38)$$

который соответствует кубическому кристаллическому полю с (тригональной или тетрагональной) одноосной компонентой. Здесь индексы x, y, z относятся к кубическим кристаллическим осям, индекс ζ означает компоненту в направлении тригональной или тетрагональной оси, а величины D, a, F представляют собой так называемые константы спинового гамильтониана, которые лучше всего определять из эксперимента. Пренебрегая внешним магнитным полем и внутренним полем магнитных диполей в кристалле, можно отождествить эффективное поле $\mathbf{H}_{эфф}$ с полем обменного взаимодействия $\mathbf{H}_{обм}$. Вклад члена с F в (4.38) в большинстве случаев незначителен и поэтому в спиновом гамильтониане его, как правило, можно опустить.

[1]) Ради простоты основное внимание уделяется ионам с октаэдрической координацией. У каких именно ионов в поле с тетрагональной симметрией основным состоянием является синглет, нетрудно установить, обращаясь к табл. 2.10.

Константа D характеризует эффективную связь между спином и одноосным (тригональным или тетрагональным) кристаллическим полем и для всех ионов, за исключением d^5-ионов, определяется в основном выражением $\lambda^2/\Delta E$, где λ — константа спин-орбитального взаимодействия, а ΔE — разность энергий иона в основном и возбужденном состояниях [1]). Для ионов в состоянии ^6S (d^5) теория расщепления в высших приближениях значительно более сложна, но и здесь можно ожидать, что константа D должна зависеть от λ^2. Константа a характеризует влияние кубического поля и также зависит от константы $L-S$-взаимодействия, но эта зависимость будет содержать λ в более высокой степени, чем зависимость D. Константа F играет роль, аналогичную константе D, но отвечает приближению более высокого порядка и часто опускается. Значения констант D, a и F для парамагнитных ионов, находящихся в различных кристаллических полях, лучше всего определять из спектров парамагнитного резонанса [70, 71].

Первыми использовали для расчета магнитной анизотропии ферритов спиновый гамильтониан вида (4.38) Иосида и Тачики [72]; то же сделал независимо от них Вольф [73]. В названных работах впервые высказана мысль об использовании одноионного приближения при расчете анизотропии ферритов. Однако сама идея одноионного приближения значительно старше, она содержится уже в работе Блоха и Джентиле [74], опубликованной в 1931 г.

Энергетический спектр гамильтониана (4.38) состоит из $2S+1$ уровней, соответствующих пространственному квантованию спина $\mathbf{S}$. Положение уровней зависит от ориентации эффективного поля $\mathbf{H}_{эфф}$ или $\mathbf{H}_{обм}$ относительно осей x, y, z, ζ и, следовательно, анизотропно [2]).

При абсолютном нуле ион находится в состоянии с наинизшей энергией, так что его анизотропия непосредственно определяется анизотропией наинизшего из этих $2S+1$ уровней [3]). При $T>0$ вероятность заполнения каждого уровня определяется статистикой Больцмана, а энергия анизотропии иона должна рассчитываться с помощью обычных статистических методов как средняя свободная энергия иона, отвечающая равновесному распределению при данной температуре. Разлагая полученное таким образом выражение для свободной энергии или для ее анизотропной части в ряд по степеням направляющих косинусов поля обменного взаимо-

[1]) Обычно достаточно рассмотреть первое возбужденное состояние с $\langle L_\alpha\rangle \neq 0$; в противном случае следует заменить $(\Delta E)^{-1}$ суммой нескольких аналогичных членов, каждый из которых соответствует одному из близко расположенных к основному состоянию уровню.

[2]) Выражения для отдельных уровней спектра и способ их получения описаны, например, в [72, 75].

[3]) Наинизший уровень соответствует такой ориентации спина $\mathbf{S}$ относительно поля $\mathbf{H}_{обм}$, при которой проекция вектора $\mathbf{S}$ на направление, параллельное полю обменного взаимодействия, равна $-S$.

действия или намагниченности, можно найти одноионные вклады в макроскопические константы анизотропии в феноменологических выражениях вида (4.5).

Рассмотрим теперь ферримагнитные шпинели. Из двух видов катионных позиций в структуре шпинели, тетраэдрических и октаэдрических, первые обладают чисто кубической локальной (точечной) симметрией, вторые — тригональной симметрией. Если узлы каждой из подрешеток заполнены лишь ионами одного сорта (нормальная шпинель), то на ионы, находящиеся в тетраэдрических позициях, действует кубическое поле, в то время как на ионы, расположенные в октаэдрических позициях, действует поле, получающееся в результате наложения на кубическое поле тригонального поля с осью, параллельной одной из пространственных диагоналей элементарного куба (см. т. 1, стр. 100 и фиг. 2.6). Всего имеется четыре пространственных диагонали, а следовательно и четыре типа октаэдрических позиций в решетке, которые отличаются друг от друга ориентацией тригональной оси. Если подрешетки шпинели неоднородны (обращенные или смешанные шпинели), то локальное кристаллическое поле может обнаруживать значительные флуктуации и в большинстве случаев будет обладать еще и компонентами более низкой симметрии, чем одноосная. В шпинелях, содержащих ян-теллеровские ионы (Mn^{3+}, Cu^{2+}), локальное поле таких ионов может обладать тетрагональной симметрией, по-видимому, даже если общая кубическая симметрия кристалла сохраняется [76, 77]. Тогда изменение локальной симметрии связано с эффектом Яна — Теллера (см. § 2.4), который приводит к спонтанной деформации окружения указанных ионов; при этом локальная тетрагональная ось располагается параллельно одному из ребер элементарного куба (направления [100], [010], [001]).

При вычислении одноионной анизотропии согласно (4.38) следует по отдельности рассматривать различные сорта ионов, а также различные позиции в решетке. Действительно, даже одинаковые ионы оказываются в общем случае в различных кристаллических полях, если они расположены в неравноценных позициях (в октаэдрических или тетраэдрических позициях, в позициях с различными направлениями ζ одноосного поля), и вносят различный вклад в магнитную анизотропию. Если катионы одного сорта равномерно распределены по позициям, которые различаются лишь направлением оси ζ одноосного поля (например, по четырем типам октаэдрических позиций шпинели), то их вклад в энергию магнитной анизотропии шпинели с кубической симметрией описывается выражением типа (4.5), в котором константа анизотропии, отнесенная к одному иону, имеет следующий вид [73]:

$$K_1^{\text{ион}} = ar(y) + \frac{\gamma D^2 t(y)}{kT}. \qquad (4.39)$$

Здесь $y = \exp(-2\mu_B H_{\text{эфф}}/kT)$, $r(y)$ и $t(y)$ — определенные функции, зависящие от спина иона S, а γ — константа, которая равна $^4/_9$ при $\zeta = [111]$ (4 неравноценные оси) и $-^2/_3$ при $\zeta = [100]$ (3 неравноценные оси). Функции $r(y)$, $t(y)$ определяют температурную зависимость константы анизотропии. При $T = 0$ [11, 66] имеем

$$r(0) = -\frac{1}{3} S\left(S - \frac{1}{2}\right)(S-1)\left(S - \frac{3}{2}\right), \qquad (4.40)$$

так что для ионов со спином $S \leqslant {}^3/_2$ член с a не дает вклада в анизотропию [1]). Второй член в (4.39), содержащий D^2/kT, обладает тогда при $T \to 0$ конечным предельным значением

$$\frac{\gamma S(S - {}^1/_2)(S - {}^5/_8) D^2}{\mu_B H_{\text{эфф}}} \qquad (4.41)$$

и дает отличный от нуля вклад, если $S \geqslant 1$.

Изучение спектров ЭПР показывает, что константа D имеет приблизительно на порядок большую величину, чем a; для окислов характерными можно считать значения

$$|D| \approx 0{,}2 \text{ см}^{-1}, \quad |a| \approx 0{,}02 \text{ см}^{-1}.$$

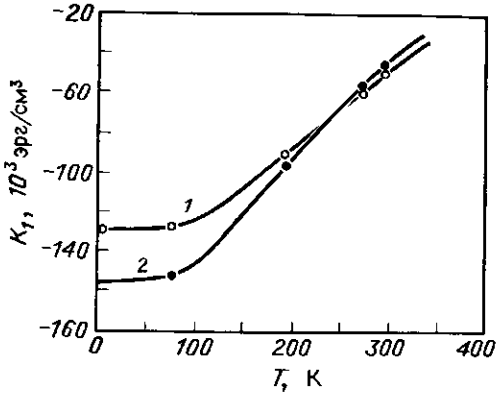
Однако форма второго члена в (4.39) такова, что в большинстве случаев член с a превалирует и практически один определяет кристаллическую анизотропию. Путем анализа экспериментальных данных о температурной зависимости анизотропии можно сравнительно просто определить значение параметра a. Однако для этого необходимо знать температурный ход эффективного поля в месте расположения иона или значения констант молекулярного поля. У ионов с низкими значениями спина ($S \leqslant {}^3/_2$), согласно одноионной модели, вклад в анизотропию наряду с возможными вкладами псевдодипольных или псевдоквадрупольных взаимодействий может вносить лишь член D^2/kT. Следовательно, первый член в (4.39) может давать отличный от нуля вклад в анизотропию лишь для ионов с d^1-, d^5- и d^3-конфигурацией. Экспериментально обнаружено, что наибольший вклад такого рода вносят ионы $Fe^{3+}(S = {}^5/_2)$ [2]).

Роль ионов Fe^{3+} в возникновении кристаллической анизотропии ферритов лучше всего продемонстрировать на примере ферритов $MgFe_2O_4$ и $Li_{1/2}Fe_{5/2}O_4$, не содержащих, кроме ионов Fe^{3+}, других магнитных ионов. При этом оказывается, что вклад ионов Fe^{3+}, находящихся в тетраэдрических позициях, который также

[1]) Можно показать, что $r(y) \equiv 0$ и при $T \neq 0$, если $S \leqslant {}^3/_2$; подобным образом можно показать, что и следующий член четвертой степени в (4.38), FS_ζ^4 при спине $S \leqslant {}^3/_2$ не дает вклада в анизотропию [66].

[2]) Ион Mn^{2+} тоже обладает спином $S = {}^5/_2$, но параметр a в этом случае значительно меньше, очевидно вследствие меньшего электрического заряда и большей величины ионного радиуса.

определяется константой a для кубического поля с тетраэдрической симметрией, хотя и имеет тот же порядок, но все же несколько меньше по величине, чем вклад ионов Fe^{3+}, расположенных в позициях B. Следовательно, главный вклад в анизотропию, по-видимому, дают ионы Fe^{3+}, обладающие октаэдрической координацией. На фиг. 4.16 точками изображена экспериментальная тем-



Фиг. 4.16. Температурная зависимость константы анизотропии K_1 магниевого феррита, содержащего 6 мол.% магнетита. (По Фолену и Радо [78].)

Кривая *1* соответствует очень медленно охлажденному образцу с высокой степенью обращенности и малой намагниченностью насыщения; кривая *2* соответствует состоянию с меньшей степенью обращенности и более высокой намагниченностью насыщения M_S.

Таблица 4.5

ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТЫ РАСЩЕПЛЕНИЯ a В КУБИЧЕСКОМ ПОЛЕ УРОВНЕЙ ИОНА Fe^{3+}, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ (A) И ОКТАЭДРИЧЕСКИХ (B) ПОЗИЦИЯХ В РАЗЛИЧНЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЯХ

Значения получены из экспериментальных данных о магнитной кристаллической анизотропии.

Феррит	$Mg_{0,94}Fe_{2,06}O_4$	$CuFe_2O_4$ (кубическая структура)	$MnFe_2O_4$	$Mn_xFe_{3-x}O_4$ $1 \leqslant x \leqslant 1,8$
a^A, см$^{-1}$	$-0,92\cdot10^{-2}$ $-1,35\cdot10^{-2}$	$(+0,5\cdot10^2)$	$+0,5\cdot10^{-2}$	—
a^B, см$^{-1}$	$+2,3\cdot10^{-2}$ $+2,5\cdot10^{-2}$	$+2,8\cdot10^{-2}$	$1,37\cdot10^{-2}$	$+1,1\cdot10^{-2}$
Литература	[78]	[80]	[72]	[76, 77]

пературная зависимость K_1 для магниевого феррита вместе с теоретическими кривыми, рассчитанными по формуле

$$K_1 = N_A a_A r(y_A) + N_B a_B r(y_B),$$

которая получается из (4.39), если пренебречь членом D^2/kT; здесь N_A, N_B — количество ионов Fe^{3+} соответственно в позициях A и B, а константы a_A, a_B подобраны таким образом, чтобы теоретическая кривая по возможности лучше согласовывалась с экспериментальной кривой. Для кривой *1* эти величины составляют $a_A = -0,92\cdot10^{-2}$, $a_B = -2,32\cdot10^{-2}$ см$^{-1}$. В табл. 4.5 приведены результаты, полученные путем аналогичного анализа для различных ферритов [1]). Следует отметить, что найденные значения констант a_A, a_B согласуются с результатами, полученными методом парамагнитного резонанса ионов Fe^{3+} в шпинели $Li_{1/2}Al_{5/2}O_4$ [81], которая изоморфна литиевому ферриту.

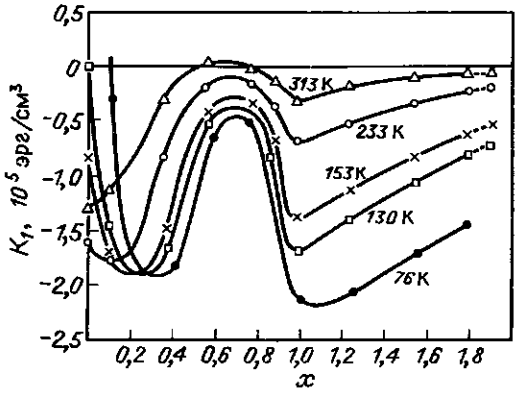
Если основным состоянием d^6-иона (Fe^{2+}) является орбитальный синглет (см. стр. 50), то главную роль, по-видимому, играет расщепление уровней в аксиальном поле, так что доминирующим членом в гамильтониане должен быть член с D^2/kT. Это объясняется тем, что основное состояние иона, который в кубическом поле сохраняет трехкратное орбитальное вырождение, расщепляется на синглет и дублет лишь под влиянием тригонального поля. Расстояние Δ_t между этими низшими уровнями имеет самое большее величину порядка 10^{-3} см$^{-1}$, т. е. на порядок меньше, чем при расщеплении в кубическом поле (см. фиг. 4.20), откуда следует, что параметр $D \approx \lambda^2/\Delta_t$ может достигать сравнительно высоких значений ($D \approx 10$ см$^{-1}$). Таким путем Слончевский [83] объяснил возникновение положительной анизотропии в определенных областях составов системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (фиг. 4.17), которое согласуется с тем, что для тригонального поля в направлении [111] $\gamma = 4/9 > 0$ [2]). Однако иногда расщепление Δ_t столь мало, что используемая схема расщепления уровней становится уже непригодной, поскольку обменное, а иногда и спин-орбитальное взаимодействие могут оказаться сильнее возмущения, вызванного триго-

[1]) У никелевого феррита вследствие незначительной величины спина ($S=1$) ионы Ni, расположенные в позициях B, дают пренебрежимо малый вклад в константу анизотропии, поэтому, очевидно, анизотропию можно приписать также ионам Fe^{3+}. Бальтцер [82] пытался приписать основную роль в создании отрицательной анизотропии никелевого феррита незначительному количеству ионов Ni^{2+} в тетраэдрических позициях, однако более новые результаты не подтвердили его предположения (см. стр. 58).

[2]) Если предположить, что по крайней мере часть ионов Fe^{2+} обладает вырожденным основным состоянием, то эту анизотропию можно объяснить и иначе (см. ниже).

нальным полем. Это усложняет задачу нахождения энергетического спектра иона Fe^{2+} (см., например, [85, 86]).

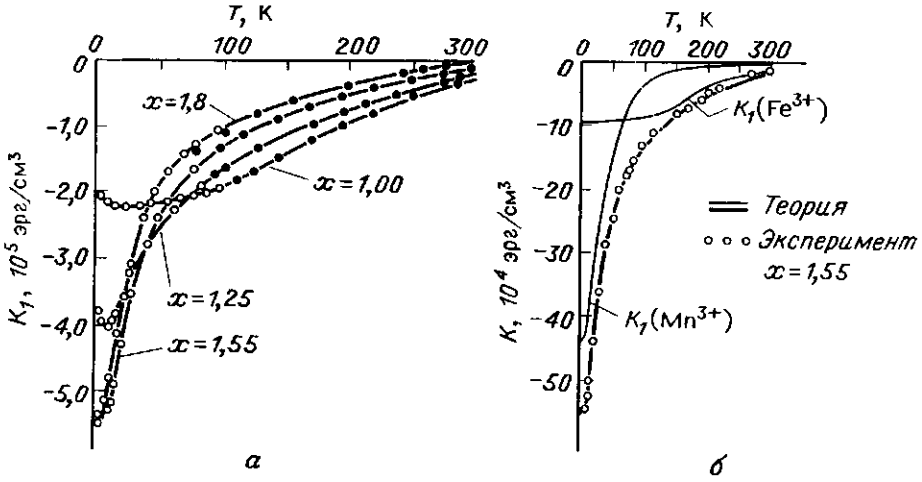
Член с D^2/kT может играть фактически ведущую роль и для ионов с d^4-конфигурацией (Mn^{3+}) [75—77], у которых в октаэдрической координации происходит снятие вырождения за счет эффекта ЯТ, причем результирующее тетрагональное искажение в направлении [001] уменьшается. Если концентрация ионов Mn^{3+} недостаточна для того, чтобы макроскопическая симметрия превратилась в тетрагональную, то внешне кристалл остается



Фиг. 4.17. Изотермы константы анизотропии K_1 для системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$. (По Пенойеру и Шеферу [84].)

кубическим и деформация обладает скорее локальным характером со статистически равномерным распределением тетрагональных осей во всех трех равнозначных направлениях [100], [010], [001]. При этом речь идет в полном смысле слова о локальных искажениях, т. е. об изолированных и независимых друг от друга (статических или квазистатических) искажениях; при более высоких концентрациях Mn^{3+} в кристалле могут возникнуть большие области с общим направлением тетрагональной оси. В обоих случаях суммарная макроскопическая анизотропия остается кубической, причем, поскольку $\gamma < 0$, член D^2/kT вносит отрицательный вклад в константу K_1. Высокие отрицательные значения K_1 при низких температурах, которыми, согласно измерениям Пальмера [87] (фиг. 4.18, *а*), обладают вещества системы $MnFe_{3-x}O_4$ при $1 < x < 1{,}8$, удается удовлетворительно объяснить указанным выше путем, а именно связать с вкладом члена D^2/kT в гамильтониане ионов Mn^{3+}. При этом результирующая анизотропия рассматривается как сумма значений одноионной анизотропии ионов Mn^{3+} и Fe^{3+}, расположенных в октаэдрических позициях; для ионов Fe^{3+} принимается во внимание лишь член с коэффициентом a,

для ионов Mn^{3+} — лишь член с D (фиг. 4.18, *а*). Влияние члена с коэффициентом D для ионов Mn^{3+} возрастает из-за более слабого обменного взаимодействия и, следовательно, относительно более слабого поля обменного взаимодействия, действующего на эти ионы [$H_{эфф}$ стоит в знаменателе выражения (4.41) для энергии анизотропии при $T = 0$K]. Константа $|D|$, определенная из



Фиг. 4.18. Температурная зависимость константы анизотропии K_1 для системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $1 \leqslant x \leqslant 1{,}8$:

а — экспериментальные кривые Пальмера [87], *б* — сравнение с теорией для $x = 1{,}55$ [76, 77].

экспериментальных кривых, в пределах 2—3 см$^{-1}$ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для изоэлектронного иона Cr^{2+} [88] и со значениями, полученными путем оценки на основе расчета кристаллического поля с помощью модели точечных зарядов [75].

Локальные искажения могут стабилизироваться внутренними напряжениями, связанными с наличием в решетке различных нарушений (вакансий, посторонних ионов с другими радиусами и т. д.) (см. § 2.4). У нестабилизированных ионов Mn^{3+}, которые обнаруживают «чисто» динамический эффект Яна — Теллера, одноионная анизотропия характеризуется совершенно иной температурной зависимостью и при $T \to 0$K достигает высоких положительных значений [89]. Мы предполагаем, что низкотемпературные минимумы на экспериментальных кривых $K_1(T)$ (см. фиг. 4.18, *а*) могут быть вызваны вкладом в анизотропию незначительного числа таких нестабилизированных ионов Mn^{3+}, обнаруживающих динамический эффект Яна — Теллера. Подтверждением правильности такого объяснения может, по-видимому, служить тот факт, что при большем содержании Mn^{3+} минимум исчезает.

Следует заметить, что аксиальный член D в гамильтониане обусловливает в некубических кристаллах одноосную анизотропию. Так, например, у гаусманита Mn_3O_4, который обладает тетрагонально искаженной решеткой шпинели, при учете спиновой неколлинеарности величина D составляет -2.8 см$^{-1}$, что приводит к одноосной анизотропии типа $(K_1\alpha_3^2)$ с $K_1 = 1{,}9 \cdot 10^7$ эрг/см^3 [75—77]; последнее значение очень хорошо согласуется с экспериментальными данными Двайта и Менюка [90] [1]).

Ионы с орбитально вырожденным состоянием (Co^{2+}, Fe^{2+}). Известно, что во многих ферритах даже относительно малая примесь кобальта вызывает существенное изменение анизотропии, которое проявляется в виде положительного вклада в константу K_1. Как впервые заметил Слончевский [91], сильное влияние иона Co^{2+} на анизотропию связано с орбитальным вырождением его основного уровня в тригональном поле в октаэдрических позициях решетки шпинели. Тригональное поле расщепляет орбитальный триплет ионов Co^{2+} (d^7), Fe^{2+} (d^6), а также ионов с конфигурациями d^2 и d^1 на синглет и дублет, причем от знака тригонального поля зависит, какой из двух уровней обладает более низкой энергией. Точнее говоря, это зависит от того, максимален или минимален потенциал $\mathscr{V}_t$ тригональной компоненты кристаллического поля вдоль тригональной оси. Если представить $\mathscr{V}_t$ в виде

$$\mathscr{V}_t = -\frac{Ce^2(xy+yz+xz)}{a^3}, \qquad (4.42)$$

то нетрудно заметить, что определяющую роль играет знак константы C. Тригональное поле создается, с одной стороны, а) положительными зарядами соседних катионов, вносящих положительный вклад в C, с другой стороны — анионами кислорода, а именно б) их смещением, которое характеризуется кислородным параметром $u \neq 3/8$ и в) их электрической поляризацией. В обычном случае, когда $u > 3/8$, эффекты «б» и «в» вносят отрицательный вклад в постоянную C, который тем больше, чем больше величина u. Для иллюстрации в табл. 4.6 приведены значения названных вкладов для нормальной и обращенной шпинели, которые были оценены Смитом и др. [92]. Мы видим, что у нормальных шпинелей весьма вероятны отрицательные значения C, в то время как у обращенных шпинелей можно ожидать положительных значений. Заметим, что константа C безусловно должна быть положительной, если основным состоянием иона Co^{2+} в тригональном поле является дублет; для иона Fe^{2+} имеет место обратная картина.

Рассмотрим теперь случай, когда основным состоянием в тригональном поле является дублет. Для большей наглядности будем

[1]) Одноосная анизотропия, вообще говоря, может возникать и в существенно кубических кристаллах в виде наведенной анизотропии (см. § 4.4).

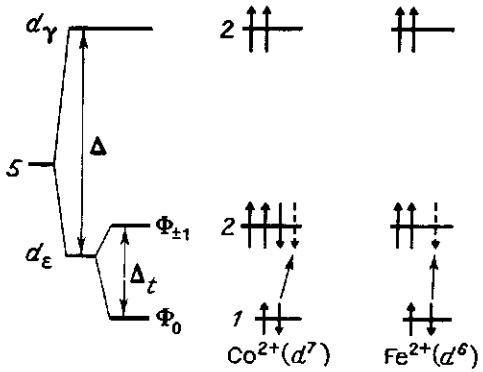
Таблица 4.6

ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ВКЛАДОВ В КОЭФФИЦИЕНТ C ПОТЕНЦИАЛА ТРИГОНАЛЬНОГО ПОЛЯ В ПОЗИЦИИ В РЕШЕТКИ ШПИНЕЛИ*)

	Нормальная шпинель ($u = 0{,}385$)	Обращенная шпинель ($u = 0{,}379$)
а) Ионы металла	38	28
б) Параметр u	—20	—8
в) Поляризация ионов кислорода	—58	—5

*) По Смиту и др. [92]

исходить из схемы расщепления уровня кристаллическим полем в одноэлектронном приближении (см. § 2.2). Уровень d_ε, располагающийся в октаэдрическом поле ниже уровня d_γ, расщепляется в тригональном поле на два уровня, синглет Φ_0 и дублет $\Phi_{\pm 1}$.



Фиг. 4.19. Схема энергетических уровней ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в тригональном кристаллическом поле в одноэлектронном приближении. (По Слончевскому [83].)

Стрелкой указан переход в первое возбужденное состояние. При указанной последовательности уровней основным состоянием Co^{2+} является орбитальный дублет, а Fe^{2+} — орбитальный синглет; при обратной последовательности (изменение знака тригонального поля) состояния обоих ионов взаимно меняются.

Как видно из фиг. 4.19, ион Co^{2+} ($3d^7$) обладает вырожденным основным состоянием [1]), если уровню Φ_0 соответствует более низкая энергия, чем уровню $\Phi_{\pm 1}$. В этом случае не хватает одного электрона для полного заполнения орбит $\Phi_{\pm 1}$, причем «электронная дырка», т. е. недостающий электрон, может находиться

[1]) Предполагается, что первое правило Хунда выполняется (см. т. 1, стр. 53).

в любом из двух состояний Φ_{+1} и Φ_{-1}. В общем случае основным дублетным состоянием обладают те ионы, у которых уровни $\Phi_{\pm 1}$ содержат нечетное число электронов.

Волновые функции электронов в Φ_m-состояниях ($m = 0, \pm 1$) должны быть линейными комбинациями октаэдрических функций xy/r^2, yz/r^2 и xz/r^2, соответствующих d_ε-орбитам. При ориентации тригональной оси в направлении [111] они могут быть записаны в виде [83]

$$\Phi_m = \frac{3^{-1/2}(\omega^{*m} yz + \omega^m zx + xy)}{r^2}, \tag{4.43}$$

$$m = 0, \ \pm 1, \quad \omega = e^{2\pi j/3}, \quad \omega^* = e^{-2\pi j/3}, \quad j = \sqrt{-1},$$

откуда следует, что для состояния Φ_0 электронная плотность имеет максимум вдоль тригональной оси, в то время как для состояний $\Phi_{\pm 1}$ максимум приходится на другое направление. Поэтому состояние Φ_0 обладает более низкой энергией, чем $\Phi_{\pm 1}$, если потенциал $\mathscr{V}_t$ имеет максимальную величину вдоль тригональной оси, т. е. если преобладает влияние положительных зарядов. В то же время концентрация заряда вдоль тригональной оси сопряжена с обращением в нуль компоненты момента количества движения в этом направлении, в то время как в состояниях $\Phi_{\pm 1}$ она отлична от нуля. Здесь мы имеем такую же ситуацию, как в случае p-электрона ($l = 1$), состояние которого в свободном атоме трехкратно вырождено (как уровень d_ε в кубическом поле) и компоненты орбитального момента количества движения которого в заданном направлении равны $m = 0, \pm 1$ в $\hbar$-единицах. Поэтому состояние Φ_m можно рассматривать как эффективное p-состояние, причем индекс $m = 0, \pm 1$ определяет компоненту момента количества движения в направлении тригональной оси.

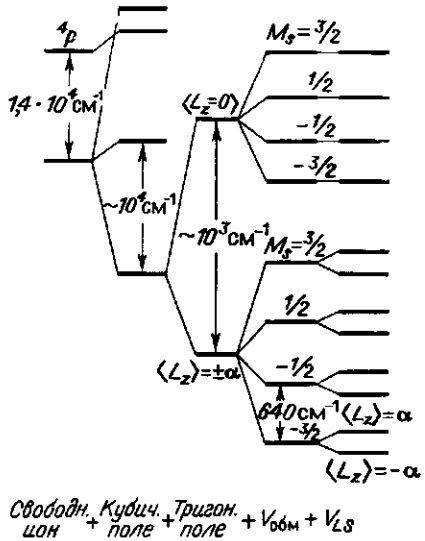
Вырождение основного состояния приводит к отличному от нуля орбитальному моменту, поскольку при вырождении сохраняется степень свободы для орбитального движения. Поскольку орбитальный момент наполовину заполненной d-оболочки (т. е. d^5-конфигурации) равен нулю, в общий орбитальный момент может вносить вклад лишь следующий электрон на уровне $\Phi_{\pm 1}$ со спином, ориентированным противоположно результирующему спину иона [1]). Как уже упоминалось, состояние таких электронов аналогично p-состоянию с $m = \pm 1$. Поэтому можно ожидать, что проекция орбитального момента на направление тригональной оси должна быть равна $\pm\hbar$. В действительности, если принять во внимание и влияние возбужденных состояний [83], имеем

$$\langle L_t \rangle = \pm \alpha\hbar, \quad 1 < \alpha < \frac{3}{2}, \tag{4.44}$$

[1]) Согласно сказанному выше, для электрона в состоянии Φ_0 компонента момента количества движения равна нулю.

т. е. дело обстоит так, как будто бы p-состоянию приписан эффективный фактор Ланде, равный $-\alpha$.

Само по себе взаимодействие иона с кристаллическим полем никак не влияет на спины электронов. Вследствие этого каждое орбитальное состояние обладает еще $(2S + 1)$-кратным вырождением, обусловленным пространственным квантованием спина. Это вырождение снимается взаимодействием, из-за которого энергия зависит от ориентации спина по отношению к направлению



Фиг. 4.20. Расщепление основного терма ^4F иона Co^{2+}. (По Слончевскому [91].)

эффективного поля обменного взаимодействия в месте расположения иона. Наконец, при незамороженном орбитальном моменте, как это имеет место в нашем случае, спин-орбитальное взаимодействие $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ снимает первоначальное двукратное орбитальное вырождение основного состояния. Схема расщепления энергетических уровней иона Co^{2+} при дублетном основном состоянии изображена на фиг. 4.20.

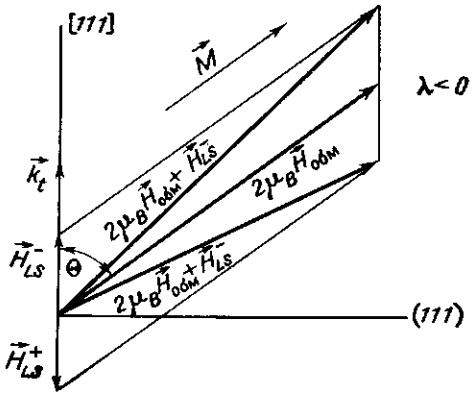
При расчете энергетического спектра будем исходить из первоначального одноионного гамильтониана (1.32) и последовательно применим теорию возмущений. Сначала определим основное состояние иона в кубическом и тригональном полях, которое, согласно предположению, является двукратно орбитально вырожденным, а затем рассмотрим возмущение, зависящее от спина иона

$$\mathscr{H}_s = \mathscr{V}_{\text{обм}} + \mathscr{V}_{LS} = 2\mu_B \mathbf{H}_{\text{обм}} \cdot \mathbf{S} + \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \tag{4.45}$$

Из выражения (4.45) видно, что в первом приближении спин-орбитальное взаимодействие, так же как и обменное взаимодействие, может быть аппроксимировано некоторым эффективным полем, которое в силу (4.44) может принимать два значения

$$\mathbf{H}_{LS} = \pm\,\alpha\lambda\mathbf{k}_t \text{ (в единицах } \hbar); \qquad (4.46)$$

здесь $\mathbf{k}_t$ — единичный вектор в направлении тригональной оси [111]. Для ионов, у которых число d-электронов больше пяти (Co^{2+}, Fe^{2+}), константа спин-орбитальной связи λ отрицательна.



Фиг. 4.21. К определению эффективного поля $\mathbf{H}_{LS}$. (По Тачики [93].)

Компонента спина M_S в направлении, задаваемом векторной суммой полей $\mathbf{H}_{обм}$ и $\mathbf{H}_{LS}$ (фиг. 4.21), определяет суммарную энергию возмущения $\mathcal{H}_s$. Если обозначить эту энергию через ε, имеем

$$\varepsilon = |2\mu_B\mathbf{H}_{обм} \pm \alpha\lambda\mathbf{k}_t|\,M_S,$$
$$M_S = -S,\quad -S+1,\ \ldots,\ S, \qquad (4.47)$$

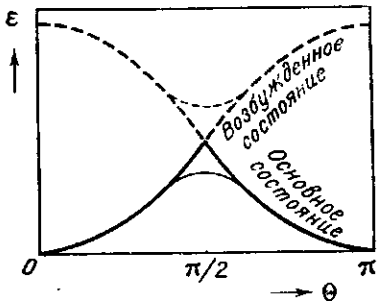
так что при каждом допустимом значении M_S существуют два уровня, в соответствии с двумя возможными ориентациями орбитального момента.

При данном значении M_S энергия ε, очевидно, зависит от ориентации поля $\mathbf{H}_{обм}$ относительно тригональной оси. Поскольку обычно поле $\mathbf{H}_{обм}$ совпадает по направлению с намагниченностью, угловая зависимость энергии ε определяет магнитную анизотропию иона. На фиг. 4.22 представлена зависимость ε от угла Θ между $\mathbf{H}_{обм}$ и $\mathbf{H}_{LS}$ (т. е. между $\mathbf{H}_{обм}$ и тригональной осью) для обеих компонент дублета $M_S = \text{const}$. Если, в частности, $\Theta = \pi/2$, то энергия обоих уровней $\langle L_t\rangle = \pm\alpha$ одинакова, поэтому вырождение сохраняется и будет снято лишь в более высоких

приближениях или за счет нарушения тригональной симметрии кристаллического поля [93].

Выражение для энергии (4.47) определяет расстояние между нижними уровнями энергетического спектра катиона [1]). Зная этот спектр, можно обычными статистическими методами рассчитать приходящуюся на один ион свободную энергию $\mathcal{F}$ и, используя выражение (4.5) для кубической анизотропии, определить (см. табл. 4.1) однононный вклад в константу анизотропии K_1 или K_2. В результате получаем следующие выражения [91]:

$$K_1^{ион} = 4\,(\mathcal{F}_{110} - \mathcal{F}_{100}),$$
$$K_2^{ион} = 9\,(3\mathcal{F}_{111} - 4\,\mathcal{F}_{110} + \mathcal{F}_{100}), \qquad (4.48)$$



Фиг. 4.22. Анизотропия низшего дублета $\varepsilon\,(M_S = -S)$ иона Co^{2+} в тригональном поле. (По Слончевскому [83].)

здесь индексы указывают направления вектора намагниченности $\mathbf{M}$, для которых рассчитывалась свободная энергия $\mathcal{F}$. При этом снова следует учитывать, что структура шпинели в общем случае обладает четырьмя неравноценными осями третьего порядка, соответствующими пространственным диагоналям элементарного куба; следовательно, при заданном направлении намагниченности (и соответственно поля $\mathbf{H}_{обм}$) угол Θ для ионов с различным направлением локальной тригональной оси в общем случае будет иметь разную величину. Отсюда следует, что свободную энергию $\mathcal{F}$ можно записать в виде

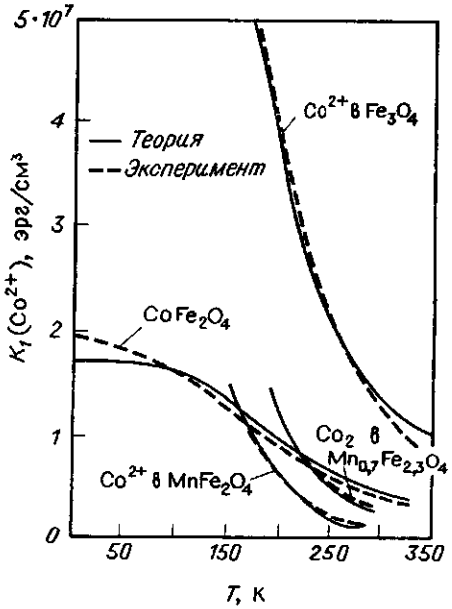
$$\mathcal{F} = -\frac{kT}{N}\sum_{i=1}^{4} N_i \ln z_i, \qquad (4.49)$$

$$\sum_{i=1}^{4} N_i = N,\quad z_i = \sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j(\Theta_i)}{kT}\right],$$

где индекс i ($i = 1, \ldots, 4$) означает соответствующую локальную ось третьего порядка, а j относится к отдельным энергетическим уровням, описываемым выражением (4.47). Если катионы равномерно распределены по четырем типам позиций B ($N_i = N/4$),

[1]) Энергия уровней, возникающих при расщеплении орбитального синглета за счет обменного взаимодействия, в этом приближении изотропна и описывается выражением $\varepsilon' = \Delta_t + 2M_s\,\mu_B\,H'_{обм}$, где $H'_{обм}$ — поле обменного взаимодействия в синглетном состоянии, в общем случае не обязательно совпадающее с $H_{обм}$.

то суммарная анизотропия будет кубической, а константы K_1 и K_2 будут функциями двух параметров: $\alpha\lambda$ и $\mu_B H_{обм}$. Расчет показывает, что в случае ионов Co^{2+} и Fe^{2+}, у которых $\lambda < 0$, константа K_1 положительна, а K_2 отрицательна [1]). Что же касается параметров $\alpha\lambda$ и $\mu_B H_{обм}$, то лучше всего рассматривать их как эмпирические константы и подбирать таким образом,



Фиг. 4.23. Экспериментальные и теоретические кривые температурной зависимости анизотропии некоторых ферритов, содержащих кобальт. (По Слончевскому [83].)

чтобы теоретическая кривая температурной зависимости констант анизотропии по возможности хорошо согласовывалась с экспериментом.

Рассматривая поле обменного взаимодействия, иногда достаточно положить $\mu_B H_{обм} \approx \infty$, чтобы отразить то обстоятельство, что обменное взаимодействие значительно сильнее спин-орбитальной связи. На фиг. 4.23 в качестве примеров представлены подогнанные указанным выше образом кривые для различных ферритов, содержащих небольшие концентрации кобальта. Для параметра $\alpha\lambda$ отсюда получается значение -132 см$^{-1}$, которое находится в относительно хорошем согласии с табличным значением для свободного иона Co^{2+} $\lambda = -176$ см$^{-1}$.

[1]) То обстоятельство, что $K_1 > 0$, на первый взгляд может показаться неожиданным, так как в соответствии с (4.43) энергия может иметь наименьшую величину при $\Theta = 0$ или $\Theta = \pi$, т. е. при ориентации намагниченности **M** в направлении [111]. Однако, поскольку указанное условие может выполняться только для одной из четырех B_i-подрешеток, при усреднении по этим подрешеткам при кубической анизотропии получается значение $K_1 > 0$, т. е. направление легкого намагничивания параллельно [100].

Теория магнитокристаллической анизотропии, основные идеи которой мы здесь изложили, была первоначально разработана Слончевским для магнетита с добавкой кобальта, а также для других частично замещенных кобальтом ферритов [91] [1]). Однако она может быть применена без изменений и к объяснению анизотропии, вызванной ионами Fe^{2+}, если основным состоянием этих ионов является дублет (см. фиг. 4.19). Такое положение, по-видимому, имеет место, например, в феррите-гранате иттрия с примесью кремния [160]. У обращенных шпинелей кислородный параметр сравнительно невелик, поэтому можно ожидать, что в этом случае в дублетном основном состоянии находятся лишь ионы Co^{2+}. В пользу такого соображения говорит удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных кривых для частично замещенного кобальтом магнетита. Наоборот, у нормальных шпинелей, как показали Смит и др. [92], вероятно, в силу сравнительно большой величины кислородного параметра в аналогичном случае преобладает влияние отрицательных зарядов анионов и в дублетном состоянии может находиться ион Fe^{2+}. Наконец, в смешанной шпинели, например $MnFe_2O_4$, тригональное поле меняется от точки к точке, причем иногда может измениться и его знак или появиться поле более низкой симметрии [2]). Сказанное, согласно Смиту, позволяет объяснить, почему в одном и том же кристалле как ионы Co^{2+}, так и ионы Fe^{2+} могут находиться в дублетном состоянии и давать положительный вклад в анизотропию систем $Mn_xFe_{3-x}O_4$, $x < 1$ и $MnTi_xFe_{2-x}O_4$ [15] (см. фиг. 4.17) [3]). Уменьшение положительного вклада Fe^{2+} в анизотропию при $x \to 1$ в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ можно объяснить возрастанием степени обращенности шпинельной структуры. Другое объяснение аномального хода анизотропии в этой системе было предложено Слончевским [83].

[1]) Более точный квантовомеханический расчет анизотропии иона Co^{2+} в шпинели содержится в работах Бальтцера [82].

[2]) Можно предположить, что в Fe_3O_4 кристаллическое поле относительно однородно, так как электронные перескоки $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$, частота которых, по крайней мере при высоких температурах, весьма высока, могут сгладить различие между двух- и трехвалентными ионами железа.

[3]) Из сказанного следует также, что весьма малую анизотропию иона Co^{2+} в $MnFe_2O_4$ по сравнению с Fe_3O_4 нельзя связывать лишь с меньшим значением $\mu_B H_{обм}$, а следует относить также и за счет уменьшения числа ионов Co^{2+} в дублетном основном состоянии вследствие флуктуаций кристаллического поля.

При бо́льших концентрациях Co^{2+} в системе $Co_xFe_{3-x}O_4$ линейная зависимость константы анизотропии от x нарушается. Чтобы объяснить такое поведение, Тачики обобщил модель Слончевского путем учета кристаллических полей более низкой симметрии, связанных с разупорядоченным состоянием кристаллической решетки, и применил ее к кобальтовому ферриту $CoFe_2O_4$ [93]. Как можно видеть из фиг. 4.23, нарушение тригональной симметрии кристаллического поля обычно приводит к уменьшению анизотропии.

Модель Слончевского с успехом применялась также к другим Co^{2+}-содержащим ферримагнитным окислам, в особенности к гексагональным соединениям со структурами, обсуждавшимися в § 2.1 [60, 94, 95].

Если рассматривать, кроме октаэдрических ионов, ионы и с другой координацией, в частности с тетраэдрической, то можно констатировать, что здесь вырожденным основным состоянием может обладать большее число ионов (см. табл. 2.10). В шпинелях кристаллическое поле в тетраэдрических позициях является кубическим и не содержит тригональной компоненты, но расщепление уровней может произойти вследствие тетрагонального искажения Яна — Теллера.

Согласно расчетам Бальтцера [82], d^2-, d^3-, d^7-, d^8-ионы с тетраэдрической координацией действительно могли бы давать большой вклад в анизотропию. Так, например, ион Ni^{2+} в тетраэдрической координации, если предположить наличие локального статического ян-теллеровского искажения его окружения, мог бы давать в константу K_1 вклад, равный примерно -10^2 см$^{-1}$, так что наличие менее 0,1% Ni^{2+} в тетраэдрических позициях феррита $NiFe_2O_4$ было бы достаточно для объяснения полной анизотропии этого вещества. В противоречии с этой гипотезой находятся более новые экспериментальные работы [96—99], согласно которым вклад в анизотропию тетраэдрически координированных ионов Ni^{2+} в никелевом феррите и в некоторых гранатах положителен и имеет величину порядка 20 см$^{-1}$ на ион [1]). Новак [100] в своем обстоятельном теоретическом анализе показал, что эту положительную анизотропию можно приписать вкладу спин-орбитального взаимодействия второго порядка, видоизмененного за счет эффекта Яна — Теллера.

Вклад редкоземельных ионов в анизотропию гранатов

Однопонная модель, которая подробно обсуждалась ранее в связи с вопросом о возникновении магнитной кристаллической анизотропии ферритов со структурой шпинели, может быть применена также и к наиболее известному ферримагнитному гранату

[1]) Исследования феррита никеля с помощью дифракции нейтронов [168*] и эффекта Мёссбауэра [169*] свидетельствуют об отсутствии Ni^{2+} в кристаллографических позициях 4*f*. — *Прим. ред.*

$Y_3Fe_5O_{12}$. В этом гранате магнитными ионами являются только ионы Fe^{3+}, которые встречаются здесь в октаэдрической (16 *a*) и тетраэдрической (24 *d*) координации. Как и в случае других ферритов, расщепление термов этих ионов в указанных позициях под действием кристаллического поля можно считать основным источником анизотропии. Параметры расщепления уровней Fe^{3+} в структуре граната были экспериментально определены Гешвиндом [101] по спектру парамагнитного резонанса граната $Y_3Ga_5O_{12}$, содержащего ионы Fe^{3+} в малой концентрации. Найденные значения параметров расщепления были затем использованы для расчета константы анизотропии K_1 феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ с помощью однопонной модели. Полученное значение $K_1 = -0{,}37$ см$^{-1}$ (на элементарную ячейку) не совсем совпадает со значением $K_1 = -0{,}24$ см$^{-1}$, которое дают непосредственные измерения анизотропии $Y_3Fe_5O_{12}$, однако довольно близко к нему. Причины расхождения впервые обсуждались в работе [102]. Недавно было указано, что константа *a* спинового гамильтониана для Fe^{3+} в диамагнитных гранатах сравнительно сильно зависит от сорта диамагнитных катионов (например, Ga^{3+}, Al^{3+} и т. д.) [103—105]. В самом деле, Риман и Кушида [106] с помощью интерполяции полученного для различных гранатов параметра кристаллического поля на случай феррита-граната иттрия смогли достичь хорошего согласия теоретического значения ($K_1 = -0{,}245$ см$^{-1}$) с экспериментальным. Однако сохраняются некоторые несоответствия температурной зависимости константы K_1 [107—110].

Если иттрий в $Y_3Fe_5O_{12}$ частично или полностью заменить каким-нибудь элементом из группы редких земель, то анизотропия ионов Fe^{3+} существенно не изменится, но к ней добавится вклад редкоземельного иона. Как уже упоминалось (см. § 1.3), 4*f*-электроны редких земель представляют собой внутренние электроны и в сильной степени экранируются от влияния окружающих атомов в кристалле внешними 5*s*- и 5*p*-электронами. Вследствие этого порядок величины взаимодействий, вносящих вклад в создание анизотропии, должен быть иным, чем у ионов группы железа. Взаимодействие с кристаллическим полем, которое доминировало у ионов группы железа, а также обменное взаимодействие существенно ослабляются, так что обычно самым сильным взаимодействием становится $L - S$-связь. Это видно из табл. 4.7, в которой приведены средние значения расщеплений основного состояния под влиянием спин-орбитальной связи, кристаллического поля и обменного взаимодействия; в большинстве случаев наименьшую величину имеет обменное взаимодействие редкоземельных ионов с ионами Fe^{3+}.

Поскольку здесь мы, очевидно, имеем дело со «слабым» кристаллическим полем (см. § 1.2, стр. 56 и § 2.2, стр. 145 и далее), кото-

Таблица 4.7

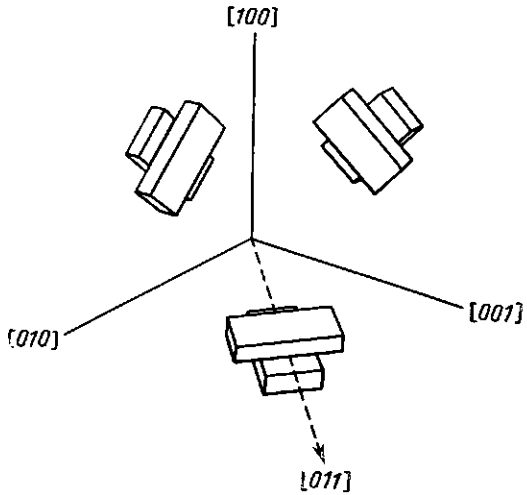
РАСЩЕПЛЕНИЕ УРОВНЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ГРАНАТАХ

Ион	Электронная конфигурация	Основное состояние свободного иона	Δ_{LS}, см$^{-1}$	$\Delta_{к.п}$, см$^{-1}$	$\Delta_{обм}$, см$^{-1}$ *)
Sm^{3+}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	1200	245	—
Eu^{3+}	$4f^6$	$^7F_0$	1410	—	12,7; 11,9; 20,3
Gd^{3+}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	—	0	—
Tb^{3+}	$4f^8$	$^7F_6$	1770	130	—
Dy^{3+}	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	1860	115	—
Ho^{3+}	$4f^{10}$	$^5I_8$	2000	100	—
Er^{3+}	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	2350	90	18,2; 21,6
Tm^{3+}	$4f^{12}$	$^3H_6$	2660	80	—
Yb^{3+}	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	2940	70	23,4; 26,4
Литература			[111]	[112]	[113]

*) Приведенные значения были непосредственно определены из оптических измерений. Лишь в случае феррита-граната Eu использовался метод Мёссбауэра. Однако расщепления $\Delta_{обм}$ для других ионов, для которых до сих пор не были проведены подобные измерения, имеет такой же порядок величины. Это следует, например, из величины обменного поля [115]. Два значения $\Delta_{обм}$ соответствуют двум неэквивалентным типам додекаэдрических позиций, которые существуют в структуре граната, в случае когда намагниченность ориентирована параллельно направлению [111]. Для феррита-граната европия приведены все три основных значения для x, y, z.

рое не разрушает спин-орбитальную связь, в основном сохраняется исходная мультиплетная структура, определяемая квантовыми числами L, S, J (см. т. 1, стр. 51). В этом случае кристаллическое поле, а также обменное взаимодействие представляют собой возмущения, которые влияют на отдельные мультиплетные уровни и, смотря по обстоятельствам, частично или полностью снимают их $(2J+1)$-кратное вырождение. Как правило, речь будет идти о мультиплете с наинизшей энергией, соответствующем основному состоянию свободного иона (см. табл. 4.7).

Рассмотрим теперь действие кристаллического поля на произвольный мультиплетный уровень с квантовым числом J. В структуре граната редкоземельные ионы находятся в додекаэдрических позициях ($24c$). Из анализа структуры вытекает, что кристаллическое поле в этих позициях имеет ромбическую симметрию, причем две оси лежат в направлениях, эквивалентных оси [110], а третья расположена в одном из направлений [100]. Из-за возможности выбора направлений (оси должны быть перпендикулярны друг другу) существует шесть неэквивалентных додекаэдрических позиций, которые отличаются друг от друга ориентацией локального ромбического поля (фиг. 4.24) [1]). Поскольку ромбическое поле обладает весьма низкой симметрией, оно приводит к расщеплению J-мультиплета на максимально допустимое число уровней. Если число $4f$-электронов четное, то все подуровни (число которых равно $2J+1$) являются одиночными; при нечетном числе электронов исходный мультиплет расщепляется на $J+{}^1/_2$ крамерсовских дублета (см. т. 1, стр. 146). Если рассматриваемый уровень представляет собой основное состояние иона, то снова можно говорить о двух различных случаях, в зависимости от того, вырождено основное состояние в кристаллическом поле или нет.



Фиг. 4.24. Локальная ромбическая симметрия додекаэдрических позиций решетки в гранате. (По Уолкеру [102].)

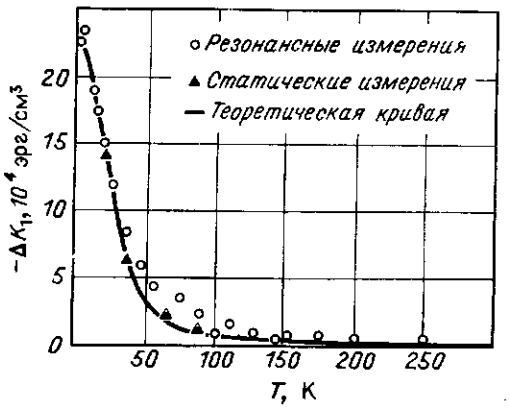
Ориентация осей шести неэквивалентных позиций изображена прямоугольными параллелепипедами, ребра которых параллельны этим осям. При некоторых специальных расположениях магнитного или обменного полей число неэквивалентных позиций уменьшается.

Особое место занимает ион Gd^{3+}, у которого $4f$-оболочка заполнена наполовину (конфигурация $4f^7$), так что он обладает основным состоянием $^8S_{7/2}$ со спином ${}^7/_2$. Это состояние в первом приближении остается нерасщепленным в любом кристаллическом поле; влияние кристаллического поля проявляется лишь в более высоком приближении за счет вклада возбужденных состояний. В этом случае с помощью соответствующего гамильтониана мы можем вычислить энергетический спектр и анизотропию таким же обра-

[1]) Речь идет о неэквивалентности того же рода, как и в структуре шпинели, где существует четыре сорта различных октаэдрических позиций с осью тригонального поля, параллельной одной из четырех пространственных диагоналей основного куба.

зом, как это делалось для Fe^{3+} [1]). На фиг. 4.25 представлена температурная зависимость вклада ΔK_1 ионов Gd^{3+} в магнитную кристаллографическую анизотропию граната $Gd_3Fe_5O_{12}$, который был получен путем вычитания анизотропии $Y_3Fe_5O_{12}$ из полной анизотропии $Gd_3Fe_5O_{12}$. Благодаря относительно слабому обменному взаимодействию между Fe^{3+} и Gd^3 можно ожидать, что вклад, соответствующий члену D^2/kT в (4.39), будет здесь заметным [107].

Перейдем к обсуждению анизотропии ионов с дублетным основным состоянием. Задача упрощается, если основной дублет можно рассматривать как изолированный, или, другими словами, если



Фиг. 4.25. Вклад ионов Gd^{3+} в анизотропию феррита-граната $Gd_3Fe_5O_{12}$. (По Пирсону [21].)

расщепление за счет кристаллического поля существенно превышает энергию обменного взаимодействия [116]. Это условие в дальнейшем мы будем считать выполненным; ему полностью удовлетворяет, например, ион Yb^{3+}, у которого основной дублет удален от ближайшего более высокого уровня на 550 см$^{-1}$ [117][2]).

Расщепление основного дублета достигается наложением магнитного поля; при этом можно воспользоваться аналогией с расщеплением состояния с $S = 1/2$ и приписать дублету «эффективный спин» $S' = 1/2$. Эффективный спин, подобно действительному спину, может иметь две ориентации относительно направления магнитного поля $\mathbf{H}$; однако, величина связанного с ним магнитного момента

[1]) Этот гамильтониан аналогичен (4.38), однако дополнительно содержит члены S_α^6 и члены, соответствующие ромбической симметрии (см. [70, 71]).

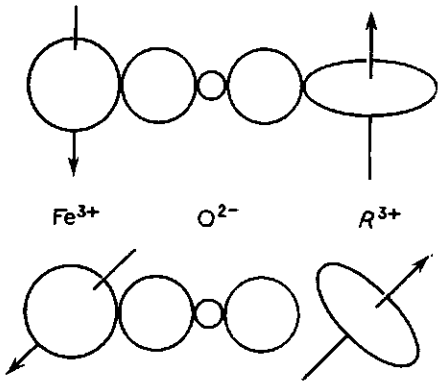
[2]) Следует, однако, обратить внимание на то, что не во всех случаях можно рассматривать основной дублет как изолированный; например, у иона Er^{3+} три дублета, соответствующие возбужденным состояниям иона, находятся от основного дублета на расстоянии, составляющем 100 см$^{-1}$ [113].

зависит от первоначальных квантовых чисел J, L и S. Для проекции магнитного момента на направление $\mathbf{H}$ можно формально записать соотношение

$$\mu = \frac{\mu_B g^{\text{эфф}} \mathbf{S}' \cdot \mathbf{H}}{|\mathbf{H}|}, \tag{4.50}$$

где $\mathbf{S}'$ — эффективный спин, а $g^{\text{эфф}} = \alpha g_J$ — эффективный g-фактор, который, вообще говоря, отличается от фактора Ланде g_J, определяемого формулой (1.39). В кристаллическом поле более низкой симметрии, чем кубическая, величина μ, вообще говоря, зависит от ориентации поля относительно кристаллографических осей, так что $g^{\text{эфф}}$ имеет тензорный характер.

Если среди соседей иона имеются магнитные ионы, то обменные взаимодействия могут снять вырождение дублета. Однако для возникновения анизотропии необходимо [если не учитывается вытекающая из (4.50) анизотропия магнитного момента], чтобы обменные взаимодействия были *анизотропными*, так как при спине $S' = 1/2$ одноионный вклад в анизотропию равен нулю. Отличная от нуля одноионная анизотропия могла бы возникнуть лишь в том случае, если бы рассматриваемый дублет не был изолированным, или же при большем вырождении и эффективном спине $S' > 1/2$ [см. (4.32)]. Для специфической ситуации, которую мы обнаруживаем в гранатах [1]), возникновение анизотропного обмена показано на фиг. 4.26. Если направление результирующей намагниченности подрешетки ионов Fe^{3+}, а, следовательно, и направление $\mathbf{H}_{\text{обм}}$ в месте расположения рассматриваемого иона изменяется, то на его спин действует определенный вращающий момент, который стремится ориентировать его в новом направлении, параллельном полю $\mathbf{H}_{\text{обм}}$. Поскольку незамороженный орбитальный момент



Фиг. 4.26. Возникновение анизотропного обменного взаимодействия в редкоземельных гранатах (схематически).

[1]) Поскольку обменные взаимодействия между редкоземельными ионами внутри подрешетки $\{c\}$ очень слабы, достаточно рассмотреть косвенные обменные взаимодействия $R^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ (R^{3+} — ион из группы редких земель).

связан сильным $L - S$-взаимодействием со спином, изменение ориентации спинового вектора сопровождается также изменением ориентации $\langle \mathbf{L} \rangle$ и соответственно изменением пространственного распределения электронной плотности $4f$-электронов. Вследствие изменения формы f-орбиты одновременно меняется ее перекрытие с орбитами соседних ионов, с помощью которых осуществляется обменное взаимодействие редкоземельного иона с ионами Fe^{3+}, что в результате приводит к изменению величины $\mathbf{H}_{обм}$. Таким образом, поле обменного взаимодействия зависит от направления намагниченности относительно локального кристаллического поля; то же самое, очевидно, относится и к величине расщепления дублета. Следует заметить, что такого рода деформация орбит f-электронов под влиянием поля обменного взаимодействия приводит к значительным изменениям упругой энергии в окрестности редкоземельных ионов. Магнитоупругое взаимодействие и связанная с ним магнитострикция так велики, что они тоже могут вносить значительный вклад в магнитокристаллическую энергию [118] (см. § 4.1, стр. 12 и далее, и § 4.3, стр. 82 и далее).

Величину расщепления дублета можно рассчитать с помощью спинового гамильтониана:

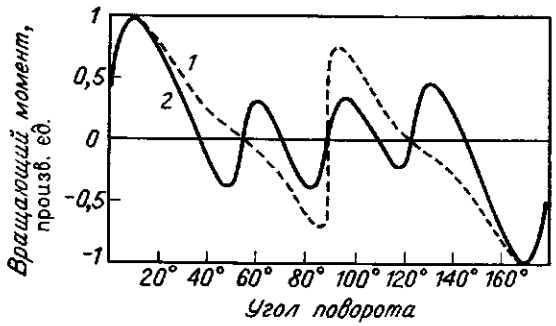
$$\mathscr{H}_s = \mu_B \left[\frac{(g_J - 1)}{g_J} \right] \mathbf{S}' \cdot \boldsymbol{g}^{эфф} \cdot \boldsymbol{G} \cdot \mathbf{H}'_{обм} + \mu_B \mathbf{S}' \cdot \boldsymbol{g}^{эфф} \cdot \mathbf{H}. \qquad (4.51)$$

Чтобы отразить анизотропию поля обменного взаимодействия, мы воспользовались здесь выражением (4.33) $\mathbf{H}_{обм} = \boldsymbol{G} \cdot \mathbf{H}'_{обм}$, где $\mathbf{H}'_{обм}$ — изотропное поле обменного взаимодействия, параллельное намагниченности подрешетки ионов Fe^{3+}. Множитель $(g_J - 1)/g_J$, понижающий величину $\boldsymbol{g}^{эфф}$, отражает тот факт, что поле обменного взаимодействия действует лишь на спин, а не на полный момент количества движения $\mathbf{J}$. Второй член в (4.51) отвечает взаимодействию с внешним магнитным полем [см. (4.50)], которое необходимо учитывать потому, что поле $\mathbf{H}_{обм}$ является сравнительно слабым. В общем случае тензор $\boldsymbol{G}$ обладает такой же симметрией, как и $\boldsymbol{g}^{эфф}$. Если приближенно считать его аксиально симметричным и положить $\Delta G = G_{\parallel} - G_{\perp}$, то при малом ΔG можно представить вклад в анизотропию в обычной форме (4.5) [119], где

$$K_1 = -\frac{N H'_{обм} G}{6} \left(\frac{\Delta G}{G} \right)^2 \approx -10^8 \left(\frac{\Delta G}{G} \right)^2 \text{ эрг/см}^3;$$

здесь N — число рассматриваемых ионов в 1 см^3, а для обменной энергии принято значение $E_{обм} \approx 50\,k \approx 7 \cdot 10^{-15}$ эрг. Очевидно,

что при малом значении отношения $\Delta G/G$, например при $\Delta G/G \approx 0{,}1$, для анизотропии получается величина порядка 10^6 эрг/см^3. Величина анизотропии возрастает с ростом $\Delta G/G$. Однако, если $G_{\parallel}$ и $G_{\perp}$ слишком сильно отличаются друг от друга, то энергию магнитной анизотропии нельзя уже представить в обычной форме (4.5) и зависимость свободной энергии от направления намагниченности будет более сложной. Такая аномальная угловая зависимость анизотропии характеризуется асимметричными кривыми



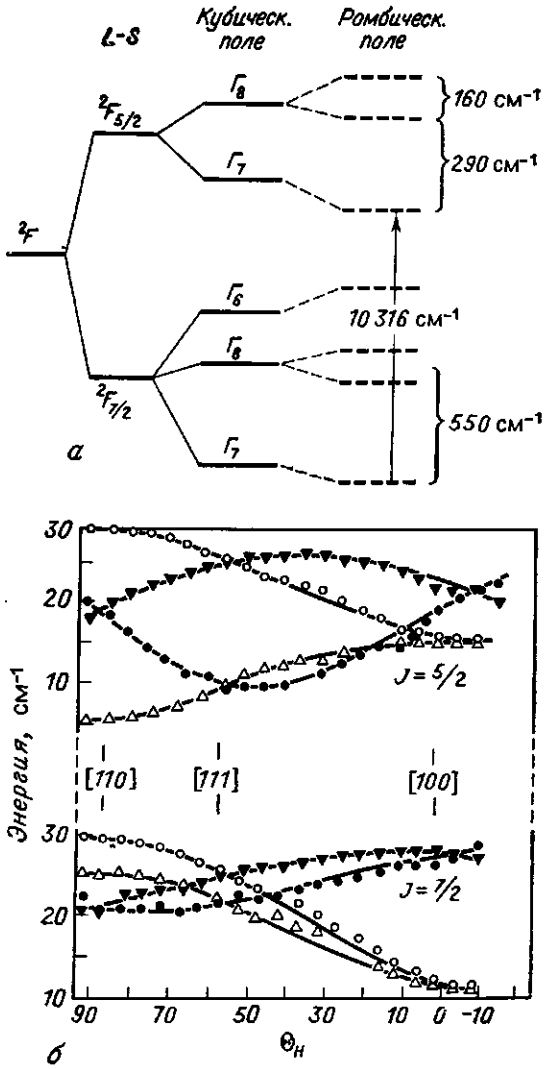
Фиг. 4.27. Асимметричные кривые вращающих моментов для ферритов-гранатов. (По Калхуну и др. [116].)

1 — $Gd_3Fe_5O_{12}$ с 10% Dy; *2* — $Y_3Fe_5O_{12}$ с 2,5% Dy. Чтобы различия в форме были более заметны, кривые нормированы на максимальный вращающий момент. Абсолютная величина вращающего момента, приходящегося на один ион Dy^{3+} в феррите-гранате гадолиния, приблизительно вдвое больше, чем в феррите-гранате иттрия.

зависимости вращающего момента от ориентации намагниченности относительно кристаллографических осей (фиг. 4.27).

Приведенная модель пригодна для ионов с нечетным числом $4f$-электронов; она с успехом применялась к гранатам, содержащим ионы иттербия и диспрозия [116] [1]). Существование анизотропии обменных взаимодействий было экспериментально подтверждено результатами исследования инфракрасных спектров редкоземельных гранатов [113, 120, 121]. Ее происхождение теоретически было рассмотрено Леви [122]. Для иллюстрации на фиг. 4.28 изображены схема уровней иона Yb^{3+} и обусловленная обменным взаимодействием анизотропия расщепления крамерсовского дублета, которая наблюдалась Виккерсгеймом при изучении оптического перехода между низшими уровнями мультиплетов $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ (на фиг. 4.28,*а* этот переход указан стрелкой).

[1]) Анизотропия, вызванная редкоземельными ионами, бывает иногда столь велика, что необходимо проводить измерения на смешанном гранате с малой концентрацией таких ионов, а затем осуществлять экстраполяцию к 100%-ной их концентрации [21, 116].



Фиг. 4.28. *а* — схема расщепления основного терма иона Yb^{3+} (по Паппалардо и Вуду [117]); *б* — величина обменного расщепления низших уровней мультиплетов $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} в $Yb_3Fe_5O_{12}$.

Экспериментальные результаты были получены путем измерения поглощения света при 77 К в тонких пластинках (толщина ~40 мкм), сошлифованных в плоскости (110); угол Θ_H определяет ориентацию приложенного магнитного поля [следовательно, и вектора M (Fe^{3+}) и поля обменного взаимодействия] в плоскости пластинки (по Виккерсгейму [120]). Четыре ветви для каждого из дублетов $J = 7/2$, $J = 5/2$ соответствуют неэквивалентным додекаэдрическим позициям, число которых при произвольном направлении Θ_H в плоскости (110) как раз равно четырем (при ориентации поля в направлениях [100] и [111] это число сокращается вдвое — см. фиг. 4.24).

В табл. 4.8 указаны экспериментальные значения констант анизотропии редкоземельных ферритов-гранатов.

Для ионов с четным числом 4*f*-электронов модель с изолированным основным дублетом непригодна. Ромбическое поле расщепляет мультиплетные уровни на синглеты, так что магнитное

Таблица 4.8

ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ АНИЗОТРОПИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

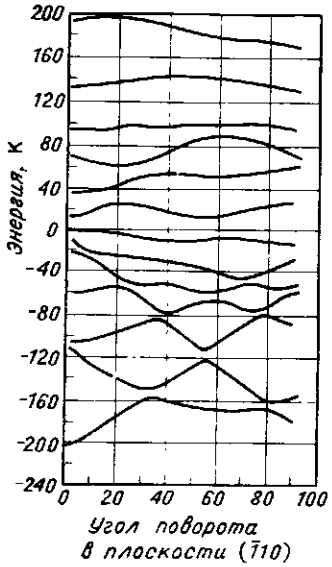
Данные получены из статических измерений вращающего момента, за исключением данных для $Y_3Fe_3O_{12}$, полученных из измерений ферромагнитного резонанса.

Феррит	*T*, К	K_1, эрг/см³	K_2, эрг/см³	Литература
$Y_3Fe_5O_{12}$	300 80 4,2	$-6,7\cdot10^3$ $-22,0\cdot10^3$ $-24,8\cdot10^3$	$-10\cdot10^3$	[107]
$Tb_3Fe_5O_{12}$	300 80	$-7\cdot10^3$ $-760\cdot10^3$	$-7,6\cdot10^6$	[21]
$Sm_3Fe_5O_{12}$	300 80	$-25\cdot10^3$ $-1,2\cdot10^6$	$+1,0\cdot10^6$	[21]
$Ho_3Fe_5O_{12}$	300 80 4,2	$-5\cdot10^3$ $-800\cdot10^3$ $-12\cdot10^6$	$-270\cdot10^3$	[21]
$Dy_3Fe_5O_{12}$	300 80	$-5\cdot10^3$ $-970\cdot10^3$	$+214\cdot10^3$	[21]
$Yb_3Fe_5O_5$	250 4,2	$-7,5\cdot10^3$ $-6,7\cdot10^6$ *)		[107]

*) Экстраполяция от значения для состава, содержащего 10% Yb, к чистому феррит-гранату

поле и поле обменного взаимодействия уже не могут вызывать дальнейшего расщепления. Магнитные взаимодействия приводят лишь к смещению указанных уровней, причем вследствие анизотропии обменного взаимодействия это смещение зависит от ориентации магнитного момента подрешетки ионов Fe^{3+}. Анизотропия тогда обусловлена тем, что угловая зависимость положения энергетических уровней оказывается различной для различных уров-

ней, поэтому при изменении вектора $\mathbf{M}_{Fe}$ изменяются также и расстояния между отдельными уровнями, а следовательно и свободная энергия иона. Иногда ситуация осложняется тем, что обменные взаимодействия оказываются немного слабее, чем влияние кристаллического поля, так что изменение расстояний между уровнями сравнимо с расщеплением. Это приводит не только к высоким значениям анизотропии, имеющей величину приблизительно такого же порядка, как у ионов, обладающих вырожденным основным состоянием в кристаллическом поле (см. табл. 4.8), но и к аномалиям анизотропии в направлениях, в которых два уровня полностью или почти полностью перекрываются. Представление об изменении энергетических уровней в зависимости от ориентации вектора $\mathbf{M}_{Fe}$ дает фиг. 4.29, на которой воспроизведены рассчитанные теоретически Уолкером [102] энергетические уровни иона Tb^{3+} ($4f^8$) в одной из шести неэквивалентных додекаэдрических позиций феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$. Следует заметить, что при вычислении анизотропии необходимо всегда проводить усреднение по всем неэквивалентным позициям.



Фиг. 4.29. Спектр иона Tb^{3+} в одной из шести неэквивалентных c-позиций в феррите-гранате $Y_3Fe_5O_{12}$. (По Уолкеру[102].)

§ 4.3. МАГНИТОСТРИКЦИЯ

В § 4.1 (см. стр. 11 и далее) мы уже рассматривали происхождение магнитострикции с феноменологической точки зрения. Было показано, что магнитострикцию можно представить себе как следствие зависимости энергии магнитного кристалла от деформации кристаллической решетки. В этом параграфе мы обратим особое внимание на микрофизический аспект явления магнитострикции.

Микрофизическая природа явления; объемная и линейная магнитострикция

Так как возникновение магнитострикции тесно связано с магнитной кристаллической анизотропией, естественно предположить, что микроскопические механизмы этих явлений, а именно

одноионная анизотропия, возникающая за счет совместного действия спин-орбитальной связи и кристаллического поля, и анизотропное обменное взаимодействие в сущности идентичны. Вклад классического диполь-дипольного взаимодействия обычно мал. Однако в то время, как при исследовании анизотропии сам кристалл, а вместе с ним и кристаллическое поле предполагались неизменными и не зависящими от направления намагниченности, теперь необходимо отказаться от этого предположения и рассматривать упомянутые взаимодействия в сочетании с упругими свойствами кристалла. С этой целью дополним спиновый гамильтониан (4.32) или (4.32′) членом, описывающим упругую энергию $\mathscr{V}_{упр}$ [123] (ради простоты опускаем суммирование по атомам):

$$\mathscr{H}_s^{me} \approx -\mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{J}_{ij}\cdot\mathbf{S}_j+\mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{D}\cdot\mathbf{S}_i+\mathscr{V}_e. \qquad (4.52)$$

Возникновение магнитоупругой связи и магнитострикции обусловлено тем, что входящие в гамильтониан константы $\boldsymbol{J}_{ij}$ и $\boldsymbol{D}$ зависят от деформации [1]). Обозначая компоненты деформации через ε_μ [2]), получаем в линейном приближении аналогично (4.10)

$$\mathscr{H}_s^{me} \approx -\mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{J}_{ij}^0\cdot\mathbf{S}_j+\mathbf{S}_i\cdot\boldsymbol{D}^{(0)}\cdot\mathbf{S}_i+\varepsilon_\mu\mathbf{S}_i\cdot\left(\frac{\partial\boldsymbol{J}_{ij}}{\partial\varepsilon_\mu}\right)_0\cdot\mathbf{S}_j+$$
$$+\varepsilon_\mu\mathbf{S}_i\cdot\left(\frac{\partial\boldsymbol{D}}{\partial\varepsilon_\mu}\right)_0\cdot\mathbf{S}_i-\frac{1}{2}c_\mu\varepsilon_\mu^2, \qquad (4.53)$$

где $\boldsymbol{J}_{ij}^0$, $\boldsymbol{D}^{(0)}$ соответствуют недеформированному кристаллу, а производные $-\partial\boldsymbol{J}_{ij}/\partial\varepsilon_\mu$, $-\partial\boldsymbol{D}/\partial\varepsilon_\mu$ определяют зависимость $\mathscr{H}_s^{me}$ от деформации в линейном приближении и, следовательно, имеют смысл микроскопических магнитоупругих постоянных. Энергетические уровни гамильтониана (4.53) зависят от деформаций ε_μ. Их можно вычислить методами теории возмущений, причем члены, линейные по ε_μ, представляют собой возмущение. Тогда истинная магнитострикционная деформация определяется путем минимизации полной свободной энергии, которая включает в себя и упругую энергию $^1/_2c_\mu\varepsilon_\mu^2$ кристалла. При этом предполагается, что заселенность уровней неизменна и соответствует случаю недеформированного кристалла.

При решении конкретных задач, как и при рассмотрении магнитокристаллической анизотропии, целесообразно использовать

---

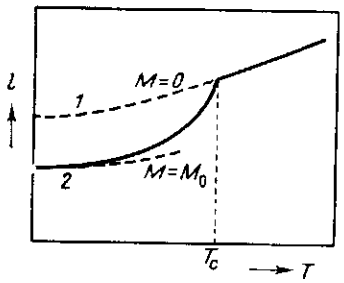
[1]) В гамильтониане (4.52) опущены члены четвертой и более высокой степени. Это можно сделать потому, что они не вносят вклад в *линейную* магнитострикцию, а влияют лишь на члены более высокой степени в разложении (4.53), которые мы здесь не учитываем, поскольку они, как правило, малы.

[2]) $\varepsilon_\mu \equiv \varepsilon_{rs}$, $e_{rr}=\varepsilon_{rr}$, $e_{rs}=\varepsilon_{rs}+\varepsilon_{sr}$, см. стр. 12.

одноионное приближение [123—128], которое основано на введении эффективного обменного поля. В одноионном приближении спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H}_s^{me} = \mu_B \mathbf{H}_{\text{обм}}^{(0)} \cdot \boldsymbol{g}^{(0)} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{D}^{(0)} \cdot \mathbf{S} + \\ + \varepsilon_\mu \left[\mu_B \frac{\mathbf{H}_{\text{обм}}}{|\mathbf{H}_{\text{обм}}^{(0)}|} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{H}_{\text{обм}}}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_0 \boldsymbol{g} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H}_{\text{обм}}^{(0)} \cdot \left(\frac{\partial \boldsymbol{g}}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_0 \cdot \mathbf{S} \right] + \\ + \varepsilon_\mu \mathbf{S} \cdot \left(\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial \varepsilon_\mu} \right)_0 \cdot \mathbf{S}. \quad (4.54)$$

В это выражение входят три микроскопических магнитоупругих тензора, которые пропорциональны величинам $(\partial \mathbf{H}_{\text{обм}}/\partial \varepsilon_\mu)\, \boldsymbol{g}$, $(\partial \boldsymbol{g}/\partial \varepsilon_\mu)$ и $(\partial \boldsymbol{D}/\partial \varepsilon_\mu)$. Само обменное поле $\mathbf{H}_{\text{обм}}$ может быть также анизотропным, что по аналогии с (4.51) можно учесть, вводя тензор $\boldsymbol{G}$ с помощью соотношения $\mathbf{H}_{\text{обм}} = \mathbf{H}'_{\text{обм}} \cdot \boldsymbol{G}$.



Фиг. 4.30. Схематическое изображение температурной зависимости объемной магнитострикции. (По Смиту и Вейну [24].)

Если бы отсутствовал магнитный порядок, то температурная зависимость теплового расширения была бы «нормальной» (кривая *1*). Наличие упорядоченного магнитного состояния приводит к дополнительному изменению объема (сплошная кривая). Если бы полный магнитный порядок, существующий при 0 К, сохранялся и при более высоких температурах, то изменение теплового расширения с температурой соответствовало бы пунктирной кривой *2*.

Но и при изотропном обмене (и следовательно, при изотропном поле $\mathbf{H}_{\text{обм}}$) вклад обменных членов в магнитоупругую энергию в общем случае состоит из изотропной и анизотропной частей. Изотропная часть, которая не учитывалась в § 4.1, обусловливает изотропное изменение объема без искажения и изменения симметрии. Мы говорим о так называемой *объемной магнитострикции*, которая, с одной стороны, обычно велика по сравнению с анизотропными вкладами (т. е. вкладами, зависящими от направления спина или намагниченности), но, с другой стороны, трудно доступна для наблюдения. Поскольку объемная магнитострикция зависит от намагниченности (а вследствие этого и от температуры), она влияет на тепловое расширение кристалла и обусловливает аномалию коэффициента теплового расширения в точке Кюри, что схематически показано на фиг. 4.30. Объемная магнитострикция связана также и с парапроцессом; чем больше намагниченность, обусловленная парапроцессом, тем бо́льшую величину имеет и магнитострикция. В соответствии со сказанным большая объемная магнитострикция такого типа наблюдалась, например, у ферримагнитных гранатов [127, 128], у которых благодаря слабому взаимодействию между редкоземельной подрешеткой и ионами Fe^{3+} парапроцесс играет существенную роль [1]).

В дальнейшем мы будем рассматривать только такие вклады в магнитоупругую энергию, которые зависят от ориентации спинов или же намагниченности и проявляются в изменении симметрии кристалла (*линейная магнитострикция*). Задача теории, которая пока что носит преимущественно феноменологический характер, состоит в том, чтобы описать макроскопическую магнитострикцию, определяемую в линейном приближении константами λ_{100} и λ_{111} (для кубических кристаллов), с помощью приведенных выше микроскопических параметров. При этом речь идет, с одной стороны, об установлении формальной связи между микроскопическими и макроскопическими параметрами вещества, к которым прежде всего относятся магнитоупругие константы B_1, B_2 [2]), а с другой стороны — о нахождении критериев, позволяющих оценить роль отдельных микроскопических параметров в результирующем макроскопическом эффекте. Теоретический анализ основывается главным образом на экспериментальных данных относительно температурной зависимости макроскопических величин (B_1, B_2 или λ_{100}, λ_{111}) [123—129] и на результатах экспериментов по ферромагнитному резонансу. Эти данные позволяют разделить вклады обменного поля и кристаллического поля [130]. Немаловажное значение имеет также непосредственная оценка величины некоторых микроскопических магнитоупругих констант, которую можно произвести по данным относительно влияния давления на спектры ЭПР соответствующих ионов, введенных в изоморфные диамагнитные кристаллы. Последнюю методику использовали, в частности, Филлипс и Уайт [131] для исследования редкоземельных гранатов. Она основывается на том обстоятельстве, что магнитоупругие явления обусловлены специфическими свойствами магнитных ионов и их взаимодействием с кристаллической решеткой определен-

---

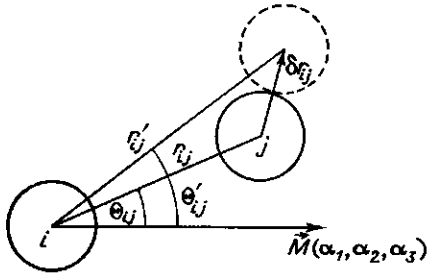
[1]) Подробные данные о магнитострикции парапроцесса в ферритах, в частности, в районе точки компенсации, содержатся в монографии К. П. Белова [218*]. — *Прим. ред.*

[2]) Для кубического кристалла константы B_1, B_2 представляют собой единственные независимые компоненты магнитоупругого тензора B_{ijkl}, который определяет магнитоупругую энергию f_{me} [см. (4.11) и (4.13)]:

$$f_{me} = \sum_{k,\, l} \left(\frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon_{kl}} \right) \varepsilon_{kl} = \sum_{ijkl} B_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{kl}.$$

Константы B_1, B_2 и λ_{100}, λ_{111} связаны уравнениями (4.16).

ного типа. В последнее время для нахождения и анализа магнитоупругих констант использовалось влияние давления на вид оптических спектров [132]. Теория должна объяснить, почему некоторые ионы при аналогичных условиях вызывают большие, а другие ионы — малые магнитострикционные эффекты и какую роль играет решетка в результирующем эффекте. Этот круг вопросов выходит, конечно, за рамки чисто феноменологической теории.



Фиг. 4.31. К рассмотрению возникновения магнитоупругой энергии.

В результате изменения взаимного расположения атомов i, j изменяется их вклад в упругую и магнитокристаллическую энергию.

Если изменения энергии кристалла, связанной с магнитострикцией, можно приписать псевдодипольному или псевдоквадрупольному взаимодействиям (см. стр. 37), то в феноменологической микроскопической теории вместо одноионного формализма целесообразно использовать метод Нееля [65], основанный на рассмотрении взаимодействия ионных пар (атомных пар). Общее выражение для энергии атомной пары в предположении об аксиальной симметрии было дано выше [см. (4.36)]. Рассмотрим теперь, как изменяется эта энергия при произвольной деформации кристалла. Как видно из фиг. 4.31, при деформации изменяется как расстояние r_{ij}, так и угол Θ_{ij} между линией, соединяющей центры двух атомов, и направлением намагниченности. Если в разложении (4.36) ограничиться только первым членом, то обусловленное деформацией изменение энергии δW_{ij} можно представить в следующем виде:

$$\delta W_{ij} = \delta q_{ij}^{(1)} \cdot P_2 + q_{ij}^{(1)} \cdot \delta P_2 = m_{ij} \left(\cos^2 \Theta_{ij} - \frac{1}{3} \right) \delta r_{ij} + l_{ij} \delta (\cos^2 \Theta_{ij}). \tag{4.55}$$

Величины δr_{ij}, а также $\delta (\cos^2 \Theta_{ij})$ определяются компонентами тензора деформации e_{rs} (r, $s = x$, y, z). Предполагая, что первоначально кристалл был кубическим, выразим изменение энергии (4.55) через e_{rs} и направляющие косинусы по отношению к осям кубического кристалла и учтем лишь члены, линейные по e_{rs}. Тогда после суммирования по всем парам i, j и деления на объем кристалла получаем следующее выражение для изменения плотности свободной энергии:

$$\delta f = B_1 \sum e_{ii} \alpha_i^2 + B_2 \sum_{i<j} e_{ij} \alpha_i \alpha_j + B_3 \sum e_{ij}; \tag{4.56}$$

здесь α_i, α_j — направляющие косинусы вектора намагниченности, а константы B_1, B_2, B_3 являются линейными функциями средних значений атомных постоянных $l = \overline{l_{ij}}$ и $mr_0 = \overline{m_{ij} r_{ij}^0}$ [1]). Сравнивая полученную формулу с (4.13), нетрудно убедиться, что с точностью до третьего члена, не зависящего от направления вектора намагниченности, выражение (4.56) совпадает с выражением для введенной феноменологически магнитоупругой энергии. Это дает возможность заменить макроскопические константы B_1, B_2 микроскопическими, хотя и все еще феноменологическими константами l_{ij}, m_{ij}, которые характеризуют величину псевдодипольного взаимодействия, а также его зависимость от расстояния между атомами. Названные микроскопические константы, а также константы, соответствующие более высоким мультипольным взаимодействиям, можно найти, зная константы B_1, B_2 или λ_{100}, λ_{111} и т. д., которые определяются из эксперимента.

Магнитострикция как следствие микроскопических напряжений

Как уже отмечалось ранее, макроскопическую магнитострикцию можно представить себе как результат микроскопических упругих напряжений, вызванных магнитными ионами в решетке. Согласно (4.53), эти напряжения описываются выражениями

$$\mathbf{S}_i \cdot \frac{\partial J_{ij}}{\partial \varepsilon_\mu} \cdot \mathbf{S}_j \quad \text{и} \quad \mathbf{S}_i \cdot \frac{\partial D}{\partial \varepsilon_\mu} \cdot \mathbf{S}_i$$

или соответствующими им членами в (4.55) и зависят от ориентации спинов. Если спины упорядочены, т. е. имеется спонтанная намагниченность, отдельные микроскопические напряжения коррелируют друг с другом и вызывают макроскопическую, зависящую от направления намагниченности, спонтанную деформацию кристалла, которую мы называем магнитострикцией. Свойства симметрии макроскопической деформации связаны с макроскопической симметрией кристалла и характеризуются, например, для кубических кристаллов соотношением (4.15). Ситуация упрощается в случае простого однородно намагниченного ферромагнитного кристалла, в котором магнитные ионы или атомы распределены по эквивалентным кристаллографическим позициям. Тогда микроскопические магнитострикционные напряжения также однородны, а их компоненты непосредственно равны производным свободной энергии кристалла по компонентам тензора деформации ε_{rs}.

Однако, в ферримагнитных кристаллах (шпинелях, гранатах и др.) отдельные подрешетки, вообще говоря, вносят различные вклады в общую деформацию. Более того, очень часто локальная симметрия окружения магнитных ионов в ферримагнитных кри-

[1]) Упомянутые выражения приведены в первоначальной работе Нееля [65], в которой вычисления выполнены более подробно.

сталлах отличается от макроскопической симметрии (как, например, для четырех различных октаэдрических позиций в шпинелях). Это приводит к увеличению числа микроскопических параметров по сравнению с числом макроскопических параметров. Если пренебречь этим обстоятельством, то можно, следуя Каллену [127, 128], ввести индивидуальные макроскопические магнитострикционные или магнитоупругие константы для отдельных подрешеток. Тогда суммарные, непосредственно измеряемые константы ферримагнитного кристалла определяются суммой констант, соответствующих отдельным подрешеткам. Таким образом, чтобы понять микроскопические механизмы, ответственные за возникновение магнитострикции ферримагнетиков, необходимо прежде всего определить константы магнитострикции или магнитоупругие константы подрешеток.

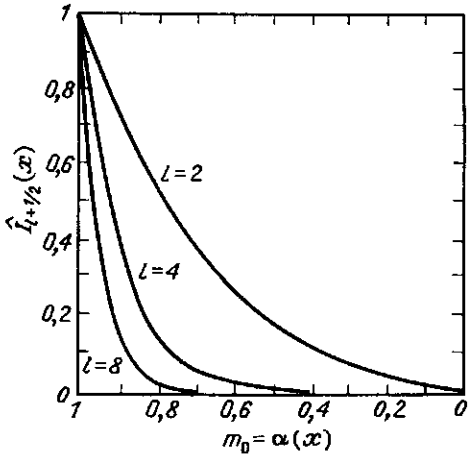
Как показали Каллен и др. [127, 128], магнитоупругие константы каждой из подрешеток изменяются с температурой по тому же самому закону, как и магнитоупругие константы всего ферримагнетика, а именно

$$B^l_\mu(T) \approx B^l_\mu(0)\,\hat{I}_{l+1/2}[\mathfrak{L}^{-1}(m_0)] \approx B^l_\mu(0)\,m_0^{l(l+1)/2}. \qquad (4.57)$$

Здесь $m_0 \equiv M(T)/M(0)$ — относительная намагниченность, а $\hat{I}_{l+1/2}(x)$ — модифицированная функция Бесселя, аргументом которой является функция $\mathfrak{L}^{-1}(m_0)$, обратная функции Ланжевена [1]); индекс l указывает порядок константы (т. е. показатель степени направляющих косинусов вектора намагниченности), а μ нумерует все независимые константы данного порядка l. В нашем случае $l = 2$ и $\mu = 1.2$ (магнитоупругие константы B_1, B_2). Если $T \to 0$, то $m_0 \to 1$, и $\hat{I}_{l+1/2}\cdot[\mathfrak{L}^{-1}(m_0)]$ сводится к $m_0^{l(l+1)/2}$ (т. е. m_0^3 в нашем случае). В качестве иллюстрации на фиг. 4.32 приведена кривая зависимости $\hat{I}_{l+1/2}(x)$ от m_0. Соотношение (4.57), согласно Каллену, должно описывать и температурную зависимость магнитоупругих констант отдельной подрешетки; необходимо только заменить m_0 относительной намагниченностью соответствующей подрешетки. Предположим, что мы знаем температурную зависимость намагниченности подрешетки (ее можно определить, например, по спектрам ЯМР или путем анализа температурных зависимостей суммарной восприимчивости или намагниченности).

[1]) Функция Ланжевена $\mathfrak{L}(x)$, известная из классической теории парамагнетизма, является классическим вариантом определяемой соотношением (1.44) функции Бриллюэна $B_S(x)$, которая переходит в функцию Ланжевена при $S \to \infty$. Последняя определяется соотношением $\mathfrak{L}(x) = \operatorname{cth} x - 1/x$, так что $\mathfrak{L}(x) \approx {}^1/_3 x$ при $x \ll 1$.

Тогда, определив экспериментально температурную зависимость макроскопических констант $\bar{B}_1(T)$; $\bar{B}_2(T)$ [1]), можно найти соответствующие константы $B_1(n)$, $B_2(n)$ для n-й подрешетки, включая и их температурную зависимость. Для этого достаточно использовать аддитивность констант, которой отвечает следующее соотношение:



Фиг. 4.32. Приведенные модифицированные функции Бесселя $\hat{I}_{l+1/2}(x)$, аргументом которых является приведенная намагниченность $m_0 = \mathfrak{L}(x)$.

$$\bar{B}^l_\mu(T) = \sum_n B^l_\mu(n)\,\hat{I}_{l+1/2}(\mathfrak{L}^{-1}(m_n)). \qquad (4.58)$$

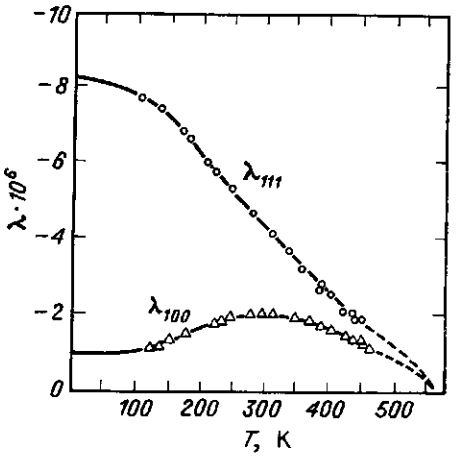
Температурные зависимости намагниченностей различных подрешеток могут довольно сильно отличаться друг от друга (см. § 3.2). Температурные зависимости *результирующих* констант $\bar{B}^l_\mu(T)$ будут особенно сильно различаться в тех случаях, когда константы обеих подрешеток имеют разные знаки. В качестве примера можно привести ферримагнитный феррит-гранат иттрия, к которому с успехом применялась теория [127, 128]. На фиг. 4.33 показана температурная зависимость констант λ_{100} и λ_{111}; теоре-

[1]) Мы обозначаем результирующие константы чертой сверху, чтобы отличить их от констант, соответствующих отдельным подрешеткам. Правда, в большинстве случаев из эксперимента непосредственно можно получить константы магнитострикции λ_{100}, λ_{111}, по которым с помощью соотношений (4.16) можно определить $\bar{B}_1$, $\bar{B}_2$. Заметим, что, принимая во внимание взаимную пропорциональность констант магнитострикции и магнитоупругих констант, для λ_{100}, λ_{111} можно записать соотношения, аналогичные (4.57) и (4.58).

тические кривые рассчитывались при следующих оптимальных значениях параметров [1]):

$$B_1(a) = 2{,}0528 \cdot 10^7, \qquad B_2(a) = -6{,}1962 \cdot 10^6,$$
$$B_1(d) = -1{,}894 \cdot 10^7, \quad B_2(d) = 1{,}8796 \cdot 10^7.$$

Однако зачастую приходится иметь дело со случаем, когда нужно найти вклад, который вносят в намагниченность ионы, присутствующие в кристалле лишь в незначительной концентрации



Фиг. 4.33. Температурная зависимость констант магнитострикции λ_{100} и λ_{111} для феррита-граната иттрия.

Сплошные кривые изображают зависимость, теоретически рассчитанную Калленом и др. [127, 128].

и поэтому не образующие однородной подрешетки. Микроскопические магнитострикционные напряжения, вызываемые такими ионами, носят характер сингулярностей с точки зрения теории упругости сплошных сред. Если обозначить через $f_{kl}^{(q)}$ компоненты сингулярного напряжения, создаваемого ионом q, то вклад указанной сингулярности в упругую энергию равен

$$\sum_{k,l} f_{kl}^{(q)} \varepsilon_{kl},$$

где ε_{kl} означает *среднюю* деформацию кристалла [83, 133]. Если же предположить, что свободная энергия кристалла определяется

[1]) В оригинальной работе Каллена и др. используются константы $B_{0,2}^{\gamma}$, $B_{0,2}^{\varepsilon}$, связанные с B_1 и B_2 соотношениями

$$B_1 = -15/2\,(4\pi)^{1/2} B_{0,2}^{\gamma},$$
$$B_2 = -(15/4\pi)^{1/2} B_{0,2}^{\varepsilon}.$$

суммой вкладов отдельных ионов, то получим, очевидно,

$$f_{kl}^{(q)} = \frac{\partial f^{(q)}}{\partial \varepsilon_{kl}}, \tag{4.59}$$

где $f^{(q)}$ означает свободную энергию иона q. Таким образом, задача сводится к определению зависимости свободной энергии магнитного иона от деформации (и направления намагниченности), для чего можно использовать соответствующий одноионный гамильтониан, например (4.54). Если по аналогии с (4.12) представить плотность упругой энергии кристалла в виде [1])

$$f_e = \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) +$$
$$+ c_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{xx} e_{zz} + e_{yy} e_{xx}) + \sum_{q=1}^{N} \sum_{k \leq l} f_{kl}^{(q)} e_{kl}, \tag{4.60}$$

то путем минимизации этого выражения можно получить равновесные деформации, а следовательно и магнитострикцию. Слончевский [125] применил такой способ при исследовании вклада ионов Co^{2+} в магнитострикцию магнетита и других кобальтсодержащих ферритов. Так как основное состояние иона Co^{2+} является орбитально вырожденным, для нахождения спектра и свободной энергии в этом случае вместо спинового гамильтониана (4.54) необходимо применять возмущенный гамильтониан (4.45), дополненный членом, выражающим зависимость кристаллического поля от деформации (потенциал деформации)

$$\mathscr{V}' = \sum_{i \leq j} V_{ij} e_{ij} + \ldots .$$

Влияние электронной структуры катионов; сравнение с экспериментом

Из опыта известно, что вклады различных ионов в магнитострикцию могут очень существенно отличаться друг от друга как по величине, так и по знаку. Обычно чрезвычайно большую магнитострикцию вызывают редкоземельные ионы (за исключением ионов Gd^{3+} и Eu^{2+}, которые находятся в S-состоянии). Затем в порядке убывания эффекта следуют ионы, находящиеся в орбитально вырожденном состоянии в кристаллическом поле; это прежде всего ионы Co^{2+}, которые также вносят большой вклад в магнитострикцию (хотя и значительно меньший по сравнению с редкими землями), и наконец ионы с синглетным основным состоянием, вклад которых сравнительно мал. Такая последовательность пока-

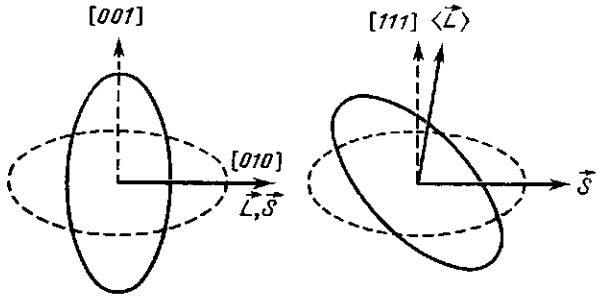
[1])

$$e_{kl} = \begin{cases} \varepsilon_{kl} & \text{при } k = l \\ \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{lk} & \text{при } k \neq l \end{cases}$$

зывает, что величина магнитострикции, как и можно было ожидать, непосредственно связана с величиной магнитной кристаллической анизотропии. Чтобы лучше понять влияние электронной конфигурации и состояния иона на величину магнитострикции, качественно проанализируем механизм возникновения магнитострикции некоторых конкретных окислов [1]).

Рассмотрим прежде всего антиферромагнитное соединение CoO. Этот окисел обладает структурой типа NaCl; ниже температуры Нееля в нем возникает слабое тетрагональное искажение кристаллической решетки (см. § 2.1). Предположим, что кристалл первоначально был идеально кубическим. Кубическое кристаллическое поле не снимает вырождения, и низший уровень иона Co^{2+} остается трехкратно вырожденным. Вырождение обусловлено наличием неспаренного d_ε-электрона, который находится в эффективном p-состоянии (см. стр. 52 и далее). Вследствие трехкратного вырождения соответствующий орбитальный момент иона не заморожен и может ориентироваться произвольным образом [2]). Его ориентация определяется $L - S$-связью и, следовательно, совпадает с ориентацией спина **S**. Поэтому электронная плотность максимальна в плоскости, перпендикулярной **S**, следовательно, электроны соседних ионов, расположенных в этой плоскости, отталкиваются от электронов данного иона сильнее, чем электроны других ионов. В антиферромагнитном кристалле спины ионов Co ориентированы в направлении [001], поэтому, как показал Канамори [134], тетрагональное искажение антиферромагнитного кристалла CoO можно приписать различным значениям электронной плотности в направлении [001] и в плоскостях, перпендикулярных этому направлению. Несмотря на то, что ни с помощью магнитного поля, ни другим способом не удается сколько-нибудь заметно отклонить спины из их равновесного направления, речь идет в сущности о магнитострикционном эффекте. Его величину можно непосредственно определить по тетрагональному искажению $(a - c)/a$, которое при $T \to 0$ K составляет приблизительно 1,2%.

Если перейти теперь к структуре шпинели, то, как уже подробно обсуждалось в § 4.2, на ион Co^{2+} в октаэдрической координации наряду с кубическим действует тригональное поле, которое удерживает момент количества движения **L** в направлениях [111]. Поскольку величина спин-орбитального взаимодействия приблизительно на порядок меньше, чем расщепление Δ_t основного состояния тригональным полем, ориентация спина **S** (и, следовательно, намагниченности **M**) лишь незначительно влияет на положение вектора среднего момента количества движения $\langle \mathbf{L} \rangle$. Вследствие этого и распределение электронной плотности ионов Co^{2+} весьма слабо зависит от ориентации намагниченности; соответственно магнитострикционный эффект также значительно слабее, чем в CoO. Согласно Слончевскому [125], понижение



Фиг. 4.34. Схематическое изображение магнитострикционного эффекта, обусловленного ионами Co^{2+}, в кубическом и тригональном полях.

магнитострикции соответствует отношению $W_{LS}\,\Delta_t$, где W_{LS} — энергия спин-орбитальной связи. Схематическое представление о магнитострикционных свойствах иона Co^{2+} в обоих упомянутых случаях дает фиг. 4.34.

Квантовомеханический расчет [125] показывает, что магнитострикционный эффект, обусловленный ионом Co^{2+} в шпинели, связан не только с «классическим» отклонением орбитального момента количества движения $\langle \mathbf{L} \rangle$ от направления тригональной оси и соответствующим искажением электронного облака (фиг. 4.34). Определенный вклад вносит и квантовый эффект, обусловленный частичным перекрытием состояний с различной ориентацией вектора $\langle \mathbf{L} \rangle$, т. е. состояний Φ_{+1} и Φ_{-1}. Перекрытие зависит от ориентации спина и выражено сильнее всего, когда вектор **S** перпендикулярен тригональной оси. В этом случае обе ориентации $\langle \mathbf{L} \rangle$ равноценны (см. также фиг. 4.21), и результирующее состояние можно представить себе как быстрое чередование состояний $\Phi_{\pm 1}$. При других углах между **S** и тригональной осью примесь второго состояния уменьшается, и при $\Theta \to 0$ или π она обращается в нуль. Наглядно можно представить себе, что чередование обоих состояний сопровождается изменением орбитального движения электронов. В результате возникает дополнительное механическое давление на окружающие ионы кислорода, которое проявляется как магнитострикционное напряжение. Описанный эффект должен быть особенно сильно выражен при низких температурах.

В тех случаях, когда ионы обладают невырожденным основным состоянием (например, Ni^{2+} и, возможно, Fe^{2+} в октаэдрической координации), магнитострикция должна быть еще слабее, так как у этих ионов в первом приближении $\langle \mathbf{L} \rangle = 0$. В этом случае магнитострикционный эффект, как и кристаллографиче-

[1]) Последующие рассуждения в основном соответствуют изложению Слончевского.

[2]) Речь идет об аналогии с p-электроном, момент количества движения которого в связи с вырождением состояний $m = \pm 1, 0$ в электростатическом центральном поле не обладает каким-либо выделенным направлением и может быть ориентирован магнитным полем.

ская анизотропия, появляется в более высоком приближении. Как показал Тцуйя [126], если основным состоянием свободного иона не является S-состояние, то обусловленный ионами магнитострикционный эффект будет в $(W_{LS}/\Delta E)^2$ раз меньше, чем в CoO. (Здесь ΔE означает расстояние между низшими энергетическими уровнями ионов.) Тогда результирующая магнитострикция, как и следовало ожидать, будет по крайней мере на порядок величины меньше, чем, например, магнитострикция $CoFe_2O_4$. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными для никелевого феррита и магнетита. Наконец, в том случае, когда основным состоянием ионов является S-состояние (Fe^{3+}, Mn^{2+}), для расчета магнитострикционного эффекта, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием, необходимо использовать еще более высокие приближения; иначе говоря, этот эффект, по-видимому, чрезвычайно мал, так что преобладает магнитострикция, обусловленная дипольными взаимодействиями. О магнитострикционном эффекте такого рода мы уже говорили ранее. Необходимо также упомянуть и ион Cu^{2+}, при наличии которого описанный механизм неэффективен из-за низкого значения спина ($S = 1/2$) [1]). В этом случае магнитострикция обусловливается анизотропным обменом, о котором мы говорили в начале параграфа. В табл. 4.9 приведены данные, иллюстрирующие магнитострикционный эффект, связанный с различными ионами.

Таблица 4.9

ТИПИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ МАГНИТОСТРИКЦИИ λ_{100} И ИХ СВЯЗЬ С ОРБИТАЛЬНЫМ ВЫРОЖДЕНИЕМ ИОНОВ *)

Орбитальное вырождение основного состояния	Порядок $\lambda/\Delta E$	Вещество	Эффективный ион **)	Экспериментальное значение ***) λ_{100}
3	0	CoO	Co^{2+}	$-0{,}8\cdot10^{-2}$
2	1	$Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	Co^{2+}	$-0.74\cdot10^{-3}$
1	2	$Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	$Ni^{2+}_{0,8}$, $Fe^{2+}_{0,2}$	$-3{,}6\cdot10^{-5}$
1	2	Fe_3O_4	Fe^{2+}	$-2{,}3\cdot10^{-5}$

*) По Слончевскому [125].
**) У последних двух ферритов существенный вклад может вносить и ион Fe^{3+} [126].
***) Приведены данные для температуры 20 °C, за исключением значений для CoO, которые получены экстраполяцией к 0 К.

Представление об экспериментальных значениях констант магнитострикции различных ферритов со структурой шпинели дает

[1]) См. стр. 45.

Таблица 4.10

КОНСТАНТЫ МАГНИТОСТРИКЦИИ НЕКОТОРЫХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ 20 °C.

Феррит	$\lambda_{100}\cdot10^6$	$\lambda_{111}\cdot10^6$	Литература
Fe_3O_4	−20	+78	[17]
$Mn_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	−8	+27	[135]
$Mn_{1,05}Fe_{1,95}O_4$	−28	+4	[135]
$Mn_{0,4}Co_{0,3}Fe_{2,0}O_4$	−200	+65	[18]
$Mn_{0,6}Zn_{0,1}Fe_{2,1}O_4$	−14	+14	[18]
$Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	−36	−4	[18]
$NiFe_2O_4$	−45.9	−21,6	[136]
$Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	−590	+120	[18]
$Co_{0,3}Zn_{0,2}Fe_{2,2}O_4$	−210	+110	[18]

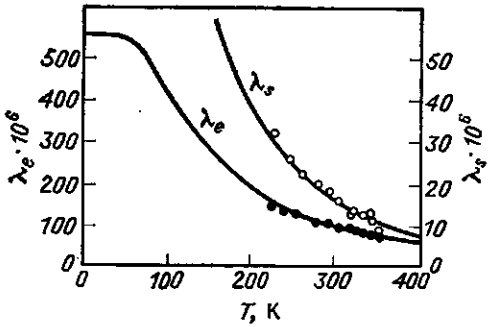
табл. 4.10. Как мы видели, однопонная модель позволяет удовлетворительно объяснить ряд экспериментальных результатов, например, природу сильного магнитострикционного эффекта, обусловленного ионами Co^{2+}, значительно превышающего эффект других ионов, или линейную зависимость констант магнитострикции от концентрации ионов в некоторых системах, например $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Однако, тщательное сравнение микроскопической теории с экспериментом обнаруживает некоторые заметные расхождения. Такие расхождения, например, наблюдались у ферритов системы $Co_xFe_{3-x}O_4$ [125], где они могут быть обусловлены частичной компенсацией магнитострикционных напряжений в результате обмена валентностями между двух- и трехвалентными ионами железа. Оказалось, что обмен электронами типа $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ влияет прежде всего на величину λ_{111}, в то время как величина λ_{100} практически остается неизменной.

Наоборот, для CoMn-феррита теория очень хорошо согласуется с экспериментом, в частности и в отношении температурной зависимости констант магнитострикции (фиг. 4.35). К сожалению, пока получено слишком мало надежных экспериментальных данных о магнитострикции различных ферритов и ферримагнитных окислов, что не позволяет проводить дальнейшее сравнение. Температурная зависимость констант магнитострикции может быть различной в разных случаях. Для иллюстрации наряду с фиг. 4.35, которая относится к содержащему ионы Co^{2+} ферриту (MnCo) Fe_2O_4, на фиг. 4.36 представлены кривые, характеризующие температурную зависимость величин λ_{100} и λ_{111} для системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$.

Ряд измерений проводился на поликристаллических образцах. В этих случаях эффективное значение магнитострикции насыщения λ_s определяется соотношением

$$\lambda_s = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}.$$

У простых (квазибинарных) ферроШпинелей величина λ_s отрицательна, лишь у Fe_3O_4 она положительна, что обусловлено отно-



Фиг. 4.35. Сравнение теоретической и экспериментальной температурной зависимости констант магнитострикции феррита $(MnCo)Fe_2O_4$. (По Слончевскому [83].)

сительно большим положительным значением λ_{111}. В других случаях преобладает влияние константы λ_{100}, которая обычно отрицательна. Значения λ_s некоторых ферроШпинелей приведены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

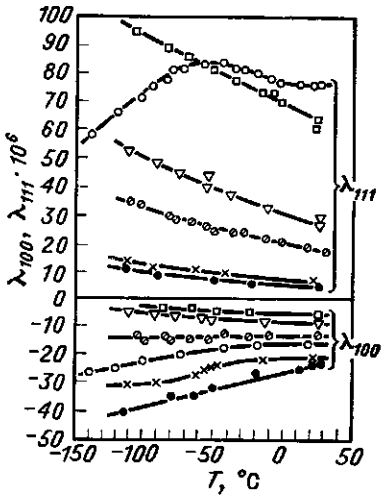
ЗНАЧЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИИ НАСЫЩЕНИЯ λ_s, ИЗМЕРЕННЫЕ НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ФЕРРИТОВ *)

Феррит	$\lambda_s \cdot 10^6$	Феррит	$\lambda_s \cdot 10^6$
$MnFe_2O_4$	—5	$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	—8
Fe_3O_4	+40	$NiFe_2O_4$	—26
$CoFe_2O_4$	—110	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	—11
$MgFe_2O_4$	—6		

*) По Смиту и Вейну [24].

В заключение кратко рассмотрим магнитострикционный эффект, обусловленный редкоземельными ионами в гранатах. Как уже упоминалось ранее, вклад этих ионов в магнитострикцию очень велик, так что с полным правом можно говорить, как это

иногда делается, о «гигантской» магнитострикции. Эксперименты на частично замещенном редкоземельными ионами феррите-гранате иттрия показали, что вклад этих ионов пропорционален их концентрации. Следовательно, путем вычитания магнитострикции чистого феррита-граната иттрия можно получить одноионные вклады редкоземельных ионов в магнитоупругие константы или в константы магнитострикции. Полученные результаты приведены в табл. 4.12 [1]; на фиг. 4.37 представлены данные, показывающие, что магнитострикция, вызванная ионами Dy^{3+}, действительно пропорциональна их концентрации. Однако такой «одноионный» характер магнитострикции редких земель не идентичен с *одноионной природой* магнитострикции, о чем уже говорилось выше. Как указывалось в § 4.2, основное состояние редкоземельных ионов в гранатах (при нечетном числе f-электронов) представляет собой крамерсовский дублет с эффективным спином $S' = 1/2$. В таком случае член с $\boldsymbol{D}$ в спиновом гамильтониане сводится к постоянной и не вносит вклада ни в магнитную кристаллографическую анизотропию, ни в магнитострикцию. Оба эффекта обусловливаются лишь анизотропным обменом, которому соответствует член типа $\mathbf{S}_{Fe} \cdot \boldsymbol{J}_{Fe-R} \cdot \mathbf{S}_R$, содержащий спиновый оператор редкоземельного иона $\mathbf{S}_R$ в *первой степени*. В результате анизотропия и магнитострикция линейно возрастают при увеличении концентрации R-ионов, и в этом смысле можно говорить об одноионном характере обеих величин.



Фиг. 4.36. Температурная зависимость констант магнитострикции материалов системы $Mn_xFe_{3-x}O_4$. (По измерениям Мияты и Фунатогавы [135].)

Филлипс и Уайт [131] сравнили измеренные константы магнитострикции со значениями, полученными из экспериментов по парамагнитному резонансу в образцах, подвергнутых внешнему механическому давлению. Опыты проводились на диамагнитных иттрий-галлиевом и иттрий-алюминиевом гранатах с малыми примесями редких земель. Результаты оценивались с помощью спинового гамильтониана (4.54), без учета члена, содержащего

[1]) Многочисленные экспериментальные данные и примеры содержатся в подробной обзорной статье Белова [138] (см. также [139]).

Таблица 4.12

КОНСТАНТЫ МАГНИТОСТРИКЦИИ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ *)

Феррит-гранат	$\lambda_{100}\cdot 10^6$				$\lambda_{111}\cdot 10^6$			
	$T=1{,}5$	4,2	78	296 К	1,5	4,2	78	296 К
Y	—	—0,7	—0,7	—1,4	—	—5,3	—5,2	—2,90
Sm	—	—	159	—	—	—	—183	—
Eu	—	—	86	—	—	—	9,7	—
Gd	—	8,1	4,4	0,17	—	—4,1	—4,7	—2,9
Tb	—	—	67	—	—	—	560	—
Dy	—	—390	—200	—20	—	—800	—140	—14
Ho	—	—	—80,2	—	—	—	—56,3	—
Er	—	—	10,7	—	—	—	—19,4	—
Tm	—	—	25	—	—	—	—31	—
Yb	97	—	—	—	—31	—	—	—

*) По Инде [118], Кларку и др. [137], Комстоку и др. [132].

Таблица 4.13

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ОДНОИОННЫХ КОНСТАНТ МАГНИТОСТРИКЦИИ, НАЙДЕННЫХ ПО ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭПР ОТ ДАВЛЕНИЯ, С РЕЗУЛЬТАТАМИ НЕПОСРЕДСТВЕННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ *)

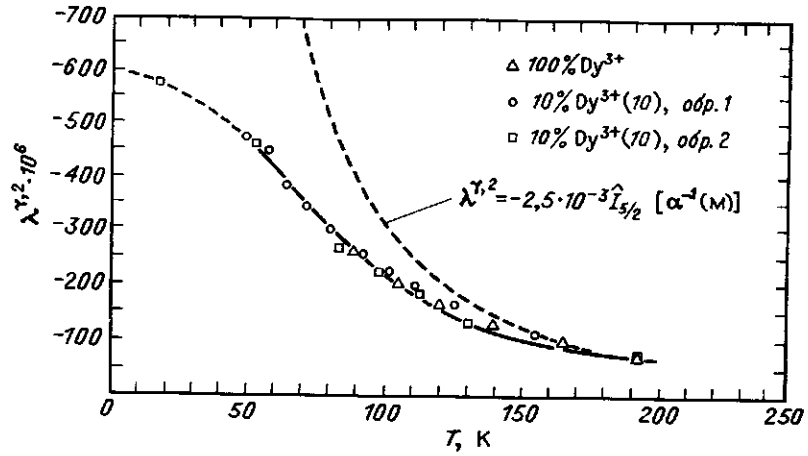
Приведенные значения представляют собой вклад редкоземельных ионов, т. е. из непосредственно измеренных значений вычтена величина константы магнитострикции чистого феррита-граната иттрия, как это было сделано для феррита-граната Gd.

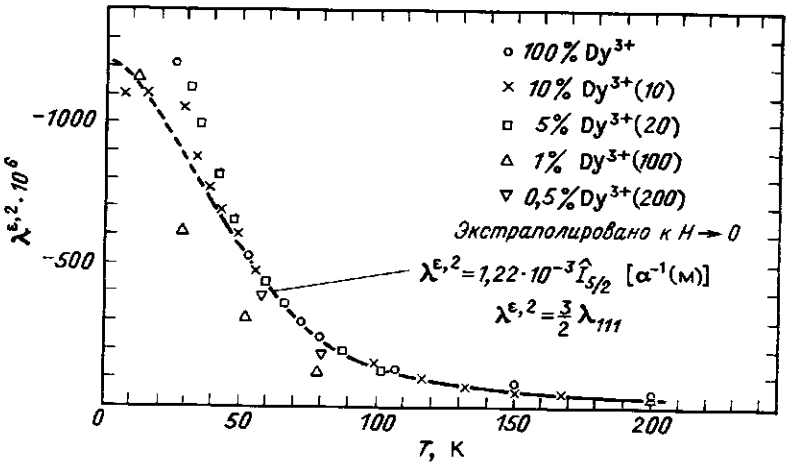
Феррит-гранат	$\lambda_{100}\cdot 10^6$		$\lambda_{111}\cdot 10^6$	
	ЭПР	Непосредственное измерение	ЭПР	Непосредственное измерение
Gd	4,2±2	8	1,7±2	1,2
Yb	82	49	34	—27,5
Er	216	420	—282	—300

*) По Комстоку [131]. Для феррита-граната Gd приведены значения из работы Кларка и др. [137].

$(\partial \mathbf{H}_{\text{обм}}/\partial\varepsilon_\mu)\, \boldsymbol{g}$ [1]). Значения констант магнитострикции, полученные таким способом, приведены в табл. 4.13. Подробное обсуждение магнитострикции редкоземельных гранатов содержится в работе [124].

[1]) Иначе говоря, использовалось предположение $\partial G/\partial\varepsilon_\mu \sim \partial g/\partial\varepsilon_\mu$.





Фиг. 4.37. Температурная зависимость констант магнитострикции ($\lambda_{100} = (^2/_3)\lambda^{\gamma,2}$ вверху, $\lambda_{111} = (^2/_3)\lambda^{\varepsilon,2}$ внизу), обусловленной ионами Dy^{3+} в $Dy_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ в пересчете на 100%-ное содержание Dy. (По Кларку и др. [137].)

Результаты доказывают пропорциональность между числом ионов Dy^{3+} в феррите и их влиянием на магнитострикцию. Сплошные кривые соответствуют теоретической температурной зависимости, рассчитанной на основе одноионного приближения. Согласие теории с опытом для λ_{111} оказывается исключительно хорошим. Расхождение теории с экспериментом в случае λ_{100} можно объяснить, если предположить, что эффективный спиновый гамильтониан для этого направления содержит более высокие степени S'_α, но при этом не нарушается пропорциональность величины λ_{100} концентрации ионов Dy.

§ 4.4. НАВЕДЕННАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Будем рассматривать кристалл как систему из N атомов (ионов), положение которых определяется радиус-векторами $\mathbf{r}_i$ ($i = 1, 2, \ldots, N$). При данной температуре его свободная энергия зависит в основном от этих N радиус-векторов. Если кристалл, кроме того, обладает спонтанной намагниченностью, то свободная энергия зависит от ориентации вектора намагниченности. Поэтому, полагая для простоты, что намагниченность везде имеет одно и то же направление и величину, можно записать

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}(\mathbf{r}_i, \mathbf{M}). \tag{4.61}$$

Если считать положение атомов неизменным, то останется лишь зависимость от $\mathbf{M}$. Тогда свободную энергию (4.61) можно (без учета магнитостатической энергии) представить в виде, соответствующем выражениям (4.5) — (4.7) для энергии магнитной кристаллографической анизотропии. Константы анизотропии становятся при этом функциями $\mathbf{r}_i$.

Перечисленные, вообще говоря, очевидные факты, следует иметь в виду, если мы хотим понять реакцию кристалла, в котором каким-либо способом (например, с помощью сильного магнитного поля) поддерживается неизменное направление вектора намагниченности, тогда как атомы имеют возможность занять энергетически наиболее выгодные позиции $\mathbf{r}_i$. Примером такой адаптации кристалла к магнитному состоянию может служить магнитострикция, о которой мы говорили выше. В этом случае в зависимости от направления $\mathbf{M}$ возникает спонтанная макроскопическая деформация кристалла, которая вызывается смещением атомов из идеальных положений и изменением расстояний между ними. Для этих изменений характерно, что взаимное расположение и конфигурация атомов в кристаллической решетке не меняются.

Однако в некоторых случаях кристалл может адаптироваться к данному магнитному состоянию несколько иным способом. Такие структуры, в которых, например, атомы или ионы двух сортов распределены статистически по эквивалентным позициям кристаллической решетки, в частности, неупорядоченные сплавы или обращенные шпинели, а также дефектные структуры, содержащие вакансии или атомы внедрения в междоузлиях, обладают, очевидно, значительно большими возможностями в смысле локального упорядочения атомов или дефектов. Запишем свободную энергию кристалла в виде

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \int (f_{\text{обм}} + f_K + f_{me} - \mathbf{M}\cdot\mathbf{H})\, dV, \tag{4.62}$$

где $\mathcal{F}_0$ не зависит от его магнитного состояния, а $f_{\text{обм}}$, f_K и т. д. представляют собой плотности энергии обменного взаимодействия, магнитокристаллической энергии, которые определяются

соответствующими выражениями (4.3)—(4.9). При таких условиях путем соответствующей перегруппировки атомов и вакансий можно из первоначального распределения получить ряд новых конфигураций, практически не меняя «немагнитной» части свободной энергии $\mathcal{F}_0$ (кристаллографически эквивалентные конфигурации). Конечно, различные локальные распределения могут и не быть эквивалентными в магнитном отношении (они могут в общем случае обладать различной «магнитной» свободной энергией $\mathcal{F} - \mathcal{F}_0$). Таким образом, принципиально возможно, что путем внутреннего перераспределения вещество адаптируется к заданному магнитному состоянию (например, при магнитном насыщении — к заданному направлению намагниченности), и в результате полная свободная энергия кристалла уменьшится. Такое изменение свободной энергии стабилизирует намагниченность. При этом, как уже говорилось, речь идет о конфигурациях, в которых величина $\mathcal{F}_0$ практически остается неизменной. Последнее ограничение связано с тем, что изменения «магнитных» вкладов в свободную энергию при перегруппировке атомов, а также дефектов решетки, как правило, очень малы и не могут компенсировать относительно больших изменений энергии, сопряженных с появлением кристаллографически неэквивалентных конфигураций [1]). Если кристалл намагничен однородно, то изменения в локальном распределении атомов могут существенно повлиять на величину членов f_K и f_{me}, что приведет к возникновению дополнительной анизотропии или магнитострикции. Мы будем рассматривать здесь первый эффект, который выражен сильнее и легче обнаруживается экспериментально.

Однако для того, чтобы могли осуществиться изменения в атомной конфигурации, атомы (ионы) должны иметь возможность перемещаться по кристаллу. Как уже упоминалось, при магнитострикции скорость деформации определяется упругими константами кристалла, его формой и общей массой, так что изменения магнитного состояния происходят обычно с незначительным запаздыванием [2]). Наоборот, изменения локального порядка при определенных условиях могут протекать очень медленно вследствие сильной температурной зависимости скорости диффузионного процесса. Такое свойство позволяет, однако, сохранить определенное упорядочение, стабилизирующее данное направление намагниченности, — для этого необходимо быстро охладить образец до достаточно низкой температуры, при которой движение атомов «замораживается». При таком «замораживании» первоначально стабилизированное направление намагниченности превра-

[1]) См. также стр. 97 и далее.

[2]) Если речь идет о периодических изменениях, то в том случае, когда частота изменения поля совпадает с одной из собственных частот образца, может возникнуть резонансное возбуждение механических колебаний кристалла.

щается в постоянное преимущественное направление, что проявляется как наличие дополнительной одноосной анизотропии. Поскольку эта анизотропия в кристалле вызывается лишь дополнительным намагничиванием в заданном направлении, говорят об *индуцированной*, или *наведенной магнитным полем анизотропии*. В настоящем параграфе мы обсудим наведенную анизотропию, прежде всего ферримагнитных окислов, ее природу и условия возникновения, а также связанный с этим круг вопросов.

Необходимо иметь в виду, что, хотя для «наведения» анизотропии чаще всего используется магнитное поле, ее создает не само это поле, а *намагниченность*. Поле нужно только для того, чтобы создать во всем образце однородную намагниченность, имеющую определенное направление. Однако можно получить наведенную анизотропию и без внешнего магнитного поля, если стабилизировать любое состояние с остаточной намагниченностью или размагниченное состояние образца и затем его заморозить. В последнем случае из-за наличия доменной структуры вектор намагниченности почти всегда имеет различное направление в разных частях образца; следовательно, направление наведенной анизотропии также меняется от участка к участку. Описанным способом осуществляется стабилизация доменных границ, которая приводит, в частности, к возникновению перетянутых петель гистерезиса (перминвар-эффект) и обусловливают ряд других явлений так называемого *магнитного последействия* (см. § 6.3).

Наведение одноосной анизотропии с помощью термомагнитной обработки (отжига в магнитном поле) вещества, в том числе и поликристаллических ферромагнетиков, уже давно используется в технологии получения некоторых ферромагнитных материалов, например, сплавов типа пермаллоя (Fe — Ni), которые благодаря этому приобретают анизотропные магнитные свойства. В ферритах это явление впервые обнаружили Като и Такеи [140], исследуя CoFe-ферриты состава $Co_xFe_{3-x}O_4$. Практическое применение такого технологического процесса, по крайней мере на первых порах, полностью опиралось на опыт и лишь позднее получило теоретическое обоснование в работах Нееля [65], Танигучи [141, 142], Слончевского [91] и других исследователей.

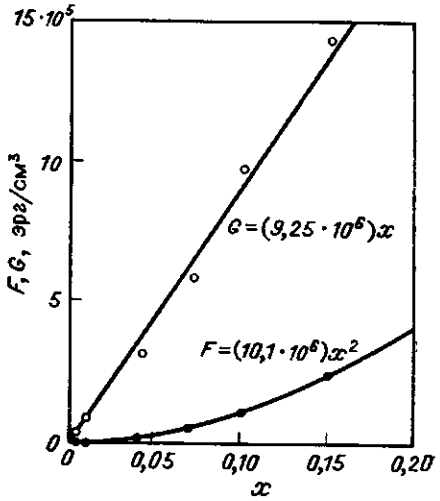
Наведенная анизотропия и связанные с ней явления интенсивно изучались в последние годы как в сплавах, так и в ферримагнитных окислах (см. например [143—145]). Из числа последних наибольшую анизотропию обнаруживают Co-содержащие ферриты и родственные им окислы. Это и неудивительно, если вспомнить, что даже в случае кубической анизотропии вклад ионов Co^{2+} в анизотропию по крайней мере на порядок превышает вклад большинства других ионов группы железа.

Природа наведенной анизотропии

При наличии наведенной анизотропии свободная энергия зависит не только от мгновенного направления вектора намагниченности, но и от того, в каком направлении была ориентирована намагниченность в процессе наведения анизотропии, или, другими словами, какое направление было стабилизировано в ходе этого процесса. Если характеризовать это направление единичным вектором $\boldsymbol{\beta} \equiv \{\beta_1, \beta_2, \beta_3\}$, а мгновенное направление вектора намагниченности, как обычно, единичным вектором $\boldsymbol{\alpha} \equiv \{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$ и ограничиться случаем кубического кристалла, то в первом приближении одноосной наведенной анизотропии соответствует следующий член в выражении для плотности свободной энергии:

$$f_{Ki}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = -F\sum_i \alpha_i^2\beta_i^2 - G\sum_{i\neq j}\alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j. \qquad (4.63)$$

Он представляет собой общее математическое выражение, которое описывает действие аксиально-симметричной физической величины на кубический кристалл и симметрично относительно α_i, β_i [1]). Так как это выражение характеризует *уменьшение* свободной энергии, обусловленное наведенной анизотропией, константы F, G можно всегда считать *не отрицательными* (фиг. 4.38). В дальнейшем мы покажем, каким образом можно получить выражение (4.63) с помощью соответствующей микроскопической модели наведенной анизотропии.



Фиг. 4.38. Зависимость констант наведенной анизотропии F и G от концентрации ионов Co^{2+} в кобальтзамещенном магнетите $Co_xFe_{3-x}O_4$. (По Пенойру и Бикфорду [146].)

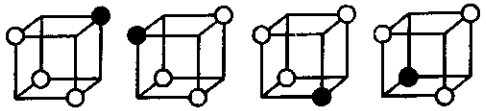
Измерения выполнены при комнатной температуре, отжиг в магнитном поле проводился при 375 К.

[1]) Формально выражение (4.63) идентично с выражением, описывающим магнитоупругую энергию кубического кристалла, деформированного растяжением или сжатием в направлении $\boldsymbol{\beta}$. Это следует из уравнения (4.13), если подставить в него выражения e_{ii} и e_{ij} из закона Гука (см. работу Киттеля и Голта [5], уравнение (7.19)). Однако такое сходство носит совершенно формальный характер; оно никак не связано с физической сущностью обоих явлений (наведенной анизотропии и магнитоупругого взаимодействия). Выражение (4.63) можно рассматривать как первый непостоянный член в разложении по степеням α_i, β_i которое удовлетворяет требованиям симметрии, вытекающим из кубической структуры кристалла. Оно было использовано Неелем [65] и Бикфордом [146] и во всех известных до сих пор случаях приводило к правильным результатам.

Как отметил Неель [65, 147], исходя из величины наведенной анизотропии, можно сделать вывод, что ее природа аналогична природе магнитной кристаллографической анизотропии. Для объяснения этого явления, конечно, недостаточно старых представлений, согласно которым анизотропия обусловливается локальными упругими напряжениями, возникающими при перегруппировке атомов и влияющими на намагниченность за счет магнитоупругого взаимодействия [148, 149]. При микрофизическом рассмотрении кристаллографической анизотропии в § 4.2 использовалось одноионное приближение. Мы обратимся к этой модели, оправдавшей себя применительно к ферримагнитным окислам, чтобы объяснить на простом примере механизм возникновения наведенной анизотропии и обсудить связанные с этим вопросы. Необходимо все же отметить, что таким способом удается лишь частично объяснить наведенную анизотропию. Для полного объяснения необходимо принять, что часть анизотропии обязана своим существованием наличию ионных пар или более сложных конфигураций ионов.

Одноионная модель. Эта модель основана на предположении, что вклады отдельных магнитных ионов в энергию анизотропии аддитивны. Исходным пунктом при этом является энергетический спектр иона в кристалле. Такой спектр отличается от спектра свободного иона, поскольку ион испытывает взаимодействие с кристаллическим полем и эффективным обменным полем. При наличии $L - S$-связи это приводит к зависимости энергии иона от направления вектора намагниченности. Перегруппировка ионов, которую мы упоминали в связи с возникновением наведенной анизотропии, в принципе может повлиять на взаимодействия, принимающие участие в создании наведенной анизотропии, и изменить вклады отдельных ионов в энергию анизотропии. Наиболее существенны при этом изменения, связанные с кристаллическим полем. Такие изменения могут происходить двумя путями. Во-первых, соответствующий ион может перейти в позицию, в которой кристаллическое поле имеет наиболее выгодную при существующем магнитном состоянии ориентацию и величину. Во-вторых, в результате перегруппировки окружающих ионов может произойти изменение кристаллического поля непосредственно в позиции, где расположен ион. Остановимся подробнее на первом случае.

Рассмотрим ферримагнитную шпинель, например Fe_3O_4 или $MnFe_2O_4$, в которой незначительная часть катионов в B-позициях замещена ионами Co^{2+}. Как известно, в решетке шпинели существует четыре вида B-позиций, соответствующие четырем пространственным диагоналям кубической элементарной ячейки (фиг. 4.39). В этих позициях кристаллическое поле обладает тригональной компонентой, параллельной соответствующей пространственной диагонали. При наличии намагниченности спектры ионов Co^{2+}, находящихся в позициях с различным направлением тригонального поля, вообще говоря, различны, так как согласно (4.47) положение спектрального уровня зависит от взаимной ориентации тригональной оси и эффективного обменного поля (см. фиг. 4.22). Расщепление основного дублета показывает, что энергия достигает наименьшего значения при $\Theta = 0$ или π (Θ — угол между $\mathbf{H}_{обм}$ и тригональной осью). Следовательно, локальная тригональная ось одновременно является и «направлением



Фиг. 4.39. Четыре возможности размещения изолированного иона Co^{2+} или изолированной катионной вакансии в октаэдрической подрешетке структуры шпинели.

легкого намагничивания» для каждого отдельного иона Co^{2+}. Таким образом, при произвольном направлении намагниченности (а следовательно, и $\mathbf{H}_{обм}$) некоторые позиции иона Co^{2+} оказываются энергетически более выгодными, чем остальные [1]). Наиболее выгодными будут, очевидно, те позиции, в которых соответствующее направление тригонального поля (т. е. соответствующее направление [111]) ближе всего к направлению намагниченности $\boldsymbol{\beta}$.

Предположим теперь, что кристалл нагрет до определенной температуры T_a ($T_a < T_c$), при которой ионы Co^{2+} могут менять свои положения. Если направление намагниченности $\boldsymbol{\beta}$ кристалла поддерживается неизменным, то по истечении определенного времени стабилизируется равновесное состояние, которое характеризуется средним числом N_i ($i = 1, 2, \ldots, 4$) ионов Co^{2+} в каждой из четырех неэквивалентных октаэдрических позиций. При малой концентрации ионов кобальта они перемещаются практически независимо друг от друга, поэтому N_i можно определить с помощью статистики Больцмана. Вероятность того, что ион Co^{2+} находится в позиции i-го типа, определяется суммой вероятностей отдельных состояний в спектре иона, находящегося в данном месте. Используя такие же обозначения, что и в (4.49), можно

[1]) Мы молчаливо предполагаем, что вклад других ионов в анизотропию в сравнении с вкладом ионов Co^{2+} столь мал, что им можно пренебречь.

написать [91]

$$N_i = \frac{N \sum_j \exp[-\varepsilon_j(\Theta_i')/kT_a]}{\sum_i z_i}, \qquad (4.64)$$

$$z_i = \sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j(\Theta_i')}{kT_a}\right], \quad N = \sum_i N_i.$$

Штрих при Θ_i означает, что речь идет о состоянии при температуре T_a. Равновесное состояние устанавливается в результате движения иона по кристаллу, т. е. в результате определенного диффузионного процесса, скорость которого, как и всех аналогичных тепловых процессов, характеризуется температурной зависимостью типа $\exp(Q/kT)$. Отсюда следует, что путем быстрого охлаждения до достаточно низкой температуры можно стабилизировать полученное распределение ионов. Свободную энергию, а также наведенную анизотропию можно вычислить с помощью соотношения (4.49), подставляя в него N_i из (4.64). Свободная энергия становится теперь функцией T, T_a, $\boldsymbol{\alpha}$, $\boldsymbol{\beta}$.

Сравнение полученного таким образом для f_{Ki} выражения с (4.63) показывает, что использованная модель дает лишь член с константой G, в то время как второй член («член F») равен нулю. В этом легко убедиться, если принять, что $\boldsymbol{\beta} \equiv [100]$. Тогда, согласно (4.63), имеем $f_{Ki} = -F\alpha_1^2$. С другой стороны, все Θ_i' будут равны, потому что все тригональные оси образуют с направлением $\boldsymbol{\beta}$ одинаковые углы. Поэтому $N_i = N/4$ для всех $i = 1, \ldots, 4$ и, следовательно, $F = 0$. В противоположность этому эксперимент [146, 150, 151] отчетливо указывает на существование отличного от нуля члена F для системы $Co_xFe_{3-x}O_4$ и для некоторых других шпинелей, содержащих Co^{2+} [1]). Чтобы понять это противоречие, обратимся к фиг. 4.38, на которых приведена зависимость экспериментально найденных констант G и F от концентрации Co^{2+} в $Co_xFe_{3-x}O_4$. Мы видим, что константа G, как и следовало ожидать, линейно возрастает при увеличении x, тогда как зависимость F от x является квадратичной. Отсюда можно сделать вывод, что одноионная модель справедлива лишь при $x \to 0$, когда отношение F/G тоже падает, стремясь к нулю. Кроме того, исходя из квадратичной зависимости члена F от x, можно считать, что он соответствует анизотропии ионных пар $Co^{2+} - Co^{2+}$,

[1]) В частности, аналогичный эффект наблюдался в Fe — Ni — Co-ферритах, для которых была подробно исследована температурная зависимость констант наведенной магнитной анизотропии [219*]. — *Прим. ред.*

которую одноионная модель описать не в состоянии, по крайней мере в приведенной форме [1]).

Вклад ионных пар и более сложных конфигураций в наведенную анизотропию. Перейдем теперь к вопросу о том, какой вклад в наведенную анизотропию вносят ориентированные группы, состоящие из двух и более ионов. При этом возможны два различных подхода к явлению. При первом подходе речь идет о простой модификации анизотропных одноионных вкладов. Такая модификация осуществляется путем упорядочения остальных ионов группы, т. е. просто путем изменения окружения соответствующего активного иона.

Предположим, что мы хотели бы объяснить таким путем, например, вклад ориентированных пар $Co^{2+} - Co^{2+}$ в наведенную анизотропию. Тогда мы должны были бы допустить, что анизотропия обусловливается таким же механизмом, как и в случае изолированных ионов Co^{2+}. Однако добавление другого иона кобальта в соседнюю октаэдрическую позицию приводит к изменению локальной симметрии и свойств кристаллического поля, а, возможно, и поля обменного взаимодействия, действующих на первый ион. В итоге результирующая анизотропия оказывается определенным образом связанной с ориентацией рассмотренной ионной пары относительно осей кристалла. Тачики использовал такое представление при обсуждении магнитной кристаллической анизотропии Co-феррита. Однако рассмотрение, например, вклада пар $Co^{2+} - Co^{2+}$ в наведенную анизотропию системы $Co_3Fe_{3-x}O_4$ не подтвердило правильности такого подхода [152].

При втором подходе рассматриваются вклады в анизотропию, обусловленные анизотропным характером обменных взаимодействий соответствующей пары ионов. В этом случае, как правило, отсутствуют конкретные представления о величине и характере вклада, поскольку теория анизотропного обмена в окислах пока еще недостаточно разработана. Это связано со сложностью существующей здесь ситуации: орбитальное состояние каждой катионной пары определяется локальным кристаллическим полем (которое в общем случае различно для обоих ионов пары) и потому соответствует симметрии последнего. По этой же причине здесь нельзя последовательно и без детальной проверки применять разработанные Неелем [65] и Танигучи [141] теории наведенной анизотропии, основанные на представлении об ориентационном упорядочении пар атомов. Дело в том, что в этих теориях рассматриваются взаимодействия псевдодипольного типа и не учитывается

[1]) Оказывается, что зависимость вида $F \sim x^2$ выполняется не всегда. Например, согласно результатам Пертеля [151], для $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ эта зависимость является приблизительно линейной.

влияние кристаллического поля (см. стр. 39). Однако поскольку некоторые авторы при интерпретации экспериментальных результатов опираются на теории подобного типа, мы здесь, несмотря на сделанные выше принципиальные оговорки, приведем в упрощенном виде основные идеи и результаты теории Нееля (не последнюю роль играет и ее поучительный характер).

Предположим, что в эквивалентных позициях решетки находятся два сорта атомов (ионов) A и B; в рассмотренном нами выше случае это могут быть ионы Co^{2+} и Fe. В общем случае могут существовать три различных типа пар соседних атомов, а именно $A-A$, $B-B$, $A-B$. Предположим, далее, что между атомами каждой пары существует псевдодипольное взаимодействие типа (4.34). Формально это можно представить таким образом, что каждой паре в соответствии с уравнением (4.36) приписывается энергия

$$w_{ij}=l_{ij}\left(\cos^2\Theta_{ij}-\frac{1}{3}\right),\quad ij=A,B. \tag{4.65}$$

Ради простоты будем считать, что одна из констант, скажем l_{BB}, значительно больше, чем две другие, l_{AA} и l_{AB} [1]), которые по этой причине можно не учитывать. Тогда $l_{BB}=l$ представляет максимальный выигрыш в энергии, который можно получить за счет образования пары $B-B$.

Рассмотрим такую пару: ее энергия, согласно (4.65), зависит от угла Θ между вектором намагниченности и радиус-вектором $\mathbf{r}$, связывающим данный атом с другим атомом. Число различных ориентаций радиус-вектора равно числу ближайших соседей любого атома в решетке [2]).

При температуре $T=T_a$, при которой атомы могут свободно перегруппировываться, вероятность существования выбранной пары $B-B$ в направлении $\mathbf{r}_q$ ($q=1,\ldots,n$) в состоянии равновесия определяется выражением

$$P_q=\frac{\exp\left[(-l_a\cos^2\varphi_q-{}^1/_3)/kT_a\right]}{\sum\limits_{q=1}^{n}\exp\left[(-l_a\cos^2\varphi_q-{}^1/_3)/kT_a\right]}\approx$$

$$\approx n^{-1}\left[1-\frac{l_a}{kT_a}\left(\cos^2\varphi_q-\frac{1}{3}\right)\right], \tag{4.66}$$

$$\cos\varphi_q=\frac{\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{r}_q}{|\mathbf{r}_q|},$$

[1]) Это предположение соответствует действительности, если мы рассматриваем октаэдрическую подрешетку шпинели и полагаем $A=Fe$, $B=Co^{2+}$.

[2]) Мы рассматриваем атомы в кристаллографически эквивалентных позициях.

так как $l_a \ll kT_a$. Здесь $\boldsymbol{\beta}\equiv\{\beta_1,\beta_2,\beta_3\}$ снова означает стабилизированное направление вектора намагниченности при температуре T_a, а l_a — величину l_{BB} при той же температуре. При малых концентрациях x атомов B выражение (4.66) непосредственно определяет равновесное распределение пар этих атомов в определенном направлении. Для этого необходимо лишь умножить P_q на общее число пар $B-B$ в 1 см^3, т. е. на множитель $nx^2N/2$ (N — общее число атомов A и B в 1 см^3). Если мы «заморозим» это распределение, то каждая пара $B-B$ будет вносить в энергию анизотропии в среднем вклад

$$w=l\sum_{q=1}^{n}P_q\left(\cos^2\varphi_q'-\frac{1}{3}\right),\quad \cos\varphi_q'=\frac{\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{r}_q}{|\mathbf{r}_q|}. \tag{4.67}$$

При этом через φ_q' обозначен угол между вектором намагниченности, ориентированным в направлении $\boldsymbol{\alpha}\equiv\{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3\}$, и радиус-вектором $\mathbf{r}_q$, соединяющим атомы. Принимая во внимание выражение (4.66) и умножая его на число пар $B-B$ в 1 см^3, получаем плотность энергии наведенной анизотропии:

$$f_{Ki}=\frac{nx^2l_alN}{2kT_a}\left(\frac{1}{9}-\frac{1}{n}\sum_{q=1}^{n}\cos^2\varphi_q\cos^2\varphi_q'\right). \tag{4.68}$$

В случае кубических кристаллов выражение (4.68) приводит к формуле (4.63). Расчет показывает, что константы F и G не являются независимыми: они связаны соотношением, зависящим от симметрии кристаллической решетки. Эти соотношения для разных решеток приведены в табл. 4.14. Они важны при сопоставле-

Таблица 4.14

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ F И G НАВЕДЕННОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ УПОРЯДОЧЕНИИ АТОМНЫХ ПАР В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ *)

г.ц.к. — гранецентрированная кубическая решетка, о.ц.к. — объемноцентрированная кубическая решетка; изотропная структура — поликристаллический материал.

Кристаллическая структура	F/A **)	G/A
г.ц.к.	1	4
о.ц.к.	0	1
п.к.	1	0
Изотроп.	1	2

*) По Тацигучи [142].

**) $A=nx^2ll_aN/2kT_a$.

нии теории с экспериментом, а в более сложных случаях могут помочь при решении вопроса о виде упорядочения.

Очевидно, что с помощью рассмотренной модели можно получить результаты, которые хотя бы в отношении типа угловой зависимости наведенной анизотропии согласуются с феноменологическим выражением (4.63), учитывающим требования макроскопической симметрии. Следовательно, согласно сказанному ранее, эти результаты должны согласовываться с экспериментом. Однако с целью проверки теории необходимо, чтобы выполнялись и соответствующие соотношения из табл. 4.14. Как уже упоминалось, эксперимент показывает, например, что в системе $Co_xFe_{3-x}O_4$ выполняется соотношение $G \sim x$, $F \sim x^2$, следовательно, здесь $G^{\text{парн}} \approx 0$. Из табл. 4.14 следует, что в согласии с теорией Нееля линии пар Co^{2+} — Co^{2+} должны ориентироваться параллельно ребрам элементарного куба, т. е. их ориентация должна соответствовать простой кубической решетке. Разумеется, эта симметрия не отвечает структуре шпинели, в которой линия, соединяющая два соседних иона октаэдрической решетки, параллельна диагонали грани (гранецентрированная решетка). Согласно табл. 4.14, в этом случае должно выполняться соотношение $G^{\text{парн}} = 4\ F$, что противоречит опыту [150].

Стремясь сохранить основные черты неелевской теории, Смит и Вейн [24] объясняют это противоречие существованием косвенного обменного взаимодействия, которое осуществляется через посредство ионов кислорода, лежащих в той же плоскости (100), что и рассматриваемая пара Co^{2+} — Co^{2+}. Поскольку взаимодействия не зависят от направления, можно предположить, что характеристическим направлением является направление, перпендикулярное плоскости (100), т. е. направление [100], и, следовательно, полная симметрия соответствует простой кубической решетке. Необходимо отметить, что иную эффективную симметрию вместо симметрии, соответствующей гранецентрированной решетке, по-видимому, можно было бы получить на основе рассмотрения прямых обменных взаимодействий. При этом необходимо учесть, что анизотропный характер взаимодействий обусловлен L — S-связью, которая зависит от ориентации намагниченности относительно орбитального момента. Как указывалось выше, орбитальный момент иона Co^{2+} ориентирован в направлении локальной тригональной оси. Следовательно, для двух соседних ионов Co^{2+} выделенной оказывается не только линия, соединяющая центры обоих ионов, но и направление [100], которое делит угол между обеими тригональными осями пополам. Тогда угловая зависимость энергии данной пары ионов Co^{2+} изображается в общем случае эллипсоидом [150], что в экстремальном случае может привести к возникновению аксиальной симметрии в направлении [001] [1]). Не исключено, что обе концепции следует рассматривать как взаимно дополняющие друг друга.

Главная причина несостоятельности теории Нееля заключается, очевидно, в том, что в ней не учитывается влияние симметрии и физических свойств окружения на соответствующую ионную пару. Но как только мы перестаем считать рассматриваемую пару ионов полностью «изолированной», мы фактически вообще отказываемся от парной модели наведенной анизотропии. Тогда перед нами возникает задача исследовать вклад, вносимый в анизотропию большими ионными группами и их конфигурацией. Формально такую задачу можно решить, выбрав определенную (не очень большую) часть кристалла и исследовав все возможные атомные (ионные) конфигурации в этой области [152, 153]. Эти конфигурации определяют *локальные микросостояния* рассматриваемого кристалла. Можно определить их энергию, которая, кроме собственно энергии связи, в общем случае содержит и магнитные вклады. Из числа последних нас интересуют те вклады, величина которых зависит от направления намагниченности. В этой модели вклады отдельных конфигураций в наведенную анизотропию снова рассматриваются как *аддитивные*, поэтому необходимо знать, как часто каждая из конфигураций встречается в рассмотренном кристалле. Если частоту появления таких конфигураций обозначить $N_1, N_2, \ldots, N_Q$, то полную энергию анизотропии можно записать в виде

$$F_K^{\text{полн}}(\alpha, \beta) = F_K(\alpha) + F_{Kl}(\alpha_l, \beta) = \sum_G N_G(\beta)\, f_K^G(\alpha), \qquad (4.69)$$

где F_K не зависит от направления намагниченности β в момент возникновения наведенной анизотропии и поэтому соответствует обычной магнитокристаллической анизотропии [1]).

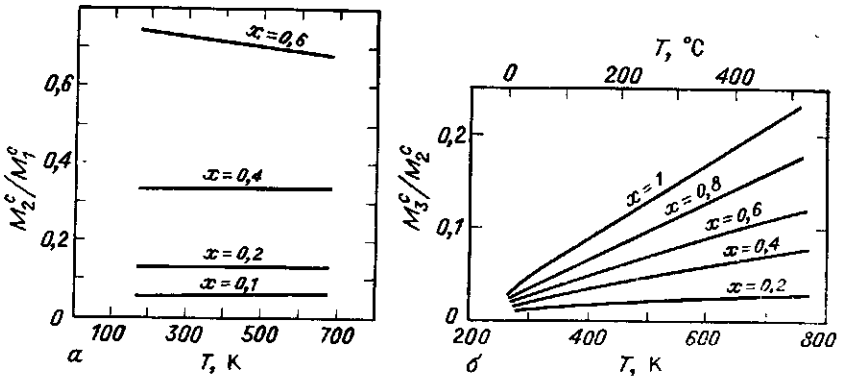
Частоты появления конфигураций $N_1, N_2, \ldots, N_Q$ формально можно рассматривать как компоненты Q-мерного вектора $\boldsymbol{N} \equiv \{N_1, \ldots, N_Q\}$, который определяет общее состояние кристалла. Задача нахождения их равновесных значений аналогична решению проблемы ближнего порядка, поэтому можно использовать какой-нибудь из применяемых для этой цели методов [154]. Следует заметить, что при увеличении размеров рассматриваемой основной области кристалла весьма возрастают математические трудности и задача практически становится неразрешимой. Трудности связаны с увеличением числа конфигураций, которые необходимо учитывать.

Нида и Мива [152] решили рассматриваемую проблему для шпинели $Co_xFe_{3-x}O_4$ с малым количеством катионных вакансий.

[1]) Сложный характер наведенной магнитной анизотропии был обнаружен в монокристалле $Ni_{0,620}Co_{0,150}Fe^{2+}_{0,260}Fe^{3+}_{2,016}\,\square_{0,004}O_4^{2-}$ и объяснен на основе предположения об одновременном упорядочении ионных пар и отдельных ионов Co^{2+} [220*].— *Прим. ред.*

[1]) Если магнитокристаллическая (кубическая) и наведенная (одноосная) анизотропии в простейшем случае обусловлены одними и теми же конфигурациями (например, изолированными ионами Co^{2+} в четырех различных позициях решетки шпинели), то относительное изменение частоты появления этих конфигураций, непосредственно ответственной за возникновение одноосной наведенной анизотропии, одновременно может, конечно, повлиять на величину основной кубической анизотропии. Однако обычно этим эффектом можно пренебречь.

В качестве основной области кристалла они выбрали в сущности октант типа «*B*», который содержит четыре катиона, расположенных в вершинах правильного тетраэдра. Если три вершины заняты одинаковыми катионами, а четвертая каким-то другим (например, если в вершинах расположены один ион Co^{2+} и три иона Fe^{3+}), то, как видно из фиг. 4.39, существуют всего четыре возможных расположения. При двух парах различных катионов (например, пара Co^{2+} — Co^{2+} и пара Fe^{3+} — Fe^{3+}) число различных конфигураций равно 6 и т. д. Таким образом в случае катионов двух типов всего можно получить 16 различных упорядочений. Основная



Фиг. 4.40. Относительное число конфигураций четырех катионов с одним (M_1^C), двумя (M_2^C) и тремя (M_3^C) катионами Co^{2+}, вычисленное для случая термодинамического равновесия из данных относительно энергии ближнего порядка. (По Иде и Миве [152].)

Вычисления проводились для феррита $Fe^{3+}[Co_x^{2+}Fe_{1-x}^{2+}Fe^{3+}]O_4$.

область кристалла наряду с катионами, конечно, содержит и анионы. Граничная поверхность проводится таким образом, чтобы для «идеальной» обращенной шпинели со средним катионным зарядом в B-позиции $q = 2.5$ полный заряд рассматриваемой области был равен нулю. В этом предположении Иида и Мива рассчитали для отдельных конфигураций эффективную кулоновскую энергию и конфигурационную энтропию. Путем минимизации полной свободной энергии они получили равновесные значения $N_1, \ldots, N_Q$. Указанный способ решения задачи не учитывает магнитные вклады (даже анизотропные) и никак не выделяет те конфигурации, которые становятся неэквивалентными лишь при наличии намагниченности [1]).

[1]) С этой точки зрения эквивалентны, например, и конфигурации, изображенные на фиг. 4.39.

Будем считать, что значения энергии анизотропии малы по сравнению с разностью кулоновских энергий и, следовательно, при учете намагниченности частота появления конфигураций данного типа (например, общее число «изолированных» пар Co^{2+} — —Co^{2+} и др.) не меняется. При таких предположениях расчет Иды и Мивы позволяет составить представление об относительном вкладе, вносимом в анизотропию отдельными типами конфигураций. Тогда проблему наведенной анизотропии можно решить самостоятельно для каждого отдельного типа конфигураций, а сумму в (4.69) распространить на различные типы конфигураций. Значение подобных вычислений связано, главным образом, с оценкой весового множителя для различных вкладов в наведенную анизотропию, что важно с точки зрения возможности некоторого упрощения (фиг. 4.40).

Конечно, фактически вычисления весьма сложны, так что обычно не удается выйти за рамки феноменологической теории; исключение составляют лишь простейшие случаи, когда вклады в наведенную анизотропию носят одноионный характер. Если возвратиться к нашему примеру, магнетиту, в котором часть ионов железа замещена ионами кобальта, то, конечно, можно оценить, сколько ионов Co^{2+} из общего числа являются изолированными, какая часть образует пары Co^{2+} — Co^{2+} и т. д. (см. фиг. 4.40). Но так как мы не в состоянии вычислить анизотропию отдельных конфигураций, за исключением одноионных вкладов, то таким путем мы продвинемся не слишком далеко. В лучшем случае мы сможем лишь разделить отдельные вклады в анизотропию на основании их концентрационной или температурной зависимости и определить величину и характер соответствующих членов.

На примере шпинели, содержащей определенное, как правило, малое количество ионов Co^{2+} в октаэдрических позициях, наглядно выявляются основные факторы, обусловливающие наведенную анизотропию. Кобальт удобен в том отношении, что вклад ионов Co^{2+} в анизотропию превосходит все другие возможные вклады, которыми поэтому можно пренебречь. Величина наведенной анизотропии, вызванной ионами Co^{2+}, облегчает и экспериментальное ее изучение; именно по этой причине бóльшая часть экспериментальных работ в этой области выполнена на кобальтсодержащих системах (см., например [143, 146, 150—153, 155] [1])).

С другой стороны, необходимо иметь в виду, что в принципе всякий ион, который каким-либо образом вносит вклад в магнитную анизотропию, может, как и ион Co^{2+}, участвовать в создании наведенной анизотропии [2]). Необходимо только, чтобы выполнялись общие условия образования анизотропного локального

[1]) Нас интересовали, естественно, все работы, касающиеся наведенной анизотропии в ферримагнитных окислах. Эти исследования ограничиваются не только шпинелями; в них также уделяется значительное внимание окислам, содержащим Co^{2+} и обладающим гексагональной кристаллической структурой [94, 95].

[2]) Здесь особо следует отметить ионы Fe^{2+}.—*Прим. ред.*

упорядочения, о которых мы говорили ранее [1]). Поскольку чаще всего в этом случае речь идет об очень слабом эффекте, эти виды анизотропии изучены сравнительно мало. Обыкновенно анизотропия, обусловленная другими ионами, изучается в связи с кинетикой ее возникновения или исчезновения (релаксация наведенной анизотропии). Поэтому в следующем разделе, посвященном проблеме релаксации, мы обсудим лишь некоторые важные случаи. Отметим, что очень часто изучение релаксационных явлений дает полезную информацию, которая может быть использована при выяснении природы анизотропии.

Релаксация наведенной анизотропии

Общая постановка вопроса. Как следует из предыдущих рассуждений, для возникновения наведенной анизотропии или для ее изменения необходимо определенное упорядочение или перегруппировка ионов в кристаллической решетке. Процессы, обусловливающие эти изменения, протекают с конечной скоростью, и, как правило, имеют диффузионный характер. Проблема релаксации наведенной анизотропии в самом общем виде впервые была сформулирована Инодой [152, 153] [2]); на его представления опирается наше дальнейшее изложение.

При определении состояния кристалла будем исходить из частоты появления конфигураций N_G в рассматриваемой основной области кристалла (см. стр. 97). При термодинамическом равновесии эти частоты не зависят от времени, так что для соответствующего вектора состояния $\mathbf{N}^e \equiv \{\ldots, N_G^e, \ldots\}$ справедливо следующее выражение

$$\frac{d}{dt}\mathbf{N}^e = 0 \tag{4.70}$$

(индекс e указывает на то, что речь идет о равновесном состоянии). Если кристалл находится в некотором состоянии $\mathbf{N}$, которое при заданных внешних условиях (направлении вектора намагниченности или направлении и величине магнитного поля) не соответствует термодинамическому равновесию, то это состояние (а следовательно, и отдельные частоты N_G) будет изменяться со временем и приближаться к равновесному состоянию $\mathbf{N}^e = \mathbf{N}_\infty$. Сделаем определенные предположения о характере процессов, вызывающих релаксацию, в частности будем считать, что речь идет о марковском процессе, при котором отдельные акты, т. е. перескоки ионов или электронов взаимно не коррелированы. Тогда при малых

[1]) См. также монографию [221*].— *Прим. ред.*

[2]) Хотя Инда занимался прежде всего проблемой релаксации наведенной анизотропии в Co — Fe-шпинелях, основные положения его теории носят столь общий характер, что могут использоваться и в других случаях.

отклонениях от состояния равновесия мы можем записать систему линейных дифференциальных уравнений, которая в матричной форме имеет вид

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{N}-\mathbf{N}^e) = -\boldsymbol{D}(\mathbf{N}-\mathbf{N}^e). \tag{4.71}$$

Порядок матрицы $\boldsymbol{D}$ равен числу возможных конфигураций в рассматриваемой основной области, а ее симметрия определяется свойствами симметрии и топологическими свойствами этих конфигураций. Ее элементы дают частоту переходов между двумя конфигурациями. Так, например, элемент D_{GH} определяет частоту перехода конфигурации H в конфигурацию G. Следовательно, величина $D_{GH}N_H$ представляет собой изменение N_H в некотором временно́м интервале, обусловленное переходом $H \to G$. Диагональные элементы D_{GG} определяют для того же самого временного интервала общее изменение количества конфигураций G в результате их перехода в какую-нибудь другую конфигурацию. Поэтому очевидно, что $D_{GG} = -\sum_{H \neq G} D_{HG}$ [1]). В соответствии со смыслом матрицы $\boldsymbol{D}$ имеем также $\boldsymbol{D}\mathbf{N}^e = 0$. Если матрицу $\boldsymbol{D}$ привести к диагональному виду, то получим ее собственные значения λ^i и соответствующие им собственные векторы состояния $\mathbf{v}^i$, которые образуют базис конфигурационного пространства векторов $\mathbf{N}$ и удовлетворяют соотношению

$$\boldsymbol{D}\mathbf{v}^i = \lambda^i \mathbf{v}^i. \tag{4.72}$$

Тогда записанная в матричной форме (4.71) система линейных дифференциальных уравнений при введенных выше предположениях имеет решение вида

$$\mathbf{N}-\mathbf{N}^e = \sum_i a^i \exp(-\lambda^i t)\,\mathbf{v}^i. \tag{4.73}$$

Отсюда ясен смысл собственных значений λ^i; они представляют собой величины, обратные временам релаксации,

$$\tau^i = \frac{1}{\lambda^i}. \tag{4.74}$$

[1]) Матричные элементы D_{GH} можно также интерпретировать следующим образом. Пусть W_{GH} есть вероятность того, что во временно́м интервале $t + dt$ происходит переход $H \to G$. Тогда $W_{GG} = 1 - \sum_{H \neq G} W_{HG}$ есть вероятность того, что в том же самом временно́м интервале конфигурация G остается неизменной. Если мы хотим теперь записать соответствующие *частоты* переходов, то необходимо перейти к производным $D_{GH} \equiv dW_{GH}/dt$, которые мы считаем не зависящими от t.

Последние определяют скорость и характер процесса, путем которого вектор состояния $\mathbf{N}$ приближается к равновесному состоянию, характеризуемому вектором $\mathbf{N}^e$. Совокупность всех этих величин представляет собой спектр релаксации системы при заданных внешних условиях. Коэффициенты определяются исходными конфигурациями, т. е. начальными условиями при $t = 0$.

В большинстве случаев наведенная анизотропия и ее релаксация изучаются следующим образом. После того как образец был намагничен в направлении $\boldsymbol{\beta}$ и пришел в равновесное состояние, магнитное поле, а вместе с ним и вектор намагниченности поворачивают в новое направление $\boldsymbol{\alpha}$. Затем измеряют изменение во времени вращающего момента, который соответствует одноосной наведенной анизотропии, созданной в исходном положении $\boldsymbol{\beta}$. Это означает, что образец непосредственно после изменения направления поля оказывается в термодинамически неравновесном состоянии и с течением времени постепенно релаксирует в состояние равновесия, соответствующее новому направлению поля. При этом происходит разрушение первоначальной наведенной анизотропии и, возможно, возникновение новой анизотропии, стабилизирующей намагниченность в направлении $\boldsymbol{\alpha}$. В качестве направлений $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$ обычно выбираются кристаллографические направления [100] или [110] в плоскости (001), поскольку таким образом можно отделить друг от друга релаксацию анизотропии, описываемой членами с коэффициентами F и G в общем выражении (4.63) [1]).

Приведенная выше формулировка и намеченное решение релаксационной задачи соответствуют, очевидно, эксперименту именно такого типа. Следовательно, если из общего решения (4.73) известна зависимость $\mathbf{N}$ от времени, с помощью (4.69) можно найти и временную зависимость анизотропии. В результате получается следующее общее выражение (на единицу объема):

$$f_K(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}, t) = V^{-1} \sum_G N_G(\boldsymbol{\beta}, t) f_K^G(\boldsymbol{\alpha}) =$$
$$= V^{-1} \sum_G \Big(\sum_j a^j(\boldsymbol{\beta}) \exp(-\lambda^j t) v_G^j\Big) f_K^G(\boldsymbol{\alpha}) =$$
$$= V^{-1} \sum_j \Big[a^j \Big(\sum_G v_G^j f_K^G\Big) \exp(-\lambda^j t)\Big], \qquad (4.75)$$

[1])Если мы исследуем уменьшение со временем вращающего момента в плоскости (001), то при повороте поля из направления $\boldsymbol{\beta} \equiv [100]$ в направление $\boldsymbol{\alpha} \equiv [110]$ измеряем релаксацию анизотропии, описываемой членом с F, а при $\boldsymbol{\beta} \equiv [110]$, $\boldsymbol{\alpha} \equiv [100]$ — соответственно релаксацию анизотропии, описываемой членом с G. Справедливость первого утверждения непосредственно следует из (4.63) (см. также стр. 92). Чтобы убедиться в справедливости второго утверждения, вспомним, что направление [110] делит пополам угол между взаимно перпендикулярными направлениями [100] и [010]. Следовательно, если в направлении $\boldsymbol{\beta} \equiv [110]$ наведена анизотропия F- типа, то вращающий момент в направлении [100] равен нулю.

которое после исключения члена с кубической симметрией [1]) можно сопоставить с феноменологическим выражением

$$f_{Ki}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}, t) = -F(t) \sum_i \alpha_i^2 \beta_i^2 - G(t) \sum_{i \neq j} \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j. \qquad (4.63')$$

В некоторых экспериментах, к которым относится, например, изучение вращательного гистерезиса [156—158] или явления магнитного последействия (см. § 6.3), релаксация наведенной анизотропии происходит не при таких простых и неизменных условиях. Здесь, в частности, направление магнитного поля и, следовательно, намагниченности изменяются со временем, так что наведенная анизотропия в данный момент времени t и при определенном направлении $\boldsymbol{\alpha}$ вектора намагниченности зависит от предшествующих изменений его направления со временем. Если предшествующие направления поля и вектора намагниченности характеризовать величиной $\boldsymbol{\beta}$, то $\boldsymbol{\beta} = \boldsymbol{\beta}(\Theta)$ будет функцией времени Θ ($\Theta < t$). Тогда в уравнении (4.71) будет зависеть от времени не только вектор $\mathbf{N}$, описывающий фактическое состояние в данный момент, но и соответствующий вектор равновесного состояния $\mathbf{N}^e$. Ради простоты ограничимся случаем единственной постоянной времени $\tau = \lambda^{-1}$. Тогда уравнение (4.71) можно заменить следующей системой:

$$\frac{dN'_\rho}{dt} = -\frac{N'_\rho - N'_{\rho\infty}}{\tau}, \qquad \rho = 1, 2, \ldots, \qquad (4.76)$$

в которой N'_ρ в общем представляет собой некоторую линейную комбинацию первоначальных компонент N_i вектора состояния $\mathbf{N}$. Каждая из возможных конфигураций основной области вносит определенный вклад в суммарную энергию наведенной анизотропии. Если эту энергию в любой момент $\Theta < t$ отнести к произвольному виртуальному конечному направлению $\boldsymbol{\alpha}$ вектора намагниченности [которое нам удобно идентифицировать с окончательным положением $\boldsymbol{\alpha}(t)$ [2])], то вклады отдельных конфигураций пропорциональны частотам их появления N_i или N'_ρ. Следовательно, вместо системы (4.76) можно записать единственное уравнение

$$\frac{df_{Ki}}{d\Theta} = -\frac{f_{Ki} - f_{Ki\infty}(\Theta)}{\tau}. \qquad (4.77)$$

[1]) Эта часть соответствует изменению кубической анизотропии со временем. По сравнению с равновесным значением кубической анизотропии такое изменение обычно очень мало.

[2]) Для бо́льшей наглядности можно представить, что вектор намагниченности, достигнув направления $\boldsymbol{\beta}(\Theta)$ за время Θ, так быстро поворачивается в направлении $\boldsymbol{\alpha}$, что такое «виртуальное» изменение не разрушает локального упорядочения. Следовательно, мы измеряем таким путем величину наведенной анизотропии, соответствующей направлениям $\boldsymbol{\beta}$ и $\boldsymbol{\alpha}$.

В этом уравнении через $f_{Ki\infty}(\Theta)$ обозначено равновесное значение энергии наведенной анизотропии, соответствующей направлениям $\boldsymbol{\beta}(\Theta)$ и $\boldsymbol{\alpha}$, т. е. анизотропии, которая возникла бы в случае, если бы вектор намагниченности, достигнув в любой момент Θ положения $\boldsymbol{\beta}$, остался в этом положении и стабилизировался. Общее решение уравнения (4.77) имеет вид

$$f_{Ki}(t) = f_{Ki}(0)\, e^{-t/\tau} + \int_0^t f_{Ki\infty}(\Theta)\, e^{-(t-\Theta)/\tau} \frac{d\Theta}{\tau}; \qquad (4.78)$$

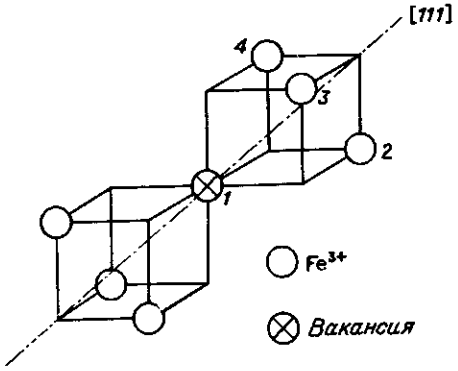
где $f_{Ki}(0)$ — начальное значение энергии наведенной анизотропии при $t = 0$. Если мы исходим из полностью размагниченного состояния, то можно считать $f_{Ki}(0) = 0$ (см. § 6.3).

Легко убедиться в том, что для ранее описанного простого релаксационного эксперимента решение (4.78) приводит к таким же результатам, как и первоначальное решение, полученное при постоянном значении $\mathbf{N}^e$. Если предположить, что поворот вектора намагниченности из направления $\boldsymbol{\beta}$ в направление $\boldsymbol{\alpha}$ происходит в момент времени $\Theta = 0$, то величина $f_{Ki\infty}(\Theta) = f_{Ki\infty}(\boldsymbol{\alpha})$ будет постоянной, не зависящей от Θ. Тогда второй член в (4.78) принимает вид

$$f_{Ki\infty}(\alpha)\left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right],$$

он выражает собственную энергию наведенной анизотропии, возникающей с течением времени в результате стабилизации намагниченности в направлении $\boldsymbol{\alpha}$. Этот член при измерениях не обнаруживается, так как направление $\boldsymbol{\alpha}$ является направлением легкого намагничивания и вращающий момент в этом направлении равен нулю. Первый член, $f_{Ki}(0)\exp(-t/\tau)$, описывает временно́й спад анизотропии, связанной со стабилизацией первоначального направления $\boldsymbol{\beta}$, и определяет величину вращающего момента, временну́ю зависимость которого мы измеряем в направлении $\boldsymbol{\alpha}$.

Простейший пример: изолированная вакансия. Поскольку рассмотренный выше общий подход к решению проблем релаксации на первый взгляд кажется абстрактным и сложным, попытаемся пояснить решение на простом примере. Рассмотрим шпинель, в которой в октаэдрических позициях находятся ионы одного сорта (например Fe^{3+}) и небольшое количество катионных вакансий. Вакансии могут быть локализованы в одной из четырех типов позиций, характеризуемых соответствующей осью симметрии третьего порядка. Если предположить, что их общее число N очень мало, то они оказываются изолированными [1]) (фиг. 4.41). Если теперь выбрать в качестве основной области кристалла октант, содержащий четыре расположенные в виде правильного тетраэдра октаэдрические позиции 1, 2, 3, 4, то достаточно ограничиться конфигурациями, образованными тремя катионами Fe^{3+} и одной вакансией (□). Как уже известно из предшествующего



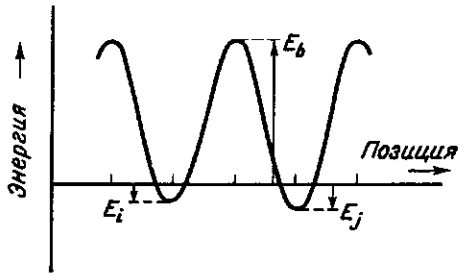
Фиг. 4.41. Изолированная катионная вакансия в октаэдрической позиции шпинели; направление, обозначенное [111], соответствует локальной тригональной оси.

изложения (см. стр. 90), существует всего 4 различных конфигурации, которые отличаются друг от друга направлением тригональной оси в месте нахождения вакансий (см. фиг. 4.39). Конфигурацию, которая содержит четыре (по предположению одинаковых) катиона, учитывать не нужно, так как она не вносит вклада в одноосную наведенную анизотропию. Соответствующие частоты появления конфигураций обозначим N_i ($i = 1, \ldots, 4$). Поскольку речь идет о локальном упорядочении в октаэдрической подрешетке, состояние кристалла определяется вектором $\mathbf{N} \equiv (N_1, \ldots, N_4)$. Очевидно, что величины N_i одновременно определяют число вакансий в четырех типах позиций в решетке шпинели.

Рассмотрим теперь переход от одной конфигурации к другой, который осуществляется в результате того, что катион и вакансия, находящиеся в соседних позициях, обмениваются друг с другом местами. Для этого катион должен преодолеть определенный энергетический барьер. Будем считать, что все четыре конфигурации энергетически эквивалентны, как это имеет место, когда, на-

[1]) Наряду с малой концентрацией здесь играют важную роль куловоские силы, которые препятствуют скоплению нескомпенсированного электрического заряда и вызывают сильное взаимное отталкивание вакансий [152].

пример, намагниченность отсутствует или когда она ориентирована в направлении [100]. Тогда высота барьеров для всех четырех позиций катионов должна быть одинаковой и равной E_b. Если же вектор намагниченности ориентирован в произвольном направлении, то энергии отдельных конфигураций имеют различную величину, а потому различна также и высота барьеров, которые должен преодолеть ион (или, образно говоря, вакансия) при различных переходах (фиг. 4.42). Преодоление энергетических барьеров можно рассматривать как термически активированный процесс, вероятность которого пропорциональна $\exp(-E/kT)$. Следовательно, число перескоков ионов из позиций соответствующего типа



Фиг. 4.42. Схематическое одномерное изображение потенциального барьера, который должна преодолеть вакансия при переходе из позиции i в позицию j (или обратно).

в единицу времени (т. е. их частота) равно $\nu_0 \exp(-E/kT)$. Теперь можно, обращаясь к фиг. 4.42, записать матрицу $\boldsymbol{D}$, введенную в предыдущем параграфе. Она имеет вид:

$$-\boldsymbol{D} \equiv$$

$$\equiv \begin{pmatrix} -6\nu_0 e^{-(E_b-E_1)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_2)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_3)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E)_4/kT} \\ 2\nu_0 e^{-(E_b-E_1)/kT} & -6\nu_0 e^{-(E_b-E_2)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_3)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_4)/kT} \\ 2\nu_0 e^{-(E_b-E_1)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_2)/kT} & -6\nu_0 e^{-(E_b-E_3)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_4)/kT} \\ 2\nu_0 e^{-(E_b-E_1)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_2)/kT} & 2\nu_0 e^{-(E_b-E_3)/kT} & -6\nu_0 e^{-(E_b-E_4)/kT} \end{pmatrix} =$$

$$= 2\nu \begin{pmatrix} -3e^{E_1/kT} & e^{E_2/kT} & e^{E_3/kT} & e^{E_4/kT} \\ e^{E_1/kT} & -3e^{E_2/kT} & e^{E_3/kT} & e^{E_4/kT} \\ e^{E_1/kT} & e^{E_2/kT} & -3e^{E_3/kT} & e^{E_4/kT} \\ e^{E_1/kT} & e^{E_2/kT} & e^{E_3/kT} & -3e^{E_4/kT} \end{pmatrix}, \qquad (4.79)$$

где $\nu = \nu_0 \exp(-E_b/kT)$. Множитель 2 возникает из-за того, что каждой из рассмотренных конфигураций основного тетраэдра соответствует другая конфигурация, симметрично расположенная вдоль той же самой тригональной оси таким образом, что вакансия является центром инверсии (центром симметрии) обеих конфигураций (см. фиг. 4.41). Полная вероятность произвольного перескока удваивается, так как из данной позиции вакансия с равной вероятностью может перейти в две эквивалентные симметрично расположенные позиции.

Как и в большинстве подобных случаев, здесь тоже можно предположить, что изменения энергий E_i при повороте намагниченности малы как по сравнению с E_b, так и по сравнению с kT, т. е. что $|E_i| \ll E_b$, $|E_i| \ll kT$. Тогда

$$\exp\frac{E_i}{kT} \approx 1 + \frac{E_i}{kT}, \qquad (4.80)$$

и

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}_0 + \boldsymbol{d}, \quad \boldsymbol{d} \ll \boldsymbol{D}_0, \qquad (4.81)$$

где

$$\boldsymbol{D}_0 = -2\nu \begin{pmatrix} -3 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -3 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -3 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & -3 \end{pmatrix} \qquad (4.82)$$

и

$$\boldsymbol{d} = -\frac{2\nu}{kT} \begin{pmatrix} -3E_1 & E_2 & E_3 & E_4 \\ E_1 & -3E_2 & E_3 & E_4 \\ E_1 & E_2 & -3E_3 & -3E_4 \\ E_1 & E_2 & E_3 & -3E_4 \end{pmatrix}. \qquad (4.83)$$

Если положить $\bar{N}_i = N/4$, $N_i = \bar{N}_i + n_i$, $\mathbf{n} \equiv \{n_1, \ldots, n_4\}$, то, очевидно, $\boldsymbol{D}_0\bar{\mathbf{N}} \equiv 0$, $\bar{\mathbf{H}} \equiv \{N/4, N/4, N/4, N/4\}$ и, следовательно,

$$\frac{d\mathbf{n}}{dt} = -\boldsymbol{D}_0\mathbf{n} - \boldsymbol{d}\bar{\mathbf{N}}. \qquad (4.84)$$

Наконец, если аналогично $\mathbf{N}^e$ ввести равновесный вектор $\mathbf{n}^e \equiv \mathbf{n}_\infty$, который в силу равенства $d\mathbf{n}^e/dt = 0$ должен удовлетворять условию

$$\boldsymbol{D}_0\mathbf{n}^e + \boldsymbol{d}\bar{\mathbf{N}} = 0, \qquad (4.85)$$

то получим уравнение релаксации

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{n} - \mathbf{n}^e) = -\boldsymbol{D}_0(\mathbf{n} - \mathbf{n}^e). \qquad (4.86)$$

Оно имеет такой же вид, как и уравнение (4.71), за исключением того, что вектор $\mathbf{N}$ заменен вектором отклонения $\mathbf{n}$, а исходная матрица $\boldsymbol{D}$ — матрицей $\boldsymbol{D}_0$, которая не зависит от направления

намагниченности. Этот искусственный прием может быть использован и в других более сложных случаях, если сохраняют силу соотношения (4.80) и (4.81). Его физический смысл состоит в том, что временна́я зависимость релаксации при введенных предположениях определяется свойствами матрицы $\boldsymbol{D}_0$, а отнюдь не изменениями частот появления конфигураций из-за зависимости равновесного упорядочения от направления намагниченности.

Матрица $\boldsymbol{D}_0$ имеет единственное (трехкратно вырожденное) отличное от нуля собственное значение

$$\lambda = \tau^{-1} = 8\nu = 8\nu_0 \exp\left(\frac{-E_b}{kT}\right), \tag{4.87}$$

которое согласно (4.74) определяет и время релаксации τ системы. Чтобы доказать справедливость этого результата, Инда и Ицука подставили вместо ν_0 значение, независимо найденное из анализа релаксации наведенной анизотропии ионов Co^{2+} в магнетите. Для чистого магнетита с малой концентрацией вакансий они вычислили таким способом энергию активации $E_b \equiv Q = 0{,}941$ эВ; это значение очень хорошо согласуется с непосредственно определенными из эксперимента значениями [159].

Приведенная простая модель соответствует в несколько идеализированной форме и механизму релаксации наведенной анизотропии, связанной с упорядочением вакансий, в ряде ферришпинелей с большим содержанием железа, которые мы подробнее рассмотрим позже. Если вакансию заменить электроном, то при аналогичных предположениях (малая концентрация электронов и один сорт катионов) можно перенести некоторые представления и на релаксационные явления, связанные с электронными перескоками и упорядочением валентностей ионов. При этом речь может идти и не о шпинелях. Так, например, феррит-гранат иттрия, легированный малым количеством Si, содержит в октаэдрических позициях определенное количество ионов Fe^{2+}, которые компенсируют заряд ионов Si^{4+}. Локальная симметрия этих позиций, как и в шпинели, является тригональной, так что векторы состояния и уравнения релаксации имеют такой же вид, как и в приведенном выше примере (см. [160]).

Поскольку электронные перескоки часто происходят и при относительно низких температурах, требование $|E_i| \ll kT$ не всегда выполняется. В этом случае нельзя применять приближение (4.80), приводящее к упрощенному уравнению релаксации (4.86), и необходимо рассматривать полную матрицу $\boldsymbol{D}$, учитывая и вклады, выражающие зависимость энергии от направления намагниченности. Тогда, согласно нашей модели, матрица $\boldsymbol{D}$ обладает тремя различными отличными от нуля собственными значениями. Следовательно, должны существовать также и три (хотя и относительно мало различающихся) времени релаксации. Однако, как показал Хант [160], можно упростить задачу, если ограничиться состояниями с намагниченностью,

лежащей в плоскости (001); тогда в силу симметрии имеют место соотношения $E_1 = E_2$, $E_3 = E_4$, а следовательно и $N_1 = N_2$, $N_3 = N_4$. Если записать зависимость положения обоих энергетических уровней от направления намагниченности (отсчитываемого от оси [100]) в виде

$$\begin{aligned} E_1 = E_2 &= -\frac{1}{3}\varepsilon \sin 2\Theta, \\ E_3 = E_4 &= -\frac{1}{3}\varepsilon \sin 2\Theta \end{aligned} \tag{4.88}$$

и ввести для характеристики заселенности первого уровня относительную величину $\xi = N_1/N$, то получим обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{d\xi}{dt} + 8\xi\nu \operatorname{csh}\left(\frac{\varepsilon \sin 2\Theta}{3kT}\right) = 2\nu \exp\left(\frac{\varepsilon \sin 2\Theta}{3kT}\right). \tag{4.89}$$

Его решение имеет вид

$$\begin{aligned} \xi(\Theta, \Theta^a, t) &= \xi^e(\Theta) + \xi^e(\Theta^a) - \xi^e(\Theta)\, e^{\nu P t}, \\ P &= 8 \operatorname{csh}\left(\frac{\varepsilon \sin 2\Theta}{3\,kT}\right). \end{aligned} \tag{4.90}$$

Оно отличается от решения для обсуждавшегося выше упрощенного случая тем, что частота релаксации умножается на множитель $\operatorname{csh}[(\varepsilon/3kT)\sin 2\Theta]$, зависящий от направления намагниченности и температуры.

Спектр релаксации, который получен в рассмотренном примере, особенно прост — он состоит из единственного дискретного значения. Если при анализе процесса релаксации расширить основную область и увеличить число рассматриваемых группировок ионов и их конфигураций, то спектр становится более сложным. Так, он будет, как правило, содержать большее число времен релаксации, а в определенных случаях (например, при больших концентрациях ионов, участвующих в создании наведенной анизотропии) может принимать характер непрерывного спектра. В каждом таком случае можно использовать подходящее феноменологическое описание, например так называемое логарифмическое распределение времен релаксации, более подробно рассмотренное в § 6.3, стр. 347 и далее. Можно предположить, что благодаря влиянию различных дефектов и несовершенств кристалла его в сущности дискретный спектр характеризуется определенными флуктуациями времен релаксации вблизи некоторого среднего значения, и таким образом фактически мы имеем дело с «релаксационными полосами» конечной ширины. Это заключение справедливо почти всегда, если речь идет о релаксации, связанной с электронными перескоками (см. стр. 120 и далее и § 6.3).

О роли вакансий в миграции ионов. В рассмотренном выше примере в соответствии с предположением перераспределение вакансий играло активную роль в возникновении наведенной анизотропии и ее изменениях (см. стр. 116 и далее). Однако вакан-

сии в процессах релаксации могут играть и другую, в сущности косвенную роль при переориентации ионных конфигураций. Наличие вакансий ускоряет и в значительной мере облегчает движение ионов по кристаллу. Движение осуществляется тогда просто путем перескоков ионов в соседние незанятые позиции в решетке (т. е. путем обмена местами катиона и вакансии). Такой процесс, по-видимому, энергетически гораздо более выгоден, чем процесс диффузии без непосредственного участия вакансий (диффузия через междоузлия). Однако, с другой стороны, точное решение задачи о процессах релаксации, протекающих при участии вакансий, сравнительно сложно, хотя здесь и можно использовать кратко описанный выше общий формализм Инды. Трудности связаны не только с необходимостью учета других конфигураций, которые наряду с активными ионами (например, Co^{2+}) содержат также вакансии. Существенное значение имеет и тот факт, что из-за обычно ничтожной концентрации вакансий каждая из них должна *последовательно* участвовать в переориентации большого числа ионных конфигураций. Ниже приводятся некоторые соображения, которые должны помочь читателю понять проблему перераспределения ионов с участием вакансий и пояснить отдельные качественные выводы, вытекающие из более точного анализа, проведенного Индой [152, 153]. В качестве конкретного примера вновь рассмотрим шпинель с общей формулой $Co_xFe_{3-x}O_4$. Однако необходимо обратить внимание на то, что если речь идет о релаксации, вызванной перераспределением ионов в кристалле, то посредническая роль вакансии аналогичным образом проявляется и у других ферритов.

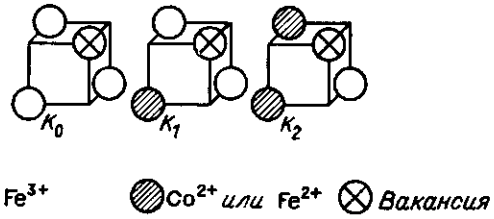
Прежде всего напомним, что, если ион Co^{2+} меняет свое местоположение путем перескока в незанятую позицию, то сначала должна возникнуть конфигурация, в которой вакансия занимает ближайшую соседнюю к этому иону позицию. Основные типы конфигураций с вакансиями, которые учитываются при решении задачи, изображены на фиг. 4.43 [1]). Согласно оценке, проведенной Индой [152] на основе анализа энергий ближнего порядка, вероятности появления конфигураций K_0, K_1, K_2 характеризуются следующими соотношениями (для температур от 80 °C до 300 °C):

$$K_1 : K_0 \sim 0{,}003 \div 0{,}045,$$
$$K_2 : K_1 \sim 10^{-5} \div 10^{-3}.$$

Отсюда следует, что переориентации через посредство конфигурации K_1 осуществляются значительно легче, а поэтому и протекают быстрее, чем переориентации с участием конфигурации K_2.

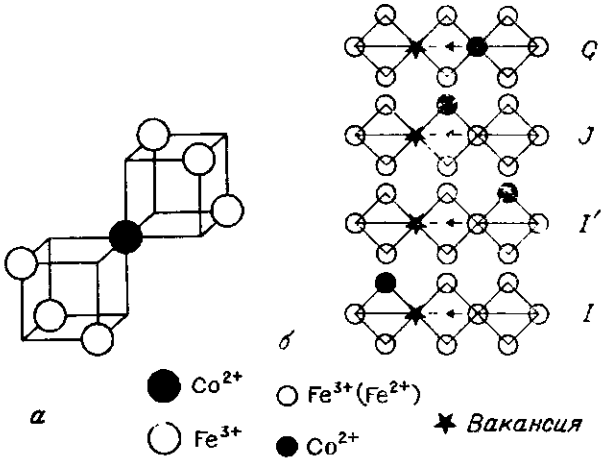
[1]) Конфигурации, состоящей из трех ионов Co^{2+} и одной вакансии, соответствует столь большая энергия, что этот случай можно не учитывать.

Как уже упоминалось ранее, ионы Co^{2+} могут быть либо «изолированными», либо образовывать пары или более сложные ионные группы (тройки, цепочки). Миграция изолированного иона



Фиг. 4.43. Основные конфигурации четырех октаэдрических позиций в $Co_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$, из которых одна позиция остается незанятой.
Этим конфигурациям соответствуют различные кулоновские энергии ближнего порядка.

Co^{2+} (фиг. 4.44, *а*) осуществляется всегда с участием конфигурации K_1, которая возникает, когда какой-либо из соседних ионов Fe обменивается местами с вакансией. Можно ожидать, что результирующее время релаксации будет относительно малым. В про-



Фиг. 4.44. *а* —«изолированный» ион Co^{2+}; *б* — схематическое представление различных возможных изменений положения изолированного иона Co^{2+}, обусловленных миграцией вакансий. (По Инде и Миве [152].)

цессе участвуют перескоки различных типов (схематически они представлены на фиг. 4.44, *б*), однако переориентация изолированных ионов Co^{2+} характеризуется единственным временем релаксации τ, которое определяется соотношением

$$\frac{1}{\tau} \approx 8\rho' I' \cdot \frac{C}{I} \approx 4{,}65\rho\bar{\nu}\exp\frac{-Q}{kT}; \qquad (4.91)$$

здесь $\bar{\nu}$ и Q представляют собой соответственно эффективные значения частотного множителя и энергии активации. Таким образом, время релаксации обратно пропорционально концентрации вакансий ρ [1]), причем $\rho' = p\rho$ ($p = 0{,}5815$) — эффективное число вакансий, участвующих в процессе [2]). Через I', I, C обозначены частоты, соответствующие перескокам, обозначенным на фиг. 4,44, *б* теми же буквами. Эксперимент [153] дает значения $\bar{\nu} = 7{,}5 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$ = 1 и $Q = 1$ эВ.

Сравнение этого значения энергии активации с энергией активации процесса простого упорядочения вакансий (см. стр. 108) показывает, что величина Q несколько выше. Это, возможно, связано с тем обстоятельством, что ион Co^{2+} больше и тяжелее иона Fe^{3+}, из-за чего энергетический барьер, препятствующий его переходу в соседнюю незанятую позицию, имеет бо́льшую высоту. Кроме того, имеет значение и тот факт, что переходы I, I' происходят между состояниями с несколько различной энергией, поэтому барьер для перехода I' будет выше, чем для перехода I в обратном направлении

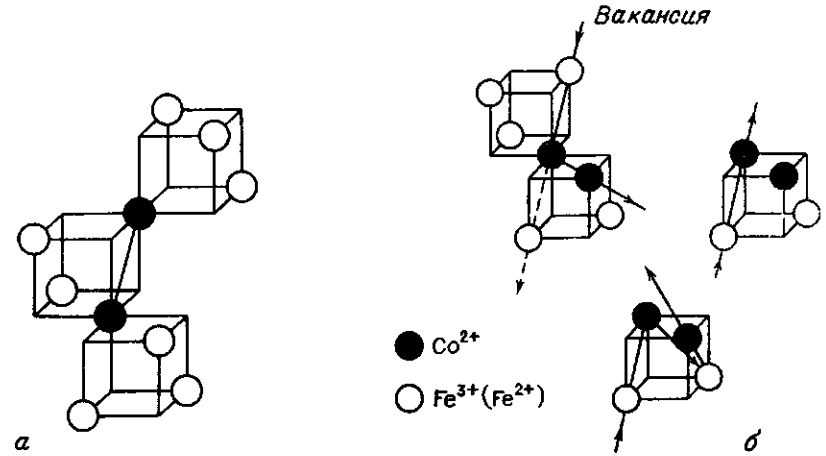
На фиг. 4.45 и 4.46 изображены возможности переориентации пар Co^{2+} — Co^{2+} или целой цепочки ионов Co^{2+}. Как для пар, так и для цепочек ионов имеется в сущности две возможности, а именно вакансия может приближаться к иону либо таким образом, что возникает конфигурация K_1, либо таким образом, что возникает конфигурация K_2. Если мы говорим о цепочке ионов, то в первом случае начинается постепенная миграция ионов Co^{2+} от края цепочки (направление движения вакансии V_1). Во втором случае вакансия начинает приближаться к какому-нибудь из внутренних катионов цепочки (например № 3, направление движения вакансии V_2). Согласно сказанному выше, первый из двух механизмов должен быть более эффективным и быстрым. Поскольку ионы Co^{2+} образуют группы, содержащие по три иона (это необходимо иметь в виду при повышенных концентрациях кобальта), перестройка такой группы возможна лишь через посредство конфигурации K_2. Как показал анализ, проведенный Индой, процесс переориентации пар ионов характеризуется двумя различными значениями времени релаксации, в то время как при участии в процессе релаксации бо́льших групп ионов Co^{2+} (в случае высоких концентраций Co) возникает значительный разброс постоянных времени. Этот вывод подтверждается результатами экспериментов [150, 152, 153].

---

[1]) Величина ρ определяет относительное количество незанятых позиций в октаэдрической подрешетке.

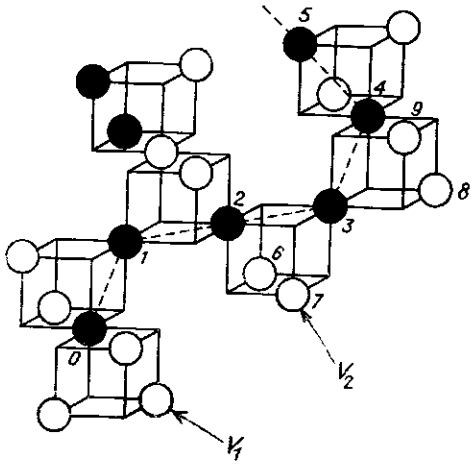
[2]) ρ' означает вероятность появления вакансии среди соседних ионов Fe 1, 2, . . ., 6 на фиг. 4.44, *а*. Вообще $\rho' \neq \rho$ из-за взаимодействий иона Co^{2+} с ионами второй координационной сферы.

Подробный анализ экспериментальных результатов показывает, далее, что при диффузии вакансий важную роль играет



Фиг. 4.45. Пара Co^{2+} — Co^{2+} (*а*) и возможные способы ее переориентации (*б*). (По Инде и Миве [152].)

Если рассматривать пару как изолированную, то в общем случае существует шесть возможных ориентаций, которые определяются шестью диагоналями граней элементарного куба. На фиг. *б* стрелки изображают приблизительное направление движения вакансии. Штриховая линия указывает разрушение пары.



Фиг. 4.46. Пример цепочки из ионов Co^{2+} в октаэдрических позициях шпинели. (По Инде и Миве [152].)

Стрелки V_1, V_2 указывают направление приближения вакансии, благодаря которой оказывается возможной переориентация цепочки.

также миграция электронов. Если такая миграция коррелирует с движением вакансий, то за счет действия электростатических

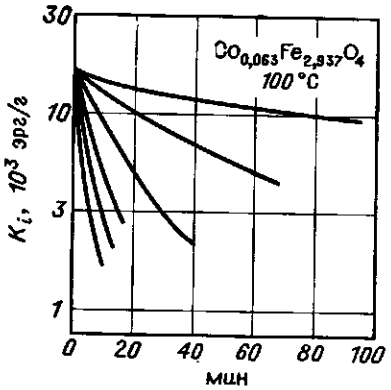
сил она может понизить энергетический барьер, преодолеваемый ионом при переходе в соседнюю незанятую позицию. На это обстоятельство указывали в различной связи многие авторы [152, 161—163]. В приведенном примере CoFe-шпинели миграция электронов может привести, например, к временному изменению валентности $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$. В результате энергетически более выгодной может стать конфигурация K_2, что облегчает диффузию ионов кобальта. Для процессов, в которых вакансии играют роль посредников при миграции ионов, характерна зависимость времени релаксации от концентрации вакансий (обратная пропорциональность). Этим свойством названный механизм отличается от тех процессов, в которых вакансии играют активную роль при возникновении наведенной анизотропии и в которых концентрация вакансий влияет на величину наведенной анизотропии, а не на скорость релаксации.

Обзор экспериментальных результатов и их интерпретация

Выше мы обсудили 3 типичных механизма возникновения и релаксации наведенной анизотропии: 1) упорядочение вакансий; 2) упорядочение валентностей ионов путем перескока электронов (электронная диффузия); 3) упорядочение различающихся между собой катионов посредством диффузии вакансий. Теперь, исходя из экспериментальных результатов, полученных при изучении наведенной анизотропии, мы хотим показать, как проявляется действие указанных механизмов в отдельных ферритах и ферримагнитных окислах. С точки зрения кинетики, упомянутые процессы делятся обычно на две группы в зависимости от того, происходят ли изменения локального порядка в результате миграции ионов (атомов) или электронов. Соответственно тогда говорят об *ионных процессах* или *электронных процессах*. Хотя такое подразделение не всегда однозначно отражает характер процессов (как уже упоминалось ранее, миграция вакансий, например, может коррелировать с перескоками электронов), оно все-таки будет использовано здесь для практических целей.

Ионные процессы. Процессы, связанные с миграцией ионов, характеризуются относительно высокой энергией активации ($>0{,}7$ эВ), поэтому обусловленные ими процессы релаксации наблюдаются обычно при более высоких температурах. Ярко выраженные эффекты наблюдались в ферримагнитных кобальтсодержащих окислах. В наших предыдущих рассуждениях мы очень часто говорили о конкретном случае частично замещенного кобальтом магнетита ($Co_xFe_{3-x}O_4$). Наведенная анизотропия в этой системе была подробно изучена Иидой и др. [153, 164], Бикфордом и др. [146] и Пальмером [150]. Результаты Пепойера и Бикфорда,

исследовавших зависимость констант F и G от концентрации кобальта x в области малых x, приведены на фиг. 4.38. Опубликованные экспериментальные данные о релаксации наведенной анизотропии в этой системе указывают на существование нескольких релаксационных постоянных, которые в соответствии с ранее изложенной теорией можно приписать миграции изолированных ионов Co^{2+}, пар этих ионов и т. д. [1]). При этом времена релаксации обратно пропорциональны концентрации вакансий и для частного случая изолированных ионов выполняется соотношение (4.91) [2]). При $\rho \sim 10^{-5}$ энергия активации Q составляет 1 эВ, так что для температур от 100 °C и выше τ имеет величину порядка минут.



Фиг. 4.47. Уменьшение константы наведенной анизотропии магнетита при уменьшении содержания Co^{2+}, измеренное после поворота магнитного поля из направления, стабилизированного ранее отжигом в магнитном поле. (По Иде и Иноуе [153].)

Спад происходит тем быстрее, чем больше степень окисления образца и, следовательно, чем выше концентрация вакансий, однако исходное значение K_i во всех случаях одинаково.

При экстремально малой концентрации вакансий (восстановленные образцы) энергия активации возрастает примерно до 2 эВ. Это свидетельствует о том, что перераспределение ионов происходит путем другого, более сложного механизма диффузии, например путем диффузии через междоузлия. Диффузия, по-видимому, облегчается при наличии ионов Fe^{2+}; это связано с тем, что электронный обмен $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$, если он коррелирует с миграцией вакансий, может благодаря действию электростатических сил понизить энергетический барьер, преодолеваемый ионом при переходе в соседнюю незанятую позицию (см. также стр. 119). Концентрация вакансий в рассмотренном случае не влияет на величину наведенной анизотропии, что согласуется с представлением об их роли как посредников. Это видно из фиг. 4.47, где изображено убы-

[1]) О различии характере кинетики магнитного отжига в случае парного упорядочения и направленного упорядочения отдельных ионов свидетельствует и различие времен релаксации в направлениях [100] и [110] в монокристаллических Fe — Ni — Co-ферритах [219*]. — *Прим. ред.*

[2]) Различные авторы используют вместо истинного времени релаксации $\tau_{1/2}$, т. е. время, в течение которого измеряемый эффект, в нашем случае наведенная анизотропия, изменяет свое максимальное значение вдвое. Преимущество такой величины заключается в том, что ее можно непосредственно определить из эксперимента.

вание с течением времени наведенной анизотропии образцов с различными значениями ρ после того, как магнитное поле было отклонено от стабилизированного направления, в котором до этого было достигнуто максимальное равновесное значение наведенной анизотропии. Температура, при которой проводились измерения, совпадала с температурой при термической обработке.

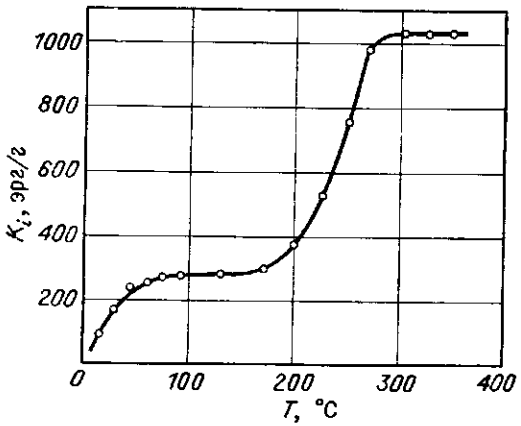
Как показали измерения на некоторых других кобальтсодержащих шпинелях (Ni — Co-феррит [151], Ni — Zn — Co-феррит [155]), наведенная анизотропия в этих случаях обычно меньше, чем у магнетита. Так, например, значения наведенной анизотропии соединения $Co_xNi_{0,46-x}Zn_{0,29}Fe_{2,25}O_{4+\gamma}$ при комнатной температуре, полученные после отжига в магнитном поле при 350 °C, могут быть выражены следующими формулами:

$$G = 7 \cdot 10^5\, x \text{ эрг/см}^3; \quad F = 0{,}6 \cdot 10^4 + 10^7 x^2 \text{ эрг/см}^3.$$

Видно, что уменьшается прежде всего член с G. Это связано, по-видимому, с уменьшением однононного вклада ионов Co^{2+} из-за понижения и флуктуаций локальной симметрии кристаллического поля. Не зависящая от x часть члена с F соответствует, по-видимому, вкладу других ионов или вакансий.

Наведенная анизотропия не содержащих кобальт шпинелей, которая характеризуется диффузионными процессами ионного типа, изучалась главным образом на ферритах, содержащих одновременно Fe^{2+} и катионные вакансии в октаэдрических позициях. В качестве примера можно назвать NiFe-ферриты [165—169], MgFe-ферриты [170] и MnFe-ферриты [172—174] с небольшим избытком кислорода сверх стехиометрического соотношения. Избыток кислорода обеспечивает соответствующую концентрацию катионных вакансий. В магнетите с избытком кислорода ($Fe_3O_{4+\gamma}$; $\gamma > 0$) также была обнаружена аналогичная наведенная анизотропия [175].

Область температур T_a, в которой у упомянутых ферритов путем отжига в магнитном поле может быть создана наведенная анизотропия, простирается от комнатной температуры до нескольких сотен градусов Цельсия (этот интервал ограничен сверху температурой Кюри). Так, например, из экспериментов Мотцке [167] следует, что у феррита $Ni^{2+}_{0,4}Fe^{2+}_{0,6}Fe^{3+}_2O_{4+\gamma}$ имеются по крайней мере две температурные области, в которых время, необходимое для возникновения наведенной анизотропии, отвечает лабораторным условиям (т. е. составляет по порядку величины от нескольких секунд до нескольких часов). Как видно из фиг. 4.48, на которой изображена зависимость величины константы наведенной анизотропии K_i поликристаллического образца NiFe-феррита от T_a при постоянной продолжительности отжига, одна температурная область лежит непосредственно выше комнатной температуры, а вторая — в области выше 200 °C [1]). В некоторых случаях было обнаружено несколько таких областей, например, у MnFe-ферритов — четыре в интервале от комнатной температуры до точки Кюри [173, 174]. Эксперименты, проведенные на образцах с различным содержанием кислорода γ (а следовательно, и с различной концентрацией вакансий ρ), показали, далее, что вклад «низкотемпературного» механизма ($T_a \approx 300$ K) линейно возрастает с ростом ρ (фиг. 4.49), тогда как величина наведенной анизотропии в области более высоких температур практически не зависит от ρ. Можно, таким образом, сделать вывод, что в первом



Фиг. 4.48. Зависимость константы наведенной анизотропии K_i поликристаллического $Ni^{2+}_{0,4}Fe^{2+}_{0,6}Fe^{3+}_2O_{4+\gamma}$ от температуры отжига. (По Мотцке [167].)

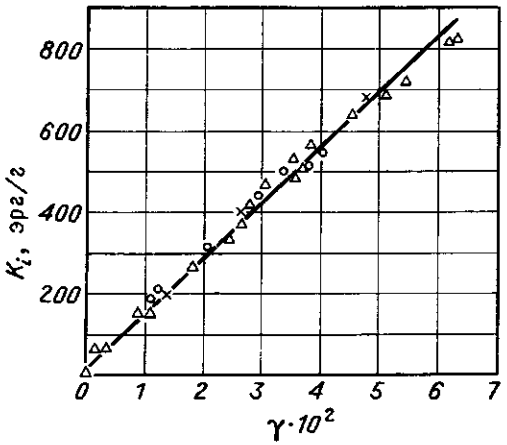
Во всех случаях отжиг длился 10 мин; непосредственно после отжига образец охлаждался до температуры —75° C, при которой измерялась наведенная анизотропия.

процессе катионные вакансии играют активную роль в возникновении наведенной анизотропии. Наоборот, в высокотемпературном процессе их роль, как и в случае ферритов, содержащих ионы Co^{2+}, является сугубо пассивной; в этом случае вакансии лишь делают возможным и ускоряют упорядочение катионов в решетке.

Поулс [175] изучал наведенную «низкотемпературную» анизотропию на монокристалле магнетита в области комнатной температуры и нашел, что $G = 40$ эрг/см^3, $F = 0$. Этот вывод согласуется с предсказаниями, которые можно сделать с помощью ранее рассмотренной модели упорядочения вакансий в B-позициях решетки шпинели (см. стр. 104). Для интерпретации наведенной

[1]) Разумеется, точное положение, которое характеризуется достижением значения анизотропии «насыщения» K_i, зависит от продолжительности отжига.

анизотропии принципиальное значение имеет то обстоятельство, что магнетит содержит лишь один сорт катионов [1]). Следовательно, при рассмотренных температурах только вакансии могут вносить вклад в локальное анизотропное упорядочение кристалла. По известной величине концентраций вакансий и измеренному значению G можно найти энергию анизотропии, рассчитанную на 1 катионную вакансию; она равна $2{,}3\cdot10^{-16}$ эрг. Это значение сравнительно хорошо согласуется с вычисленным Янадзе [161]



Фиг. 4.49. Зависимость максимальной наведенной анизотропии, созданной путем отжига в магнитном поле при 75 °С, от содержания избыточного кислорода γ. (По Мотцке [167].)

значением вклада магнитных диполь-дипольных взаимодействий при упорядочении вакансий. Кроме этих взаимодействий, вклад в наведенную анизотропию могут вносить: а) повышение концентрации определенных магнитоактивных ионов в выгодных для них позициях (наличие вакансий в определенных позициях B-типа, например, увеличивает вследствие электростатических взаимодействий вероятность появления иона Fe^{2+} в позиции этого типа); б) изменение характера и величины кристаллического поля окружающих ионов, и, следовательно, его анизотропной составляющей.

Некоторые авторы [176, 177] установили, что у магнетита существуют еще две другие области релаксации наведенной анизотропии [2]). Однако на основании тщательного исследования Иида и Ицуки [159] можно считать, что эти релаксационные полосы обусловлены примесями. Это относится прежде всего к доступным непосредственному наблюдению в окрестности 100 °С релаксационным процессам, которые упомянутые авторы приписывают ионам Co^{2+} (см. также § 6.3, стр. 358.)

[1]) Если пренебречь различием валентностей ионов железа, которое в определенной мере сглаживается вследствие очень быстрых электронных перескоков.

[2]) Чаще всего речь идет об измерениях дезаккомодации магнитной проницаемости (см. § 6.3, стр. 350 и далее).

У смешанных ферритов с повышенным содержанием железа ситуация несколько усложняется из-за наличия катионов другого сорта (Ni^{2+}, Mg^{2+} и др.), которые могут образовывать вместе с ионами Fe или с вакансиями более сложные конфигурации. Это проявляется не только в существовании по меньшей мере еще одного дополнительного вклада в анизотропию («высокотемпературного», обычно с T_a выше 200 °С, см. фиг. 4.48), но и в несколько ином характере наведенной «низкотемпературной» анизотропии, для которой T_a лежит в области комнатной температуры. В отличие от магнетита, у которого эта анизотропия представляет собой результат чистого упорядочения вакансий по четырем типам октаэдрических позиций и, следовательно, является анизотропией «G-типа», у смешанных ферритов, таких, как Ni — Fe, Mg — Fe, в этой области возникает анизотропия, выражение для энергии которой содержит наряду с членом G отличный от нуля член F [167—169]. Величина этого вклада зависит не только от ρ, но и от концентрации x другого иона (Ni^{2+}, Mg^{2+} и др.). Соответственно соотношение

$$F \sim \rho x(2-x)$$

указывает, что происходящее в этом случае упорядочение включает в себя также и упорядочение ориентированных пар, состоящих из иона и вакансии. Если речь идет о наведенной «высокотемпературной» анизотропии, то чаще всего она является анизотропией F-типа ($G \approx 0$) [167—169, 178].

Посредническая роль вакансий проявляется в уменьшении времен релаксации, аналогично тому, как это происходит при миграции ионов Co. Более продолжительные времена релаксации, наблюдаемые при этом процессе в NiFe- и MgFe-ферритах, возможно, связаны с тем, что ионы Ni^{2+} и Mg^{2+} в ходе переориентации сохраняют свою валентность, в то время как диффузия ионов облегчается процессом изменения валентности $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ (см. стр. 114). Ионы Fe^{2+} в указанных ферритах играют двоякую роль: с одной стороны, пассивную — они способствуют окислению вещества и возникновению катионных вакансий; с другой стороны, активную — они не только вносят вклад в наведенную анизотропию, но и влияют на скорость миграции ионов или вакансий благодаря возможности электронных перескоков типа $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$.

В случае «низкотемпературного» процесса рассматриваемый эффект обнаруживается в области составов, в которой концентрация c (Fe^{2+}) сравнима с концентрацией вакансий ρ. Некоторые экспериментальные результаты

[177, 179] показывают, что в этом случае наведенная анизотропия пропорциональна произведению $\rho \cdot c\,(Fe^{2+})$, в соответствии с представлением об активном вкладе ионов Fe^{2+} в наведенную анизотропию. Далее, поскольку при $c\,(Fe^{2+}) \to 0$ уменьшается не только величина наведенной анизотропии, но одновременно возрастает и время релаксации, можно считать, что наличие ионов Fe^{2+} или перемещение электронов, которое оказывается возможным благодаря этим ионам, ускоряют диффузию вакансий. При «высокотемпературном» процессе наличие ионов Fe^{2+} проявляется, в частности, в зависимости величины наведенной анизотропии от $c\,(Fe^{2+})$. Как правило, эта зависимость является *квадратичной* [167—169, 178]; отсюда следует, что в анизотропию вносит вклад упорядочение пар ионов $Fe^{2+} - Fe^{2+}$, возникающих на короткое время за счет перескоков электронов $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Заметим еще, что в MnFe-шпинели при температуре порядка —50 °C наблюдался другой релаксационный процесс (см. § 6.3, фиг. 6.50, где ему соответствует максимум дезаккомодации, обозначенный цифрой IV). В результате этого процесса возникает наведенная анизотропия, зависящая от ρ и $c\,(Fe^{2+})$ так же, как рассмотренная выше «низкотемпературная» анизотропия. Но одновременно величина этой анизотропии приблизительно пропорциональна концентрации ионов Mn в B-позициях [173]. Эти обстоятельства позволяют предположить, что речь идет о происходящей при участии электронных перескоков и миграции вакансий переориентации стабилизированного вакансией ян-теллеровского искажения октаэдра из ионов Mn^{3+}.

Из других систем, в которых изучалась наведенная анизотропия, назовем еще MnFe-шпинели с большим содержанием марганца ($Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$; $x > 1$). Результаты исследований этой системы отличаются от ранее рассмотренных результатов для ферритов с большим содержанием железа главным образом тем, что отсутствуют процессы с T_a в области —50 или 20 °C; вместо них появляется другой релаксационный процесс, для которого температура отжига лежит вблизи 100 °C [163, 180]. В некоторых случаях, в частности, у магнетита с небольшой примесью Zn или Mn, наблюдалась еще другая наведенная анизотропия, возникающая при существенно более высоких температурах (> 350 °C). Ее можно было бы отнести за счет конфигураций, в которых ионы внедрены в тетраэдрические позиции, преимущественно занимаемые в упомянутых случаях замещающими ионами Zn и Mn [181].

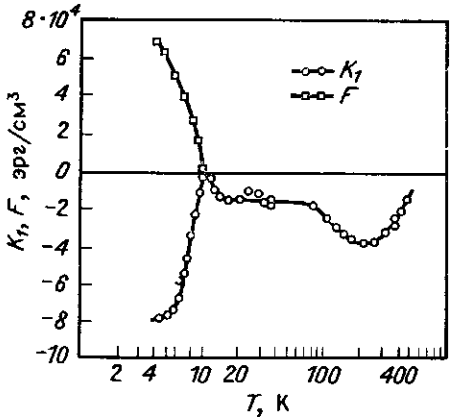
Электронные процессы. Если эквивалентные позиции кристаллической решетки могут быть одновременно заняты ионами одного элемента в различных валентных состояниях, то для достижения локального упорядочения валентностей ионов и для возникновения наведенной анизотропии часто достаточно чисто электронного обмена между ними. Энергия активации электронных перескоков много меньше энергии активации ионной диффузии; как правило, она составляет сотые или самое большее десятые доли электронвольта. Поэтому для возникновения наведенной анизотропии такого типа достаточны сравнительно низкие температуры порядка нескольких десятков кельвинов, а для ее полного замораживания часто оказывается недостаточной даже температура порядка 4 K.

Соответственно выбираются и методы экспериментального ее изучения. Вместо непосредственных измерений вращающего момента и анализа полученных данных, как правило, исследуются релаксационные изменения наведенной анизотропии (спад вращающего момента со временем, см. стр. 102) или измерения вращательного гистерезиса [158]. Ряд выводов был сделан на основе измерений вторичных эффектов (магнитное последействие, см. стр. 343 и далее). Необходимо также обратить внимание на то, что обычно вследствие значительного разброса постоянных времени ситуация становится весьма сложной. Часто оказывается, что весь релаксационный спектр исследуемого процесса невозможно исследовать с помощью одного экспериментального устройства. Кроме того, иногда возникают существенные трудности и неоднозначность при идентификации и выяснении взаимосвязи явлений, изученных различными методами.

Чаще всего приходится иметь дело с упорядочением валентностей ионов железа (т. е. в сущности с упорядочением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}). Принято считать, что механизм обмена валентностями $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, в результате которого возникает такое упорядочение, идентичен механизму электронных перескоков, ответственных за электропроводность исследуемых веществ. К такому выводу приводит, в частности, совпадение энергий активации для обоих явлений (см. § 7.3, стр. 484 и далее). Наведенная анизотропия рассматриваемого типа возникает у содержащих ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} шпинелей и гранатов (см., например, [158, 160, 182—184]) и достигает иногда довольно больших значений, что, вероятно, можно приписать влиянию ионов Fe^{2+} (см. стр. 47). В качестве иллюстрации на фиг. 4.50 представлена температурная зависимость наведенной анизотропии NiFe-феррита, относящейся к *F*-типу. Особый случай представляет собой магнетит, у которого вблизи —120 °C происходит упорядочение валентностей ионов железа во всем кристалле, т. е. на большом расстоянии. На ориентацию оси *c* ромбической симметрии, возникающей при этом упорядочении, а следовательно и на направление самого упорядочения можно повлиять, действуя на образец магнитным полем при переходе через точку превращения [185, 186] (см. т. 1, стр. 185 и далее). Следовательно, здесь мы, очевидно, имеем дело в сущности с явлением такого же происхождения, как и наведенная анизотропия.

Значительное внимание в последнее время уделялось слабо легированному кремнием ферриту-гранату иттрия [158, 160, 184, 187—191]. Кремний входит в решетку граната в виде ионов Si^{4+} (очевидно, в тетраэдрические позиции) и при соответствующем количестве ионов железа в октаэдрических позициях вызывает изменение валентности $Fe^{3+} \to Fe^{2+}$. Согласно измерениям Ханта [160], релаксация наведенной анизотропии протекает в двух сильно перекрывающихся областях; среднее значение энергии

активации составляет приблизительно 0,01 или 0,06 эВ (эти значения могут несколько изменяться в зависимости от концентрации Si). Большой разброс постоянных времени процессов релаксации удовлетворительно описывается логарифмическим распределением (см. стр. 347 и далее). В то время как процесс с более высокой энергией активации приводит к возникновению наведенной анизотропии G-типа, процесс с низкой энергией активации также вносит вклад в анизотропию в виде отличного от нуля члена F. В первом случае применима модель, которую мы использовали для анализа упорядочения вакансий в четырех неэквивалентных позициях шпинели. В структуре граната также можно

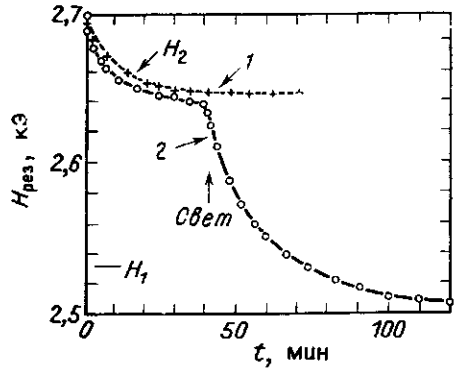


Фиг. 4.50. Температурная зависимость констант K_1 и F, измеренная на монокристалле состава $[Fe^{3+}_{1,00}][Ni^{2+}_{0,79}Fe^{2+}_{0,36}Fe^{3+}_{0,90}]O_4$; образец охлаждался в магнитном поле. (По Менюку и Дуайту [182].)

классифицировать октаэдрические позиции по направлениям локальных тригональных осей, которые всегда параллельны одной из пространственных диагоналей элементарного куба. Тогда результирующая анизотропия должна быть анизотропией G-типа. Этот процесс, вероятно, соответствует распределению *свободных* термически возбужденных электронов (из донорных центров, каковыми служат ионы Si^{4+}), тогда как процесс с более низкой энергией активации можно приписать перераспределению электронов, связанных с этими центрами. С помощью таких представлений можно объяснить появление F-члена как следствие изменения локальной симметрии кристаллического поля ионов Fe^{2+} в окрестности иона Si^{4+}.

Очень интересный и привлекательный эффект наблюдался в феррите-гранате иттрия, легированном Si. Он заключается в том, что на релаксацию наведенной анизотропии влияет освещение образца инфракрасным излучением с длиной волны от 1 до 2 мкм [190, 191]. Основной эффект заключается в ускорении процесса релаксации; он особенно отчетливо обнаруживается в той области температур, где обычное перераспределение протекает очень медленно. На фиг. 4.51 показано влияние инфракрасного облучения на процесс релаксации наведенной анизотропии при 20 К, проявляющееся в изменении резонансного поля.

Естественно, что одновременно в различных валентных состояниях могут существовать не только ионы железа. Подобным образом ведут себя, например, также ионы кобальта, марганца и меди. В отношении кобальта предполагается, что ион Co^{2+}



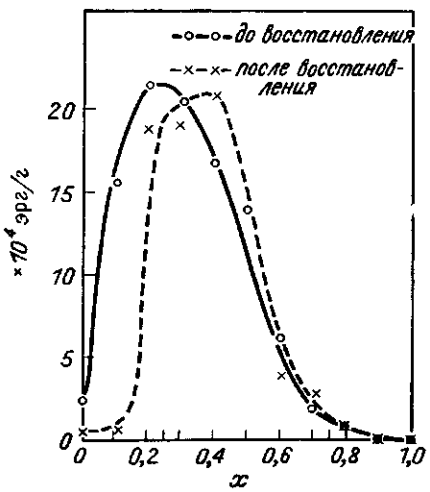
Фиг. 4.51. Изменение резонансного поля H_2 со временем после поворота намагниченности образца состава $Y_3Fe_{4,9}Si_{0,1}O_{12}$ из стабилизированного направления [111] (резонансное поле H_1) в новое положение, параллельное направлению [11$\bar{1}$]. (По Тиле и Темплу [190, 191].)

Кривая *1* получена без освещения образца; кривая *2* при освещении образца, которое приводит к заметному ускорению релаксации.

играет активную роль в процессе возникновения анизотропии, тогда как ион Co^{3+}, вероятно, находится в состоянии с наинизшим спином, т. е. диамагнитен. Тогда обмен валентностями $Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+}$ может осуществляться в двух различных случаях, а именно а) при большой концентрации ионов Co, когда возможен перескок электронов непосредственно между ионами кобальта, находящимися на небольших расстояниях; б) при малой концентрации Co, когда обмен электронами происходит на значительно больших расстояниях через посредство других ионов (например, Fe). В первом случае энергия активации мала, порядка 0,1 эВ, во втором случае она может достигать сравнительно больших значений (до ~0,6 эВ), так как включает энергию возбуждения иона, являющегося посредником при электронном обмене. Примером ферритов с электронными процессами первого типа могут служить исследованные Ицуки и Нидой [192] CoFe- и CoFeNi-шпинели, ко второй группе

относится большинство других исследованных соединений [193—195]. На фиг. 4.52 представлена зависимость наведенной анизотропии системы $Co_xFe_{3-x}O_4$, $x > 1$ от состава.

В случае марганца и меди ситуация усложняется ян-теллеровским эффектом, связанным с ионами Mn^{3+} и Cu^{2+}. Хотя наведенную анизотропию, наблюдаемую, например, у MnFe- и других содержащих Mn^{3+} шпинелей, и соответствующие ей релаксационные явления можно, по крайней мере в некоторых случаях, приписать перескокам электронов между Mn^{2+} и Mn^{3+} и упорядочению этих ионов [196—198], главную роль по-видимому играет все же другой механизм [144, 145]. Согласно сказанному в § 2.4, стр. 179 и далее, мы можем ожидать, что взаимодействие с другими дефектами может стабилизировать локальные ян-теллеровские искажения окружения ионов Mn^{3+}. Такими дефектами могут быть, например, катионные вакансии, другие ян-теллеровские искажения, а также «лишний» электрон, который может изменить валентное состояние железа в соседней октаэдрической позиции, так что в результате определенное направление искажений может оказаться энергетически наиболее благоприятным. В результате в кристалле возникает новая формация, а именно, связанная пара электрон — искажение или ориентированная пара Mn^{3+} — Fe^{2+}. Чтобы произошла переориентация искажения и его стабилизация в другом направлении, электрон должен перейти в другое положение, так что изменение направления искажения коррелирует с движением электронов. Таким образом, наведенная анизотропия может быть связана с анизотропными свойствами ионов Mn^{3+}, в то время как механизм релаксации соответствует обычному механизму электронных перескоков, например, типа $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$.



Фиг. 4.52. Зависимость наведенной анизотропии от состава в системе $Co_{1+2x}Fe_{2-2x}O_4$. (По Ищуке и Иде [192].)

Пунктирная кривая соответствует измерению после восстановления образцов, посредством которого было несколько уменьшено содержание кислорода, а следовательно и Co^{3+}.

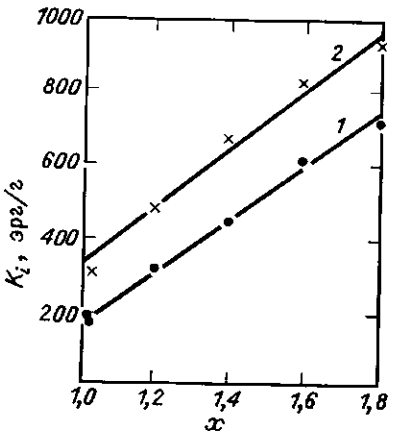
Рассмотрим теперь более подробно систему $Mn_xFe_{3-x}O_4$, для которой имеются относительно полные экспериментальные данные. В области составов $x < 1$ число ионов Fe^{2+} в октаэдрической

подрешетке превышает максимально возможное число ионов Mn^{3+} (см. стр. 438 и далее). Перенос электрического заряда происходит здесь путем процесса перескоков электронов $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, который характеризуется сравнительно низким значением энергии активации (порядка сотых долей эВ). Благодаря упорядочению валентностей ионов железа в этом случае может возникнуть наведенная анизотропия, как и у других ферритов с большим содержанием железа. Эту анизотропию можно наблюдать при очень низких температурах (в области гелиевых температур). Она позволяет объяснить результаты, полученные Брозе ван Гроено и Пирсоном [199] посредством измерения вращающих моментов на образцах, охлажденных в магнитном поле от 20 до 1,4 К, или при исследовании вращательного гистерезиса в области температур 1,4—4,2 К.

Полученные названными авторами результаты указывают на существование вкладов G- и F-типов в наведенную анизотропию и на возрастание обеих величин с ростом концентрации Fe^{2+}. Заметим, что эта анизотропия, очевидно, соответствует процессу B в спектрах дезаккомодации и тангенса угла потерь tg δ (см. § 6.3, стр. 368 и далее). Кроме того, упомянутые авторы при более высоких температурах наблюдали другой вклад в наведенную анизотропию, а именно вклад F-типа, возрастающий с увеличением x (т. е. с увеличением концентрации марганца). Его происхождение приписывается связанным парам ионов Fe^{2+}—Mn^{3+}, переориентация которых становится возможной благодаря миграции электронов [144, 145, 199—202]. В спектрах дезаккомодации и результатах измерений tg δ этому релаксационному механизму соответствует процесс C. При переходе Mn-феррита через стехиометрический состав ($x = 1$) в область составов с повышенным содержанием марганца ($x > 1$) рассмотренный эффект сдвигается в сторону более высоких температур, а величина соответствующей наведенной анизотропии возрастает (примерно линейно) с увеличением x. Изменение не затрагивает анизотропного взаимодействия, которое при всех x, вероятно, обусловлено анизотропными свойствами Mn^{3+}, являющегося центральным ионом тетрагонально искаженного кислородного октаэдра. Изменяется лишь способ переноса электрического заряда, благодаря которому становится возможной переориентация искажения. При $x > 1$ для осуществления такого процесса необходимо образование носителей заряда за счет теплового возбуждения. Следовательно, он будет характеризоваться более высокой энергией активации.

На фиг. 4.53 приведена зависимость константы наведенной анизотропии $K_i = (^2/_5)\,F$ от x, измеренная Гербером и др. [201, 202] при 88 К на серии поликристаллических образцов, приготовленных двумя различными способами. Количественный анализ показывает, что в возникновении наведенной анизотропии принимает участие только часть имеющихся в наличии ионов Mn^{3+}.

Этот факт можно объяснить образованием устойчивых групп ионов Mn^{3+} [1]), не способных к переориентации в результате взаимодействия с движением электронов. Тогда наглядно видное на фиг. 4.53 (кривая *1*) уменьшение константы наведенной анизотропии вследствие влияния окисления образцов можно объяснить увеличением числа неподвижных кластеров ионов Mn^{3+}, стабилизированных катионными вакансиями.



Фиг. 4.53. Наведенная анизотропия MnFe-шпинелей различного состава $Mn_xFe_{3-x}O_{4+y}$. (По Герберу [201, 202].)

1 — отжиг при 1200° С и 760 мм рт. ст., *2* — отжиг при 1200° С и 10^{-2} мм рт. ст.

Приведенный обзор убедительно доказывает, что изучение наведенной анизотропии и связанных с ней явлений в различных ферримагнитных окислах, а также других веществах позволяет лучше понять природу взаимодействия магнитных ионов и глубже проникнуть сквозь барьер формального описания. При объяснении наведенной анизотропии на передний план выступают индивидуальные свойства отдельных ионов и локальные свойства кристаллической решетки. Используя определенные концентрации и выбирая соответствующим образом ионы, можно в принципе отделить друг от друга различные эффекты и проследить взаимосвязи между индивидуальными и коллективными свойствами ионов в ионном кристалле. Полному использованию всех этих возможностей в настоящее время сильнее всего препятствуют экспериментальные трудности, связанные с измерением слабой анизотропии и с изготовлением образцов, имеющих необходимую химическую чистоту и точно известный состав.

§ 4.5. ОБМЕННАЯ АНИЗОТРОПИЯ

В этом параграфе в заключение главы мы вкратце обсудим еще один вид анизотропии, который существенным образом отличается от рассмотренных до сих пор видов. Речь идет о так называемой обменной анизотропии, которую впервые наблюдали

[1]) Мы пренебрегаем здесь тем фактом, что часть ионов Mn^{3+} обусловливает динамический эффект Яна — Теллера и вследствие этого не может вносить вклад в наведенную анизотропию (см. т. 1, стр. 172 и далее и стр. 49).

и объяснили Майклджон и др. [203—205]. Ее отличительной чертой является векторный характер. Под этим подразумевается, что указанная анизотропия связывает вектор намагниченности не только с определенным направлением, но также с ориентацией этого направления. Такую анизотропию можно описать феноменологически выражением

$$f_{K\,\text{обм}} = -K_{\text{обм}} \cos\Theta, \quad K_{\text{обм}} > 0, \tag{4.92}$$

так как период этой функции должен быть равен 2π.

Происхождение такой анизотропии связывают с обменными взаимодействиями, которые могут существовать при определенных обстоятельствах между атомами, расположенными по обе стороны поверхности раздела двух различных магнитных фаз.

Фиг. 4.54. К рассмотрению возникновения обменной анизотропии.

Следовательно, речь идет здесь в сущности о свойстве гетерогенной системы. Для того чтобы по крайней мере показать, как и при каких условиях возникает обменная анизотропия, рассмотрим две фазы, одна из которых A — ферромагнитная, а вторая, B — антиферромагнитная (фиг. 4.54). Система такого вида может быть образована, например, ферромагнитным металлом (Co, Ni и др.) и покрывающим его слоем антиферромагнитного окисла. Сделаем два предположения. Во-первых, будем считать, что $T_c(A) > T_N(B)$; во-вторых, примем, что магнитные атомы (ионы) обеих фаз закономерно распределены по атомным плоскостям, прилегающим к границе раздела. Если охладить систему в магнитном поле, то, очевидно, при $T < T_c$ намагниченность ферромагнитной фазы будет параллельна полю. Ниже температуры Нееля T_N происходит взаимно антипараллельное упорядочение спинов внутри фазы B. Хотя магнитное поле практически не влияет на пространственную ориентацию этих спинов, однако оно может обусловливать корреляцию их направлений с направлением спинов ферромагнитной фазы, если допустить, что между атомами, расположенными по разные стороны границы фаз, существует обменное взаимодействие. Предположение о закономерном распределении атомов обеих фаз допускает существование такого взаимодей-

ствия. Если охладить систему существенно ниже T_N, так что возникает достаточно сильная антиферромагнитная анизотропия, спины фазы B замораживаются в первоначальном направлении и удерживают даже после выключения магнитного поля спины ферромагнитной фазы A. Предполагаемое обменное взаимодействие можно характеризовать определенной поверхностной плотностью энергии $\sigma_{обм}$, которую аналогично (4.1) можно записать в виде

$$\sigma_{обм} = -k\cos\Theta, \qquad (4.93)$$

поэтому оно приводит к возникновению векторной анизотропии рассматриваемого типа. Объемная плотность энергии этой анизотропии $K_{обм}$, очевидно, зависит от площади границы между обеими фазами и имеет величину порядка 10^6 эрг/см^3.

Было обнаружено, что, кроме упомянутых систем металл — окисел, обменной анизотропией обладают также различные системы ферримагнитных окислов в области составов, где могут сосуществовать две фазы. В качестве примера назовем систему α-Fe_2O_3 — $FeTiO_3$. В ней при охлаждении в магнитном поле сначала появляется «слабоферромагнитный» момент фазы, обогащенной Fe_2O_3 (см. § 3.5), а позднее под влиянием обменного взаимодействия антипараллельно ему ориентируется ферримагнитный момент фазы, обогащенной Ti [205] (см. фазовую диаграмму на фиг. 2.37). Другим примером могут служить шпинельные системы, в которых выпадает тетрагональная фаза, например, система $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в области $x = 2$ или смешанные манганиты Zn — Mn и Mg — Mn [206] с тетрагональной искаженной шпинельной структурой. Вместе с тем, векторная анизотропия может существовать, по-видимому, и исключительно за счет образования групп катионов без явного выпадения второй фазы. При повороте вектора намагниченности из устойчивого направления система с обменной анизотропией иногда оказывается в метастабильном состоянии (это всегда имеет место при переворачивании вектора намагниченности). Поэтому под действием тепловых колебаний или вследствие других релаксационных механизмов может произойти разрушение первоначального устойчивого состояния и обращение намагниченности в антиферромагнитной фазе. Подобная нестабильность, характеризуемая очень большими значениями времени релаксации, наблюдалась у упомянутых смешанных манганитов с тетрагональной структурой гаусманита. Подробный анализ релаксационных явлений и другие примеры систем с обменной анизотропией можно найти, например, в [207].

Поведение ферримагнитной шпинели $Co^{2+}[Co^{2+}V^{4+}]O_4$, которая в области ниже точки компенсации ($\Theta_k = 70$ К) обладает свойствами, характерными для материалов с обменной анизотропией (смещение петли гистерезиса) [208], позволяет сделать вывод, что подобная анизотропия может возникнуть при благоприятных обстоятельствах также в некоторых в сущности однородных ферримагнитных веществах при охлаждении в магнитном поле до температур ниже точки компенсации. В этом случае обменное взаимодействие на границе антиферромагнитной и ферро- или ферримагнитной фаз заменяется просто одним из обменных взаимодействий в ферримагнетике. В упомянутом выше случае это, вероятно, взаимодействие V^{4+} — Co^{2+}, которое связывает результирующий магнитный момент ионов V^{4+} с ферримагнитным моментом ионов Co^{2+}. Последний стабилизируется охлаждением в магнитном поле. Тогда при низких температурах вследствие очень сильной магнитной анизотропии ионов Co^{2+}, находящихся в позициях B, его невозможно повернуть даже сравнительно сильным полем ($\sim$11 000 кЭ), которое, с другой стороны, вполне достаточно для поворота магнитных моментов ионов V^{4+}. В этом случае наряду с анизотропией решающую роль играют обменные взаимодействия Co^{2+}(A) — Co^{2+}(B), которые значительно сильнее всех других взаимодействий. Недавно Перекалина и др. [209] сообщили о существовании векторной анизотропии в кобальтсодержащих гексагональных ферримагнитных окисных соединениях типа Z.

Отметим, что типичным свойством, позволяющим обнаруживать обменную анизотропию, является смещение петли гистерезиса в ($+H$)- или ($-H$)-направлении. Это явление можно использовать и на практике, например для улучшения свойств некоторых магнитно-жестких веществ.

Литература [1)]

1. *Smit J.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 203 (1962).
2. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Phys. Zs. Sowjetunion, **8**, 153 (1935).
3. *Herring C., Kittel C.*, Phys. Rev., **81**, 869 (1951).
4. *Kittel C.*, Rev. Mod. Phys., **21**, 541 (1949). (Имеется перевод в сб. «Физика ферромагнитных доменов». ИЛ, 1952.)
5. *Kittel C., Galt J. K.*, Solid State Physics, ed. Seitz F., Turnbull D., vol. 3, New York, 1956, p. 437. (Имеется перевод в сб. «Магнитная структура ферромагнетиков», ИЛ, 1959.)
6. *Douglas R. L.*, Phys. Rev., **120**, 1612 (1960).
7. *Becker R., Döring W.*, Ferromagnetismus. Springer, Berlin, 1939, Kap. III.
8. *Kneller E.*, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962, Kap. III.
9. *Zeener C.*, Phys. Rev., **96**, 1335 (1954).
10. *Callen H. B., Callen E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **27**, 1271 (1966).
11. *Van Vleck J. H.*, Colloq. intern. de Magnétisme, Grenoble, 1958, p. 60; Journ. Phys. Rad., **20**, 124 (1959).
12. *Baltzer P. K.*, Phys. Rev., **108**, 580 (1957).
13. *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 2 d ed., J. Wiley, New York, 1956. (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, 2-е изд., Физматгиз, М., 1963.)

[1)] Здесь и далее литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.— *Прим. ред.*

14. *Fallot M.*, Ann. de Phys., **6**, 305 (1936).
15. *Williams H. J., Bozorth R. M.*, Phys. Rev., **55**, 673 (1939).
16. *Honda K. et al.*, Sci. Rep. Tok. Univ., **24**, 391 (1935).
17. *Bickford L. R. et al.*, Phys. Rev., **99**, 1210 (1955).
18. *Bickford L. R. et al.*, Phys. Rev., **99**, 1788 (1955).
19. *Bickford L. R.*, Phys. Rev., **78**, 449 (1950).
20. *Perthel R., Keilig W.*, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., **5**, 109 (1963).
21. *Pearson R. F.*, Journ. Appl. Phys. (Suppl.), **33**, 1236 (1962).
22. *Wojtowicz P.*, Phys. Lett., **11**, 18 (1964).
23. *Andres K., Lüthi B.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 584 (1963).
24. *Smit J., Wijn H. P. J.*, Ferrites, Philips' Technical Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: *Я. Смит, Х. Вейн*, Ферриты, ИЛ, 1962.)
25. *Lilley B. A.*, Phil. Mag., **41**, 792 (1950).
26. *Craik D. J., Tebble R. S.*, Ferromagnetism and Feromagnetic Domains, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1965.
27. *Weiss P.*, Journ. Phys., **6**, 661 (1907).
28. *Bitter F.*, Phys. Rev., **38**, 1903 (1931).
29. *Von Hámos L., Thiessen P. A.*, Zs. Phys., **71**, 442 (1931); **75**, 562 (1932).
30. *Акулов Н. С., Дехтяр М. В.*, Ann. Phys., **15**, 750 (1932).
31. *McKeehan L. W., Elmore W. C.*, Phys. Rev., **46**, 226, 529 (1934).
32. *Elmore W. C.*, Phys. Rev., **51**, 982 (1937); **54**, 309 (1938).
33. *Williams H. J.*, Phys. Rev., **71**, 646 (1947).
34. *Williams H. J. et al.*, Phys. Rev., **75**, 155 (1949). (Имеется перевод в сб. «Физика ферромагнитных областей», ИЛ, 1951.)
35. *Dillon J. F.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. III, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 415.
36. *Kooy C., Enz U.*, Philips Res. Rep., **15**, 7 (1960).
37. *Bobeck A. H.*, Bell. Syst. Tech. Journ., **46**, 1901 (1967).
38. *Bobeck A. H., Fischer R. F., Perneski A. J., Remeika J. P., Van Uitert L. G.*, IEEE Trans., **MAG-5**, 544 (1969).
39. *Thiele A. A.*, Bell Syst. Tech. Journ., **48**, 3287 (1969).
40. *Thiele A. A. et al.*, Bell. Syst. Tech. Journ., **50**, 711 (1971).
41. *Sherwood R. C., Van Uitert L. G., Wolfe R., Le Craw R. C.*, Phys. Lett., **25A**, 297 (1967).
42. *Bobeck A. H. et al.*, Appl. Phys. Lett., **17**, 131 (1970).
43. *Le Craw R. C. et al.*, Journ. Appl. Phys., **42**, 1641 (1971).
44. *Bobeck A. H. et al.*, IEEE Trans., **MAG-7**, 461 (1971).
45. *Callen H. B.*, Appl. Phys. Lett., **18**, 311 (1971).
46. *Gyorgy E. M. et al.*, Appl. Phys. Lett., **18**, 479 (1971).
47. *Rosencwaig A., Tabor W. J., Pierce R. D.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 779 (1971).
48. *Josephs R. M., Stein B. F.*, Czech. Journ. Phys., **B21**, 351 (1971).
49. *Heinz D. H. et al.*, Journ. Appl. Phys., **42**, 1243 (1971).
50. *Kurtzig A. J., Hagedorn F. B.*, IEEE Trans., **MAG-7**, 473 (1971).
51. *Bickford L. R., Brownlow J. M., Penoyer R. F.*, Proc. IEE, **B104** (Suppl.), 238 (1957).
52. *Bloembergen N.*, Proc. IRE, **44**, 1259 (1956).
53. *Galt J. K. et al.*, Phys. Rev., **79**, 391 (1950).
54. *Okamura T., Kojima Y.*, Phys. Rev., **86**, 1040 (1952).
55. *Tannenwald P. E.*, Phys. Rev., **99**, 463 (1955).
56. *Elbinger G.*, Naturwiss., **48**, 498 (1961); Zs. Phys., **14**, 273 (1962).
57. *Перекалина Т. М., Залесский А. В.*, ЖЭТФ, **46**, 1985 (1964).
58. *Jarret H. S., Waring R. K.*, Phys. Rev., **111**, 1223 (1958).
59. *Casimir H. B. G. et al.*, Coll. Int. de Magnétisme (Grenoble, 1958), CNRS, Paris, 1959, p. 296.
60. *Cloud W. H., Jesson J. P.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1398 (1966).
61. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., **52**, 1178 (1937).

62. *Yosida K.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 511 (1968).
63. *Van Vleck J. H.*, Proc. IRE, **44**, 1248 (1956).
64. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Теория поля, 3-е изд., Физматгиз, М., 1960.
65. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **15**, 225 (1954).
66. *Kanamori J.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. I, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 127.
67. *Nagamiya T., Yosida K., Kubo R.*, Adv. Phys., **4**, 6 (1955).
68. *Callen H. B., Shtrikman S.*, Solid. State Comm., **3**, 5 (1965).
69. *Wojtowicz P. J.*, Journ. Appl. Phys., **33**, Suppl, 1121 (1962).
70. *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.*, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, М., 1961.
71. *Low W., Offenbacher E. L.*, Solid State Phys., ed. Seitz F., Turnbull D., vol. 17, Acad. Press, New York — London, 1965, p. 136.
72. *Yosida K., Tachiki M.*, Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **17**, 331 (1957).
73. *Wolf W. P.*, Phys. Rev., **108**, 1152 (1957).
74. *Bloch F., Gentile G.*, Zs. Phys., **70**, 395 (1931).
75. *Novák P.*, Czech. Journ. Phys., **B16**, 723 (1966).
76. *Krupička S. et al.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 650; Phys. Stat. Sol., **3**, K118 (1963).
77. *Krupička S., Novák P.*, Phys. Stat. Sol., **4**, K117 (1964).
78. *Folen V. J., Rado G. T.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 438S (1958).
79. *Folen V. J.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 166S (1960).
80. *Miyadai T., Miyahara S., Matsuo Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **20**, 980 (1965).
81. *Snitzler A. D., Folen V. J., Rado G. T.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1293S (1962).
82. *Baltzer P. K.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 192 (1962); Thesis, Graduate School of Rutgers-State University of New Jersey, New Brunswick, 1963.
83. *Slonczewski J. C.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 253S (1961).
84. *Penoyer R. F., Schafer M. W.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 315S (1959).
85. *Heeger A. J., Blocker T. G., Ghosh S. K.*, Phys. Rev., **134**, A399 (1964).
86. *Low W., Weger M.*, Phys. Rev., **118**, 1119 (1960).
87. *Palmer W.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1201S (1962).
88. *Ono K. et al.*, Phys. Rev., **96**, 38 (1954); Journ. Phys. Soc. Japan., **12**, 1231 (1952).
89. *Novák P.*, Czech. Journ. Phys., **B20**, 259 (1970).
90. *Dwight K., Menyak N.*, Phys. Rev., **119**, 1770 (1960).
91. *Slonczewski J. C.*, Phys. Rev., **110**, 1341 (1958).
92. *Smit J., Lotgering F. K., Van Stapele R. P.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 270 (1962).
93. *Tachiki M.*, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **23**, 1055 (1960).
94. *Smit J., Lotgering F. K., Enz V.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 137S (1960).
95. *Bickford L. R.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 272 (1962).
96. *Pointon A. J.*, Robertson *J. M.*, Phil. Mag., **17**, 703 (1968).
97. *Pointon A. J., Robertson J. M., Wetton G. A.*, Journ. Phys. (Paris), **32**, C1-850 (1971).
98. *Krishnan R.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 1340 (1968).
99. *Мирясов Н. З.*, ФТТ, **12**, 1256 (1970).
100. *Novák P.*, Czech. Journ. Phys., **B22**, 1198 (1971).
101. *Geschwind S.*, Phys. Rev., **121**, 363 (1961).
102. *Walker L. R.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 264S (1961).
103. *Hutchings M. T., Wolf W. P.*, Phys. Rev. Lett., **12**, 187 (1963).
104. *Rimai L., Bierig R. W.*, Phys. Rev. Lett., **12**, 520 (1964).
105. *Hutchings M. T., Windsor C. G., Wolf W. P.*, Bull. Am. Phys., Soc., **10**, 329 (1965).

106. *Rimai L., Kushida T.*, Phys. Rev., **143**, 160 (1966).
107. *Rodrigue G. P., Meyer H., Jones R. V.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 376S (1960).
108. *Lüthi B., Henningsen T.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 668.
109. *Cunningham J. R.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 249 (1965).
110. *Pearson R. F., Annis A. D.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 1338 (1968).
111. *Bleaney B.*, Proc. Phys. Soc., **A68**, 937 (1955).
112. *White R. L., Andelin P. L.*, Phys. Rev., **115**, 1435 (1959).
113. *Tinkham M.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1248S (1962).
114. *Atzmony U., Bauminger E. R., Mustachi A.*, Phys. Rev., **179**, 514 (1969).
115. *Caspari M. E., Koicki A., Koicki S., Wood G. T.*, Phys. Lett., **11**, 195 (1964).
116. *Calhoun B. A. et al.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1259S (1962).
117. *Pappalardo R., Wood D. L.*, Journ. Chem. Phys., **33**, 1734 (1960).
118. *Iida S.*, Journ. Phys. Soc. Japan., **22**, 1201 (1967).
119. *Wolf W. P.*, Proc. Phys. Soc., **74**, 665 (1959).
120. *Wickersheim K. A.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. I, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 269.
121. *Wickersheim K. A., White R. L.*, Phys. Rev. Lett., **8**, 483 (1962).
122. *Levy P. M.*, Phys. Rev., **135**, A155 (1964); **147**, 311 (1966); **177**, 509 (1969); Journ. Appl. Phys., **37**, 1314 (1966).
123. *Callen E.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 519 (1968).
124. *Alben R., Callen E.*, Phys. Rev., **186**, 522 (1969).
125. *Slonczewski J. C.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **15**, 335 (1960); Phys. Rev., **122**, 1367 (1961); Journ. Appl. Phys., **30**, 310S (1959).
126. *Tsuya N.*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **B8**, 161 (1957); Journ. Appl. Phys., **29**, 449 (1958).
127. *Callen E. R., Callen H. B.*, Phys. Rev., **129**, 578 (1963).
128. *Callen E. R., Clark A. E., De Savage B., Colleman W., Callen H. B.*, Phys. Rev., **130**, 1735 (1963).
129. *Lee E. W., Robey J. A.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 642.
130. *Smith A. B., Jones R. V.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1283 (1963).
131. *Phillips T. G., White R. L.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 1222 (1967); Phys. Rev., **153**, 616 (1967); **160**, 316 (1967).
132. *Comstock R. L., Buchanan R. A., White R. L.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 583 (1968).
133. *Eshelby J. D.*, Solid State Physics, ed. Seitz F., Turnbull D., vol. 3, Acad. Press, Inc., New York — London, 1956, p. 79.
134. *Kanamori J.*, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **17**, 197 (1957).
135. *Miyata N., Funatogawa Z.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 279 (1962).
136. *Smith A. B., Jones R. V.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1001 (1966).
137. *Clark A. E., Rhyne J. J., Callen E. R.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 573 (1968).
138. *Белов К. П.*, Magnetismus, Vorträge gehalten auf der Int. Konferenz Magnetismus in Dresden, 1966, VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967, S. 79.
139. *Белов К. П., Соколов В. И., Хиен Т. Д.*, ФТТ, **10**, 3708 (1968).
140. *Kato Y., Takei T.*, Journ. Inst. Elect. Eng., **53**, 408 (1933).
141. *Taniguchi S., Yamamoto M.*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A6**, 330 (1954); **A7**, 269 (1955).
142. *Taniguchi S.*, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A8**, 173 (1956).
143. *Slonczewski J. C.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. I, Acad. Press, New York, London, 1963, p. 205.
144. *Krupička S., Závěta K.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 930 (1968).
145. *Brownlow J. M., Penoyer R. F.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 441 (1958).
146. *Penoyer R. F., Bickford L. R., Jr.*, Phys. Rev., **108**, 271 (1957).

147. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **13**, 269 (1952).
148. *Snoek J. L.*, Physica, **6**, 161, 591 (1939); **8**, 711 (1941).
149. *Bosman A. J.*, Thesis, Amsterdam, 1960.
150. *Palmer W.*, Phys. Rev., **120**, 342 (1960).
151. *Perthel R.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 288 (1962).
152. *Iida S., Miwa H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **21**, 2505 (1966).
153. *Iida S., Inoue T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 281 (1962).
154. *Guggenheim E. A.*, Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1952.
155. *Michalowski L.*, Phys. Stat. Sol., **8**, 543 (1965).
156. *Dietzmann G., Michalk C.*, Phys. Stat. Sol., **8**, K25 (1965).
157. *Dietzmann G.*, Wissensch. Zs. Karl-Marx-Univ., Bd. **14**, Leipzig, 1965.
158. *Broese van Groenou A., Page J. L., Pearson R. F.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **28**, 1017 (1967).
159. *Iida S., Iizuka T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **23**, 185 (1967).
160. *Hunt R. P.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 2826 (1967).
161. *Yanase A.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1005 (1962).
162. *Kubota B. et al.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 296 (1962).
163. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., **B14**, 29 (1964).
164. *Iida S., Sekizawa H., Aiyama Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 907 (1955); **13**, 58 (1958).
165. *Wagner R.*, Zs. angew. Phys., **13**, 187 (1961).
166. *Iida S., Aiyama Y., Sekizawa H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 742 (1957).
167. *Motzke K.*, Phys. Stat. Sol., **2**, K52, K307 (1962); **4**, K13 (1964).
168. *Perthel R.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 603.
169. *Perthel R.*, Magnetismus, Vorträge gehalten auf der Int. Konferenz Magnetismus in Dresden 1966, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967, S. 102.
170. *Gerber R., Elbinger G.*, Phys. Stat. Sol., **4**, 103 (1964).
171. *Gerber R.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 1204 (1968).
172. *Gerber R., Vichr M.*, Czech. Journ. Phys., **B14**, 888 (1964).
173. *Krupička S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 304 (1962).
174. *Marais A. et al.*, Compt. Rend., **261**, 2188 (1965).
175. *Knowles J. E.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 619.
176. *Bragiński A., Marais A., Merceron T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 300 (1962).
177. *Bragiński A.*, Phys. Stat. Sol., **11**, 603 (1965).
178. *Брюхатов Н. Л., Пахомова Н. Л., Козлов В. А.*, Czech. Journ. Phys., **B17**, 347 (1967).
179. *Marais A., Merceron T.*, Compt. Rend., **257**, 1760 (1963).
180. *Bragiński A., Siermiński S.*, Phys. Stat. Sol., **17**, K11 (1966).
181. *Maxim Ch.*, Phys. Stat. Sol., **35**, 211 (1969).
182. *Menyuk N., Dwight K.*, Phys. Rev., **112**, 397 (1958); Journ. Appl. Phys., **30**, 36S (1959).
183. *Poplawsky R. P. et al.*, Journ. Appl. Phys., **36**, Suppl., 1152 (1965).
184. *Гуревич А. Г., Сафантьевский А. П., Соловьев В. И., Шер Е. С.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 1361 (1961).
185. *Bickford L. R.*, Rev. Mod. Phys., **25**, 75 (1953).
186. *Palmer W.*, *Phys. Rev.*, **131**, 1057 (1963).
187. *Соловьев В. И.*, ФТТ, **6**, 405 (1964).
188. *Epstein D. J., Tocei L.*, Appl. Phys. Lett., **11**, 55 (1967).
189. *Hartwick T. S., Smit J.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 3995 (1969).
190. *Teale R. W., Temple D. W.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 904 (1967).
191. *Teale R. W., Temple D. W., Enz U., Pearson R. F.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 1435 (1969).
192. *Iizuka T., Iida S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **21**, 222 (1966).
193. *Sixtus K. J.*, Solid State Physics in Electronics and Telecomm., vol. 3, Acad. Press, New York, 1960, p. 91.

194. *Marais A.*, *Merceron T.*, Compt. Rend., **248**, 2976 (1959).
195. *Mizushima M.*, Journ. Phys. Soc. Japan., **18**, 1441 (1963).
196. *Krupička S.*, *Vilím F.*, Czech. Journ. Phys., **7**, 723 (1957).
197. *Gieseke W.*, Zs. angew. Phys., **11**, 118 (1959).
198. *Marais A.*, *Merceron T.*, Phys. Stat. Sol., **24**, 635 (1967).
199. *Broese van Groenou A.*, *PearsonR. F.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **28**, 1027 (1967).
200. *Steinbeiss E.*, Phys. Stat. Sol., **3**, K159 (1963).
201. *Gerber R.*, Dissertation, Institut für Festkörperphysik d. ČSAV, Praha, 1966.
202. *Gerber R.*, *Michalowsky L.*, *Motzke K.*, *Steinbeiss E.*, Phys. Stat. Sol., **16**, 793 (1966).
203. *Meiklejohn W. H.*, *Bean C. P.*, Phys. Rev., **102**, 1413 (1956); **105**, 904 (1957).
204. *Meiklejohn W. H.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1328S (1962).
205. *Meiklejohn W. H.*, *Carter R. E.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 2020 (1959); **31**, 164S (1960).
206. *Jacobs I. S.*, *Kouvel J. S.*, Phys. Rev., **122**, 412 (1961).
207. *Jacobs I. S.*, *Bean C. P.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 3, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 271.
208. *Menyuk N.*, *Dwight K.*, *Wickham D. G.*, Phys. Rev. Lett., **4**, 119 (1960).
209. *Перекалина Т. М.*, *Шурова А. Д.*, *Фонтон С. С.*, ЖЭТФ, **57**, 749 (1969).
210*. *Акулов Н. С.*, Zs. Phys., **52**, 389 (1928).
211*. *Акулов Н. С.*, Ферромагнетизм, ГИТТЛ, М., 1939.
212*. *Туров Е. А.*, *Мицек А. И.*, ЖЭТФ, **37**, 1127 (1959).
213*. *Туров Е. А.*, *Мицек А. И.*, в сб. «Ферриты», Минск, 1960, стр. 28.
214*. *Аскоченский А. А.*, *Перекалина Т. М.*, ЖЭТФ, **43**, 481 (1961).
215*. *Пахомова Н. И.*, *Потапова В. А.*, *Козлов В. А.*, *Белянкина Н. В.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **35**, 1103 (1971).
216*. *Kocharov A. G.*, *Leciejewicz T.*, *Fayek M.*, Phys. Stat. Sol. (1), **1**, 53 (1971).
217*. *Leung L. K.*, *Ebans B. S.*, *Morrish A. H.*, Phys. Rev. (B), **8**, 29 (1973).
218*. *Белов К. П.*, Ферриты в сильных магнитных полях, «Наука», М., 1972.
219*. *Козлов В. А.*, *Пахомова Н. Л.*, в сб. «Физические и физико-химические свойства ферритов». Минск, 1975, стр. 105.
220*. *Брюхатов Н. Л.*, *Пахомова Н. Л.*, *Козлов В. А.*, *Потакова В. А.*, Phys. Stat. Sol., **31**, 407 (1969).
221*. *Третьяков Ю. Д.*, *Олейников Н. Н.*, *Граник В. А.*, Физико-химические основы термической обработки ферритов, Изд-во МГУ, М., 1973.

Глава V ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

§ 5.1. ПРИРОДА ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

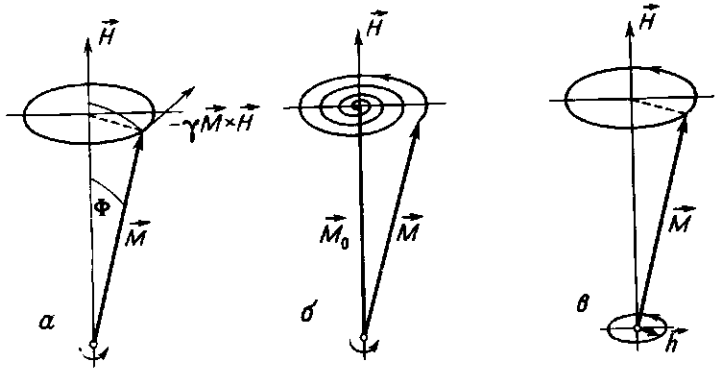
В предыдущих главах, за малыми исключениями, мы имели дело с такими свойствами изучаемых веществ, которые зависели только от их внутреннего состояния и не были непосредственно связаны с влиянием магнитных или электрических полей. Речь шла в сущности об изучении различных вкладов в энергию (или свободную энергию) кристалла, которыми определяется его равновесное состояние при заданных внешних условиях: температуре, давлении и иногда — при изучении анизотропии — направлении намагниченности. Магнитное поле, когда мы были вынуждены вводить его в рассмотрение, играло вспомогательную роль — оно служило лишь для реализации заданных внешних условий [1]). В этой и двух последующих главах роль внешних полей будет, наоборот, весьма существенной; мы будем интересоваться такими состояниями и связанными с ними явлениями, которые непосредственно обусловлены взаимодействием вещества с внешними полями и при которых, как правило, имеет место обмен энергий между веществом и полем. Типичным примером таких явлений служит ферромагнитный резонанс, рассмотрению которого посвящена эта глава.

Прежде чем перейти к подробному изучению ферромагнитного резонанса, дадим краткую характеристику явления и разъясним физическую сущность связанных с ним процессов. Будем рассматривать образец из произвольного ферромагнетика, намагниченный до насыщения достаточно сильным постоянным полем; при этом вектор намагниченности направлен параллельно внутреннему магнитному полю **H** в образце [2]). Если поле **H** внезапно изменит свое направление на некоторый угол Φ, то вектор намагниченности **M** будет стремиться перейти в новое равновесное состояние, которое определяется новым направлением поля. Однако это состояние достигается не сразу. Сначала вектор **M** будет, как волчок, совершать прецессионное движение вокруг нового равновесного положения (фиг. 5.1, *а*). Возникновение прецессии является следствием гиромагнитных свойств элементарных магнитных моментов вещества, которые обсуждались в § 1.3. Частота

[1]) Исключение составляло лишь рассмотрение парамагнитной восприимчивости и парапроцесса.

[2]) Ради простоты мы пренебрегаем анизотропией.

прецессии зависит от момента сил, действующих на вектор **M**. Если пренебречь магнитной анизотропией и размагничиванием, то



Фиг. 5.1. К обсуждению возникновения ферромагнитного резонанса.

частота прецессии определяется формулой Лармора [1] для прецессии свободного магнитного момента в магнитном поле:

$$\omega = \gamma H, \tag{5.1}$$

где $\gamma = ge/2mc$ — гиромагнитное отношение, которым определяется связь между магнитным и механическим моментами вещества (см. стр. 197 и т. 1, стр. 61).

Прецессия, которая возникает при мгновенном изменении направления магнитного поля или, что эквивалентно, отклонении вектора намагниченности от равновесной ориентации, не может, однако, происходить бесконечно долго — через некоторое время она будет практически полностью подавлена. Из-за наличия потерь конец вектора **M** движется не по окружности, а по спирали (фиг. 5.1, *б*). Влияние потерь может быть скомпенсировано слабым поляризованным по кругу высокочастотным полем **h**, приложенным в плоскости, перпендикулярной постоянному полю, и вращающемся в том же направлении, что и вектор намагниченности (фиг. 5.1, *в*), с частотой, близкой к собственной частоте прецессии (5.1). При этом имеет место сильное взаимодействие между движущимися параллельно векторами **M** и **h**, в результате которого, несмотря на наличие потерь, возбуждается незатухающая прецессия вектора **M**. Мы имеем здесь дело с так называемым *ферромагнитным резонансом*, при котором образец поглощает часть энергии высокочастотного поля; эта энергия расходуется на работу, связанную с преодолением потерь, и в конечном счете переходит в тепло.

Чтобы мог возникнуть резонанс, частота (5.1) должна быть значительно больше, чем τ^{-1}, где τ — так называемое время релаксации, т. е., грубо говоря, время, за которое (в отсутствие переменного поля) происходит затухание прецессии. Времена релаксации в ферромагнетиках, как правило, малы, обычно 10^{-7}—10^{-10} с. Таким образом, ферромагнитный резонанс может исследоваться лишь при достаточно высоких частотах — в диапазоне сантиметровых или еще более коротких волн. Наоборот, если магнитное поле изменяется медленно по сравнению с τ^{-1}, прецессия не проявляется, и изменение намагниченности происходит квазистатически. Под квазистатическим мы понимаем изменение, которое может рассматриваться как последовательность равновесных состояний, иными словами — такое изменение, при котором намагниченность следует за полем.

Обсудим теперь микроскопическую природу явления ферромагнитного резонанса. Поскольку намагниченность вещества представляет собой векторную сумму атомных магнитных моментов и, таким образом, является суммой моментов всех имеющихся в веществе электронов, необходимо прежде всего вспомнить свойства электронов в магнитном поле. Если рассматривать электрон как изолированную частицу, на которую действуют лишь силы, вызванные магнитным полем, то его энергия в этом поле может принимать два дискретных значения, соответствующих двум возможным ориентациям спинового момента относительно направления магнитного поля (см. также § 1.3). Расстояние ΔE между этими энергетическими уровнями равно работе, которую необходимо произвести для того, чтобы «перевернуть» спиновый момент из «выгодного» положения — с положительной компонентой магнитного момента электрона в направлении поля — в «невыгодное», в котором эта компонента отрицательна. Таким образом,

$$\Delta E = 2\mu_B H = \frac{e\hbar}{mc} H. \tag{5.2}$$

Переход электрона из одного состояния в другое сопровождается поглощением или выделением кванта энергии с частотой

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{eH}{mc}, \tag{5.3}$$

которая совпадает с ларморовой частотой (5.1), если $g_{\text{спин}} = 2$. Следовательно, если на электрон, кроме статического поля **H**, действует переменное поле с частотой (5.3), то оно будет вызывать переходы электронов из состояния с меньшей энергией в возбужденное состояние. В результате возрастает вероятность того, что мы обнаружим электрон в возбужденном состоянии. Ларморову

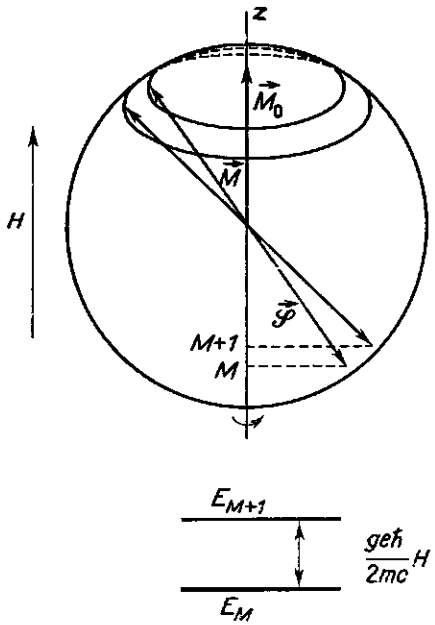
частоту (5.3) можно наглядно интерпретировать как частоту прецессии среднего значения вектора спина $\langle \mathbf{S} \rangle$ вокруг направления вектора $\mathbf{H}$. Если упомянутое выше поляризованное по кругу переменное магнитное поле $\mathbf{h}$ имеет частоту (5.3) и такое же направление вращения, как и $\langle \mathbf{S} \rangle$, то векторы $\langle \mathbf{S} \rangle$ и $\mathbf{h}$ будут взаимодействовать. Говоря классическим языком, при этом возникнет вращающий момент $\langle \boldsymbol{\mu}_S \rangle \times \mathbf{h}$, где $\langle \boldsymbol{\mu}_S \rangle$ — среднее значение магнитного момента электрона. Вращающий момент стремится увеличить угол прецессии вектора $\langle \boldsymbol{\mu}_S \rangle$, а следовательно, и вектора $\langle \mathbf{S} \rangle$. На квантовом языке это означает, что возрастет вероятность «переброса» спинового момента электрона в возбужденное состояние. Такой процесс, при котором кванты энергии высокочастотного поля расходуются на переходы между энергетическими уровнями, возникшими в результате квантования спина в магнитном поле, можно считать частным случаем *магнитного резонанса*.

Если бы вместо электрона мы имели другую частицу, например атомное ядро, вообще говоря, с бо́льшим спином S, то все предыдущие рассуждения можно было бы повторить с той лишь разницей, что в магнитном поле в результате пространственного квантования спина относительно направления поля $\mathbf{H}$ образовались бы не два, а $2S + 1$ эквидистантных уровней. Расстояния между соседними уровнями снова составляли бы $(ge\hbar/2mc)\,H$ и, таким образом, для переходов между ними требовались бы, как и раньше, кванты с частотой $\omega = (ge/2mc)\,H$. Из так называемых правил отбора следует, что допускаются только такие переходы, при которых проекция спина на направление поля изменяется на $\pm\hbar$. Отсюда вытекает, что осуществляются переходы только между соседними уровнями. Они могут происходить, как и ранее, в результате воздействия высокочастотного поля, частота ω которого удовлетворяет резонансному условию (5.1). Кванты энергии этого поля $\hbar\omega$ расходуются на повороты спинов в соседние менее выгодные положения, либо, что то же самое, на увеличение угла прецессии среднего спина $\langle \mathbf{S} \rangle$.

После этого отступления, цель которого состояла в том, чтобы пояснить понятие магнитного резонанса для изолированных частиц, вернемся к системам многих частиц — кристаллам. Как было показано в § 1.2, спиновые и орбитальные моменты электронов в атоме связаны сравнительно сильным взаимодействием, так что образуется жесткая система, которая характеризуется результирующим моментом количества движения (или механическим моментом) $\mathbf{J}$ и соответствующими квантовыми числами. Внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$, как правило, не может существенно нарушить внутреннюю электронную структуру атома, и, таким образом, весь атом в магнитном поле ведет себя в основном как одна частица, причем роль спина играет вектор $\mathbf{J}$. Резонансное условие, полученное ранее для изолированной частицы, и его физическая интерпретация остаются справедливыми, необходимо лишь заменить множитель g соответствующим фактором Ланде g_J. На том же основании весь ферромагнитный кристалл, в котором

атомные магнитные моменты связаны обменным взаимодействием (вследствие чего возникает спонтанная намагниченность), можно рассматривать как одну очень большую изолированную частицу. Это во всяком случае справедливо, когда ферромагнитный кристалл находится в однодоменном состоянии.

Если же орбитальные моменты атомов заморожены, то мы должны иметь дело с полным спином $\mathcal{J}$ всего кристалла, который



Фиг. 5.2. Пространственное квантование и прецессия полного спина $\mathcal{J}$ и намагниченности $\mathbf{M}$ в магнитном поле (для простоты принято $\gamma = |\mathbf{M}|/|\mathcal{J}| = 1$).

равен сумме спиновых моментов всех атомов (см. т. 1, стр. 71). В этом случае разрешенные состояния кристалла в магнитном поле при данном значении полного спина определяются пространственным квантованием вектора $\mathcal{J}$ в направлении поля $\mathbf{H}$. Имеются $2\mathcal{J} + 1$ таких состояний, причем энергия любых двух соседних состояний различается на $(ge\hbar/2mc)\,H$ (фиг. 5.2). Если на кристалл воздействует переменное поле с частотой (5.1), то кристалл может поглощать кванты энергии этого поля $(ge\hbar/2mc)\,H$. В результате вектор $\mathcal{J}$, а следовательно, и намагниченность $\mathbf{M}$ маленькими скачками отклоняются от направления поля. Поскольку $\mathcal{J}$ и $\mathbf{M}$ всегда

прецессируют вокруг направления **H** с частотой (5.1), рассмотренное поглощение энергии высокочастотного поля можно интерпретировать как резонансный процесс, при котором возрастают угол прецессии и, следовательно, энергия прецессионного движения вектора намагниченности. Если бы спиновая система сохраняла всю приобретенную таким образом энергию, угол прецессии возрастал бы до тех пор, пока направление намагниченности не изменилось на обратное и не наступило насыщение резонанса. Однако в действительности имеются потери энергии, которую спиновая система передает своему окружению путем излучения или с помощью других релаксационных процессов. Поэтому при определенном значении угла прецессии Φ_0, т. е. определенном уровне возбуждения, устанавливается баланс между энергиями, поглощаемой и отдаваемой спиновой системой. Величина угла Φ_0 зависит от напряженности h высокочастотного поля.

Таким образом, мы с другой стороны подошли к такому же описанию ферромагнитного резонанса, какое было дано вначале. Однако теперь мы можем лучше понять природу этого явления. Мы видим, что состояние, которое устанавливается сразу после изменения направления постоянного поля на угол Φ, представляет собой возбужденное состояние спиновой системы, а прецессия является неотъемлемым свойством такого состояния. В случае затухания, которое имеет место в отсутствие достаточно сильного высокочастотного поля, спиновая система теряет энергию и проходит последовательно через ряд состояний, характеризующихся все меньшими углами прецессии, пока наконец не установится состояние с наименьшей энергией, в котором намагниченность **M** параллельна новому направлению поля **H**. Напомним, что число атомов в кристалле и, следовательно, полный спин $\mathcal{S}$ весьма велики, поэтому по углу прецессии соседние состояния очень мало отличаются друг от друга. Отсюда следует, что изменение угла прецессии при затухании или после включения высокочастотного поля происходит практически непрерывно, как если бы имел место не квантовый эффект, а классический. Действительно, теорию ферромагнитного резонанса, как мы скоро убедимся, можно построить в классической форме, не вступая в противоречие с физической реальностью.

Ферромагнитный резонанс принадлежит к явлениям, которые были предсказаны теоретически раньше, чем открыты экспериментально. Такое предсказание было сделано в весьма конкретной форме Ландау и Лифшицем [2] еще в 1935 г. Прошло, однако, целых 10 лет, прежде чем ферромагнитный резонанс был обнаружен экспериментально. Первый эксперимент, который оказался успешным благодаря достижениям техники сверхвысоких частот, был описан Гриффитсом [3] в 1946 г. Вскоре после появления первой экспериментальной работы была подробно развита теория ферромагнитного резонанса: феноменологическую теорию разработал Киттель [4] и дополнил Полдер [5, 6], а квантовомеханическую — Ван Флек [7]. После того как справедливость феноменологической (классической) теории была строго доказана [7], она очень быстро развивалась и оказалась в последующие годы весьма плодотворной при описании и объяснении резонансных экспериментов. Впоследствии Уангснесс и др. [8—11] обобщили эту теорию на случай ферримагнетиков с двумя или бо́льшим числом подрешеток.

Начало нового этапа в развитии теории ферромагнитного резонанса, который относится приблизительно к 1956 г., связано с разработкой спин-волновой теории и применением современных методов квантовой теории. Такое направление было подготовлено работами, посвященными изучению механизмов, которыми определяется ширина резонансной кривой. Однако решающую роль сыграло открытие новых явлений, наблюдающихся при резонансных экспериментах в сильных высокочастотных полях. С этого времени наши представления о механизме ферромагнитного резонанса и различных связанных с ним явлений существенно углубились. Особенно большой вклад в развитие теории на этом этапе внесли работы Сула, Уокера, Клогстона, Андерсона, Шлёманна и др. [12—15].

§ 5.2. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

В этом параграфе мы займемся макроскопической теорией ферромагнитного резонанса, которая основывается на классическом уравнении движения вектора намагниченности. Сначала ради наглядности получим условие резонанса и соотношение между динамической намагниченностью и высокочастотным полем (т. е. тензор восприимчивости) для весьма упрощенного случая. Затем в конце параграфа покажем, какое влияние на резонанс оказывает по крайней мере частичное снятие сделанных ранее упрощающих предположений и как должна быть сформулирована классическая теория в общем случае. На протяжении всего параграфа мы не будем принимать во внимание наличия магнитных подрешеток, т. е. не будем делать никакого различия между ферро- и ферримагнетиками. В следующем § 5.3 мы покажем «задним числом», что в большинстве случаев такой подход оправдан, и обратим внимание на особенности, характерные для систем с подрешетками.

Тензор восприимчивости

На произвольный магнитный момент **M**, находящийся в магнитном поле **H**, действует момент сил (вращающий момент) $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Обратимся снова к простому случаю, на примере которого поясня-

лось возникновение ферромагнитного резонанса (см. фиг. 5.1). Для этого случая мы сможем описать воздействие магнитного поля на вектор намагниченности и получить таким образом уравнения движения. Каждому магнитному моменту, следовательно, и вектору намагниченности соответствует некоторый момент количества движения, в данном случае — полный механический момент (момент количества движения) единицы объема **J**. В классической механике производная по времени от механического момента равна вращающему моменту, т. е. в нашем случае

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \tag{5.4}$$

Векторы **J** и **M** связаны гиромагнитным отношением $\gamma = ge/2mc$, так что $\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{J}$. Тогда (5.4) переходит в уравнение

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}, \tag{5.5}$$

которое и представляет собой искомое уравнение движения вектора **M**. Однако прецессия вектора **M**, которая описывается уравнением (5.5), является незатухающей; чтобы феноменологически учесть затухание, можно просто добавить в правую часть (5.5) некоторое подходящее выражение. Чаще всего используется одно из следующих выражений:

$$-\frac{\gamma\alpha}{M}[\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H})], \tag{5.6а}$$

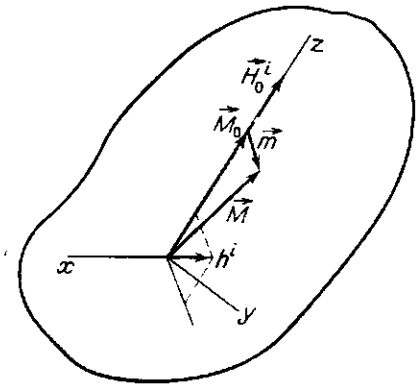
$$-\frac{\mathbf{M} - \mathbf{M}_0}{\tau} + \frac{|\mathbf{M}|}{|\mathbf{H}|}\frac{\mathbf{H}}{\tau}. \tag{5.6б}$$

Выражение (5.6а) было предложено Ландау и Лифшицем [2], выражение (5.6б) было записано Блохом и Бломбергеном [16] [1]). В формулах (5.6) α обозначает постоянную затухания (параметр диссипации), τ — время релаксации [2]), а $\mathbf{M}_0$ — равновесное значение вектора **M**. Можно показать (см. [17]), что выражения (5.6а) и (5.6б) почти эквивалентны, если принять $\tau = 1/\alpha\gamma H$. Обе они представляют собой силу, направленную перпендикулярно траектории вектора **M** и стремящуюся вернуть этот вектор в равновесное положение. Очевидно, что величина затухания непосредственно связана с шириной резонансной кривой. При определении резонансной частоты и в некоторых других случаях затуханием можно обычно пренебречь.

[1]) Еще одно выражение, учитывающее затухание в уравнении движения намагниченности, было предложено Джильбертом; мы встретимся с ним в гл. VI [уравнение (6.47)].

[2]) Вместо (5.6б) можно записать более общее выражение с двумя различными временами релаксации. Одно из них относится к поперечным компонентам намагниченности $M_{x,y}$ и обычно обозначается T_2, а другое (T_1) относится к компоненте M_z, параллельной магнитному полю.

Рассмотрим теперь произвольное ферромагнитное тело, намагниченное до насыщения, так что равновесное направление вектора намагниченности в каждой точке тела совпадает с направлением внутреннего магнитного поля (фиг. 5.3). Не будем учитывать магнитную анизотропию, т. е. будем считать тело изотропным. Для простоты будем рассматривать однородно намагниченное тело, хотя, как показал Полдер [5, 6], достаточно предположить, что **M** и **H** очень медленно изменяются от точки к точке. Пусть $\mathbf{H}_0^i$ и $\mathbf{M}_0$ обозначают соответственно внутреннее статическое магнитное поле и статическую намагниченность. Введем прямоугольную систему координат x, y, z, у которой ось z совпадает с направлением векторов $\mathbf{H}_0^i$ и $\mathbf{M}_0$ [1]). Кроме статического поля, на тело действует высокочастотное поле $\mathbf{h}^i$, зависящее от времени как $e^{j\omega t}$. Под воздействием этого поля намагниченность приобретает динамическую составляющую **m** с такой же временной зависимостью. Положим $\mathbf{H}^i = \mathbf{H}_0^i - \mathbf{h}^i$ и $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}$ и подставим эти величины в уравнение движения (5.5) [2]), не учитывая пока затухания. Предполагая, что $|\mathbf{h}| \ll |\mathbf{H}_0^i|$ и $|\mathbf{m}| \ll |\mathbf{M}_0|$, получим



Фиг. 5.3. К выводу тензора восприимчивости.

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma(\mathbf{M}_0 + \mathbf{m}) \times (\mathbf{H}_0^i + \mathbf{h}^i) \approx -\gamma(\mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}^i + \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0^i)$$

или в проекциях

$$\begin{aligned} j\omega m_x &= -\gamma(m_y H_0^i - M_0 h_y^i), \\ j\omega m_y &= -\gamma(M_0 h_x^i - m_x H_0^i), \\ m_z &= 0. \end{aligned} \tag{5.7}$$

[1]) Если бы мы приняли, что направление $\mathbf{H}_0^i$ изменяется от точки к точке, то эта система координат была бы локальной.

[2]) Следовало бы ввести в рассмотрение также лоренцево поле $(4/3)\lambda\mathbf{M}$, но, поскольку $\mathbf{M} \times \mathbf{M} = 0$, его можно не учитывать. Если рассматривается некубический кристалл, то отклонения от величины $(4/3)\lambda\mathbf{M}$ войдут в выражения, характеризующие анизотропию, которой мы пока пренебрегаем. (Лоренцево поле вообще не следует учитывать в излагаемой в данном разделе феноменологической теории. — *Прим. перев.*)

Решая полученную систему уравнений, находим

$$\begin{aligned} m_x &= \chi h_x^i + j\varkappa h_y^i, \\ m_y &= -j\varkappa h_x^i + \chi h_y^i, \\ m_z &= 0, \end{aligned} \tag{5.8}$$

где

$$\chi = \frac{M_0}{H_0^i}\frac{\omega_H^2}{\omega_H^2-\omega^2}, \qquad \varkappa = \frac{M_0}{H_0^i}\frac{\omega_H\omega}{\omega_H^2-\omega^2}, \tag{5.9}$$

$$\omega_H = \gamma H_0^i.$$

Из выражений (5.8) и (5.9) видно, что динамическая намагниченность $\mathbf{m}$ линейно зависит от высокочастотного поля $\mathbf{h}^i$, но в отличие от статического случая эта зависимость носит тензорный характер. Иначе говоря, вектор $\mathbf{m}$, кроме компоненты, параллельной $\mathbf{h}^i$, имеет компоненту, перпендикулярную $\mathbf{h}^i$ (например, если $\mathbf{h}^i = \mathbf{h}_x^i$ и $h_y^i = 0$, то $m_x \neq 0$ и $m_y \neq 0$). Величины χ и $\varkappa$ можно рассматривать как компоненты тензора восприимчивости [1])

$$\boldsymbol{\chi} = \begin{pmatrix} \chi & j\varkappa & 0 \\ -j\varkappa & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{5.10}$$

Выражения (5.8) можно записать в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi & j\varkappa & 0 \\ -j\varkappa & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x^i \\ h_y^i \\ h_z^i \end{pmatrix}. \tag{5.11}$$

Поскольку $\mathbf{m}$ является здесь функцией внутреннего поля $\mathbf{h}^i$, тензор $\boldsymbol{\chi}$ называется *внутренним тензором восприимчивости*.

Компоненты χ и $\varkappa$ проявляют резонансные свойства при $\omega = \omega_H = \gamma H_0^i$. В этой точке они стремятся к бесконечности. Это означает, что динамическая намагниченность $\mathbf{m}$ может быть отлична от нуля и при $\mathbf{h}^i \to 0$. Иными словами, ω_H является собственной частотой системы. Однако такая интерпретация справедлива только в том случае, когда поле $\mathbf{h}^i$ не зависит от $\mathbf{m}$, т. е. для безграничной среды. В других случаях в уравнение движения должно быть введено соотношение между $\mathbf{m}$ и $\mathbf{h}^i$, которое является следствием размагничивающего действия динамических составляющих

[1]) Аналогично тензору восприимчивости может быть введен и тензор проницаемости $\mu = \boldsymbol{I} + 4\pi\boldsymbol{\chi}$, где $\boldsymbol{I}$ — тензорная единица, соответствующая единичной матрице.

намагниченности. Тогда, представляя компоненты m_x, m_y, m_z как функции внешнего высокочастотного поля $\mathbf{h}^e$, получаем тензорное соотношение

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\chi}^e \cdot \mathbf{h}^e,$$

аналогичное соотношению (5.11). В нем $\boldsymbol{\chi}^e$ представляет собой так называемый *внешний тензор восприимчивости*, который отличается, вообще говоря, от внутреннего тензора $\boldsymbol{\chi}^i$. Чтобы получить компоненты внешнего тензора, проще всего представить в (5.8) компоненты внутреннего поля в виде сумм компонент внешнего и размагничивающего полей и решить полученные уравнения относительно m_x, m_y и m_z. В дальнейшем мы получим таким способом внешний тензор восприимчивости для случая малого эллипсоида и покажем, что при этом можно обойтись меньшим числом ограничивающих предположений, чем при выводе соотношений (5.8). Следует подчеркнуть, что ферромагнитный резонанс в образце конечных размеров характеризуется резонансным поведением компонент внешнего тензора восприимчивости.

Если учесть потери, записав их, например, в форме (5.6а), то как χ, так и $\varkappa$ в (5.8) и (5.10) станут комплексными величинами. Используя обозначение $\omega_H = \gamma H_0^i$, получаем для них следующие выражения [18]:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{M_0}{H_0^i}\frac{\omega_H^2(1+\alpha^2)+j\alpha\omega_H\omega}{\omega_H^2(1+\alpha^2)+2j\alpha\omega_H\omega-\omega^2}, \\ \varkappa &= \frac{M_0}{H_0^i}\frac{\omega_H\omega}{\omega_H^2(1+\alpha^2)+2j\alpha\omega_H\omega-\omega^2}. \end{aligned} \tag{5.12}$$

Кривые зависимости вещественных и мнимых частей компонент χ и $\varkappa$ от H_0^i показаны на фиг. 5.4. Видно, что они остаются конечными при резонансе. Для вещественных частей мы имеем типичные дисперсионные кривые, а кривые для мнимых частей, характеризующих потери в ферромагнитной среде, обнаруживают максимумы при резонансном значении поля H_0^i. Как и следовало ожидать, из (5.12) вытекает, что $\chi \to M_0/H_0^i$ и $\varkappa \to 0$ при $\omega \to 0$; потери при этом исчезают.

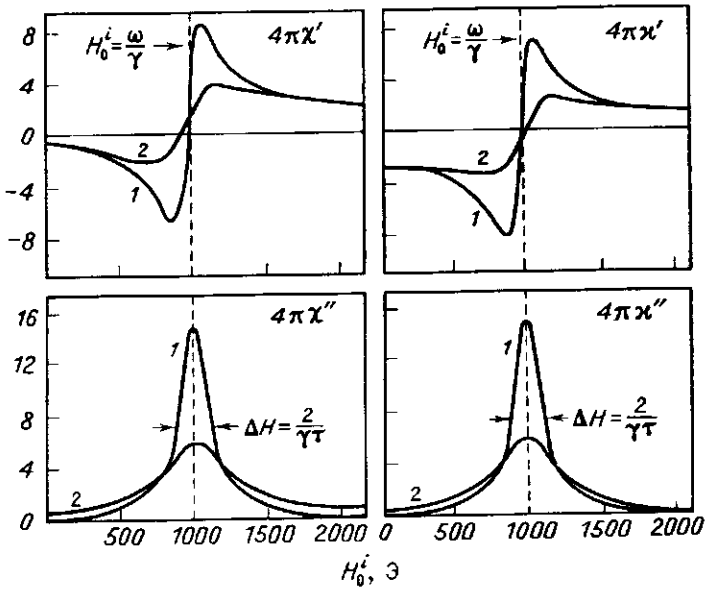
Чтобы выявить тензорный характер восприимчивости, выше мы предположили наличие произвольного периодического поля с зависимостью от времени вида $e^{j\omega t}$. Если бы поле, как это предполагалось в § 5.1, имело круговую поляризацию, то соотношения между циркулярными компонентами намагниченности и поля были бы скалярными. В этом легко убедиться, вводя циркулярные компоненты поля $\mathbf{h}^i$:

$$h_+^i = h_x^i + jh_y^i, \qquad h_-^i = h_x^i - jh_y^i. \tag{5.13}$$

Подставляя их в (5.8), получаем скалярные соотношения $m_\pm = (\chi \pm \varkappa)\, h^i_\pm$, которые аналогично (5.11) могут быть записаны в матричной форме

$$\begin{pmatrix} m_+ \\ m_- \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi+\varkappa & 0 & 0 \\ 0 & \chi-\varkappa & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^i_+ \\ h^i_- \\ h_z \end{pmatrix}. \qquad (5.14)$$

Отсюда видно, что тензор χ для циркулярных компонент является диагональным и, следовательно, эти компоненты могут рассматриваться как характеристические типы колебаний ферромагнетика или гиротропной среды [1]). Можно ввести обозначения



Фиг. 5.4. Зависимости вещественных и мнимых частей компонент тензора восприимчивости от H_0^i, рассчитанные для двух значений ширины резонансной линии $\Delta H = 2/\gamma\tau = 2\alpha\omega/\gamma$: 200 Э (кривые *1*) и 500 Э (кривые *3*). (По Лаксу и Баттону [22].)

При расчете были приняты значения $4\pi M_0 = 3\,000$ Гс, $\omega/2\pi = 2800$ МГц, так что $\omega/\gamma = 1000$ Э; постоянная затухания α составляла соответственно 0,1 и 0,25.

$$\chi_+ = \chi + \varkappa, \quad \chi_- = \chi - \varkappa \qquad (5.15)$$

[1]) То есть среды, обладающей гиромагнитными свойствами. Следует заметить, что соотношение (5.14) может быть получено непосредственно путем диагонализации матрицы (5.10).

и записать

$$m_\pm = \chi_\pm h^i_\pm. \qquad (5.16)$$

С помощью (5.9) получим

$$\chi_\pm = \frac{\gamma M_0(\omega_H \pm \omega)}{\omega_H^2 - \omega^2} = \frac{\gamma M_0}{\omega_H \mp \omega}. \qquad (5.17)$$

Очевидно, что только одна из скалярных восприимчивостей, а именно χ_+, обладает резонансными свойствами, другая же монотонно уменьшается с ростом ω. Такое поведение связано с тем, что направление собственной прецессии вектора намагниченности задается ориентацией поля $\mathbf{H}_0^i$ и что прецессия возбуждается лишь в том случае, когда направление вращения вектора $\mathbf{h}^i$ совпадает с направлением собственной прецессии намагниченности. При противоположных направлениях вращения взаимодействие между $\mathbf{h}^i$ и $\mathbf{M}$ очень слабо и не приводит к резонансу. К такому же выводу можно прийти и с помощью выражений (5.12), в которых учтены потери.

Тензор восприимчивости в виде (5.10) был получен Полдером [5, 6]. Одновременно Полдер показал, что этот тензор — независимо от соотношений (5.9), определяющих его компоненты,— выражает наиболее общую линейную связь между $\mathbf{m}$ и $\mathbf{h}^i$ в изотропном намагниченном до насыщения ферромагнетике, удовлетворяющую требованию инвариантности относительно поворотов вокруг оси, параллельной статической намагниченности. Если же мы захотим учесть магнитную анизотропию, то форма тензора χ становится значительно более сложной и его уже нельзя привести к диагональному виду путем перехода к циркулярным компонентам поля $\mathbf{h}^i$ [19, 20] (исключение составляют лишь главные кристаллографические направления).

Внутренний тензор восприимчивости имеет существенное значение при решении различных задач о поведении ферро- и ферримагнетиков в высокочастотных полях. Связанный с ним тензор проницаемости может быть непосредственно использован при описании распространения электромагнитных волн в гиротропной среде при помощи уравнений Максвелла. Такое описание оказалось весьма плодотворным при решении ряда прикладных задач, связанных с применением ферритов в различных элементах техники СВЧ [1]). Использование тензора восприимчивости будет продемонстрировано в дальнейшем на двух простых примерах: распространении плоской волны в гиротропной среде и выводе резонансного условия для малого эллипсоида.

[1]) Применению ферритов в технике СВЧ посвящено много работ [21 — 33], которые мы и рекомендуем читателю.

Распространение плоской волны в гиротропной среде; эффекты Фарадея и Коттона — Мутона

В качестве первого примера использования тензора восприимчивости рассмотрим распространение электромагнитных волн в неограниченном ферромагнетике, намагниченном в направлении оси z полем $\mathbf{H}_z$. Предположим, что плоская волна распространяется в направлении вектора $\mathbf{k}$, которое образует произвольный угол Θ с направлением статической намагниченности — осью z. Такая волна характеризуется фазовым множителем $\exp j(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, выражающим зависимость динамических составляющих магнитного поля $\mathbf{h}$ и индукции $\mathbf{b}$ от координат и времени. Векторы $\mathbf{b}$ и $\mathbf{h}$ удовлетворяют уравнениям Максвелла

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}, \qquad \operatorname{rot}\mathbf{h} = \varepsilon\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \tag{5.18}$$

которые должны быть дополнены тензорным соотношением

$$\mathbf{b} = \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{h} = (\boldsymbol{I} + 4\pi\boldsymbol{\chi})\cdot\mathbf{h}. \tag{5.19}$$

Исключая из этих уравнений электрическое поле $\mathbf{E}$ и магнитную индукцию $\mathbf{b}$ и подставляя в полученное выражение $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \exp j(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, получаем из условия существования не обращающегося в нуль решения для $\mathbf{h}$ следующее соотношение [1]):

$$\begin{vmatrix} j\omega\mu\sin\Theta & \omega K\sin\Theta & j\omega\cos\Theta \\ -\gamma^2\sin\Theta\cos\Theta & 0 & \gamma^2\sin^2\Theta + \omega^2\varepsilon \\ j\omega^2\varepsilon K & \gamma^2 + \omega^2\varepsilon\mu & 0 \end{vmatrix} = 0, \tag{5.20}$$

из которого следуют два допустимых значения $k = 2\pi/\lambda = |\mathbf{k}|$:

$$k_\pm = \frac{\omega}{c}\varepsilon^{1/2}\times \left\{\frac{(\mu^2-\mu-K^2)\sin^2\Theta + 2\mu \pm [(\mu^2-\mu-K^2)\sin^4\Theta + 4K^2\cos^2\Theta]^{1/2}}{2[(\mu-1)\sin^2\Theta+1]}\right\}^{1/2}. \tag{5.21}$$

При этом были введены обозначения: $\mu = 1 + 4\pi\chi$ и $K = 4\pi\varkappa$. Таким образом, в гиротропной среде в каждом направлении могут распространяться две плоские волны с различными величинами волнового вектора (и, следовательно, с различными длинами волн), причем величины волновых векторов k_+ и k_- зависят от ориентации волнового вектора относительно направления намагниченности, т. е. оси z. Поскольку для изотропной среды со скалярной

[1]) Вывод можно найти, например, в [21].

проницаемостью μ справедливо выражение $k = (\omega/c)(\varepsilon\mu)^{1/2}$, выражение в фигурных скобках в правой части (5.21) можно считать эффективной скалярной проницаемостью для данного направления распространения. Мы имеем, таким образом, две эффективных проницаемости, одну — для волны с k_+ и другую — для волны с k_-, причем они обе зависят от Θ.

Рассмотрим теперь два частных случая: $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi/2$. Для первого находим

$$k_\pm = \frac{\omega}{c}\varepsilon^{1/2}(\mu \pm K)^{1/2} = \frac{\omega}{c}\varepsilon^{1/2}(1 + 4\pi\chi_\pm)^{1/2}, \tag{5.22}$$

откуда видно, что для случая распространения в направлении намагниченности эффективные проницаемости равны скалярным проницаемостям для поля с круговой поляризацией. Нетрудно убедиться, что обе волны, которые соответствуют волновым числам k_+ и k_- в (5.22), имеют круговую поляризацию. Иными словами, поперечные волны, поляризованные по кругу в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{M}_0$, представляют собой собственные моды для распространения в направлении вектора намагниченности. Подставляя в (5.22) величины $\chi_\pm$ из (5.17), получаем

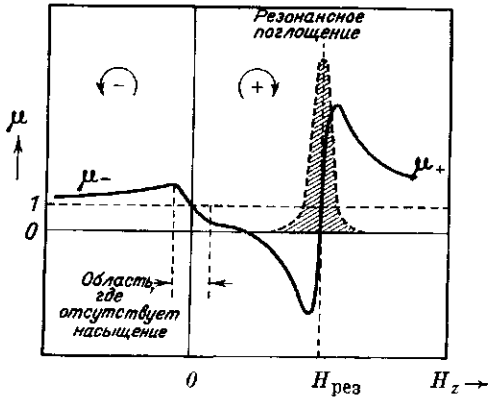
$$k_\pm = \frac{\omega}{c}\varepsilon^{1/2}\left(\frac{\omega_M + \omega_H \mp \omega}{\omega_H \mp \omega}\right)^{1/2}, \qquad \omega_M = 4\pi\gamma M_0. \tag{5.23}$$

Отсюда видно, что, как и следовало ожидать, только для волны с правым вращением (относительно направления $\mathbf{H}_z$ и, следовательно, $\mathbf{M}_0$) величина волнового вектора k_+ обладает резонансными свойствами, в то время как для волны с левым вращением величина k_- не имеет особенностей ни при каких значениях ω.

Наличие резонанса при $\omega = \omega_H$ приводит к некоторым интересным следствиям в отношении характеристик гиротропной среды. Не будем учитывать магнитных потерь [именно при этом предположении получено выражение (5.23)] и примем также, что ферромагнетик обладает свойствами диэлектрика, т. е. отсутствуют потери, связанные с электрической проводимостью. Тогда из (5.23) следует, что k_+ имеет вещественные значения при $\omega < \omega_H = \gamma H_z$ и $\omega > \omega_H + \omega_M = \gamma(H_z + 4\pi M_0) = \gamma B_z$ и чисто мнимые значения при $\omega_H < \omega < \omega_H + \omega_M$. Вещественные значения волнового вектора соответствуют обычному распространению волны. Для мнимых же k фазовый множитель волны приобретает вид $\exp(j\omega t - \alpha z)$, что соответствует не распространению, а чистому затуханию сигнала. Это можно интерпретировать таким образом, что для указанной полосы частот гиротропная среда не способна «переносить» волну k_+ в направлении оси z [1]).

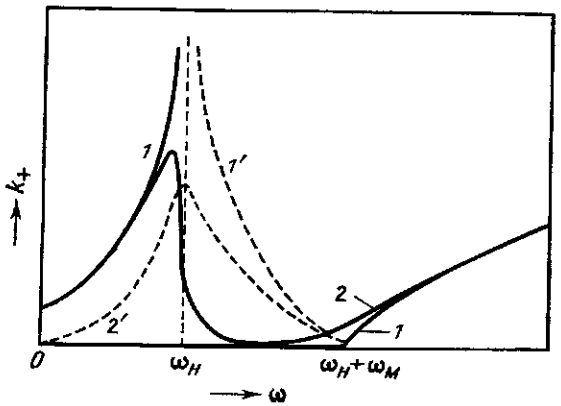
[1]) Поскольку резонансная частота, как можно показать с помощью (5.21), зависит от угла Θ в соответствии с выражением $\omega^2 = \gamma^2 H_z(H_z + 4\pi M_0\sin^2\Theta)$, волны с правым вращением могут распространяться в других направлениях. Однако они будут иметь уже не круговую, а эллиптическую поляризацию.

Зависимости эффективной проницаемости и волнового вектора, точнее его вещественной части, от статического поля H_z и частоты ω



Фиг. 5.5. Зависимость эффективной проницаемости $\mu_\pm = \mu \pm K$ циркулярно поляризованных компонент от постоянного поля H_z для плоских волн соответственно с правой и левой круговой поляризацией, распространяющихся в направлении поля.

схематически показаны на фиг. 5.5 и 5.6. При $\omega = \omega_H + \omega_M$ или $H_z = H_{\text{рез}} - 4\pi M_0$ выполняется соотношение $\mu_+ = \mu + K = 0$ и, следовательно, $b_+ = 0$. Это означает, что m_+ и h_+



Фиг. 5.6. Характеристики резонансной волны с правой круговой поляризацией, распространяющейся в гиротропной среде, намагниченной в направлении распространения.

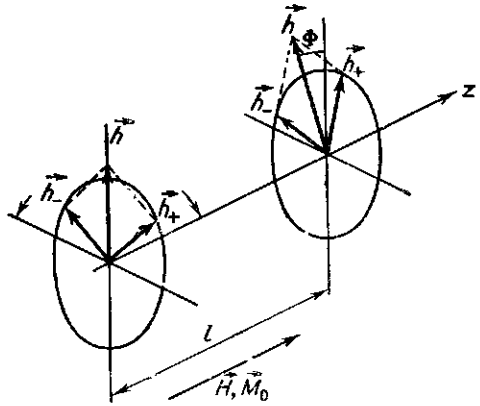
1 и *1′* — вещественная и мнимая части k_+ для среды без потерь ($\Delta\omega = \Delta H = 0$), *2* и *2′* — то же для среды с потерями ($\Delta\omega$, $\Delta H \neq 0$).

имеют противоположные фазы, и их вклады в индукцию компенсируют друг друга. При этом иногда говорят об антирезонансе.

Как было показано, например, в [34], в гиротропной среде могут распространяться волны с длиной волны, значительно меньшей, чем длины обычных электромагнитных волн. Для таких так называемых спиновых волн, которые уже обсуждались выше (см. § 3.1), характерно то, что спины соседних атомов уже нельзя рассматривать как параллельные. Поэтому полный момент сил, который действует на магнитный момент атома, включает теперь не только вклад магнитного поля, но и вклад обменного взаимодействия. Однако этот случай выходит за рамки простой теории, на которой пока основываются наши рассуждения, и он будет рассмотрен подробнее в § 5.4.

Если учесть затухание, введя феноменологическую постоянную α, то характеристики среды для резонансной моды k_+ изменяются очень мало, во всяком случае, пока выполняется условие $\alpha \ll 1$. Хотя при этом распространение в полосе частот $\omega_H < \omega < \omega_H + \omega_M$ и не подавляется полностью (k_+ имеет малую вещественную часть), затухание так велико, что распространение волны на сколько-нибудь значительные расстояния практически исключено (фиг. 5.6).

Если частота лежит достаточно далеко от запрещенной полосы, то обе волны, как с правым вращением, так и с левым, могут распространяться практически без затухания, но с различными фазовыми скоростями. С этим обстоятельством непосредственно



Фиг. 5.7. Возникновение фарадеевского вращения.

связан так называемый *эффект Фарадея*. Рассмотрим поперечную линейно поляризованную волну $\mathbf{h}$, распространяющуюся в направлении оси z, которая совпадает с направлением статического поля H_z (фиг. 5.7). Вектор $\mathbf{h}$, лежащий в плоскости xy, можно разложить на две компоненты с круговой поляризацией, фазовые скорости которых определяются волновыми векторами $\mathbf{k}_+$ и $\mathbf{k}_-$ согласно (5.22). Рассмотрим волны, прошедшие некоторый путь l; складывая опять обе компоненты, мы снова получим волну с линейной поляризацией. Однако вследствие различия волновых векторов ($\mathbf{k}_+ \neq \mathbf{k}_-$) плоскость поляризации оказывается повернутой относительно ее первоначального направления (фарадеевское вра-

щение). Величина угла поворота Φ зависит от разности фаз обеих компонент при $z = z_0 + l$:

$$\Phi = \frac{l}{2}(k_+ - k_-). \tag{5.24}$$

Как видно из фиг. 5.6, поворот при частоте $\omega < \omega_H = \gamma H_z$ имеет противоположный знак по отношению к повороту при частотах выше антирезонанса ($\omega > \omega_H + \omega_M = \gamma B_z$). Подставляя k_+ и k_- из (5.22) в (5.24), можно показать, что при достаточно высоких частотах $\omega \gg \gamma B_z$ (или, что все равно, в слабых полях), а также при низких частотах $\omega \ll \gamma H_z$ угол поворота не зависит от частоты и пропорционален статической намагниченности:

$$\frac{\Phi}{l} \approx -\frac{\varepsilon^{1/2}}{c} 4\pi\gamma M. \tag{5.25}$$

Эффект Фарадея относится к невзаимным эффектам. Это следует понимать так, что величина и знак вращения Φ одинаковы для волн, распространяющихся в обоих направлениях оси z, т. е. знак эффекта не изменяется при изменении направления распространения на обратное. Причина такой невзаимности заключается в том, что правое или левое направление прецессии определяется направлением намагниченности, а не направлением распространения и, таким образом, индексы «+» и «—», которые соответствовали волнам с разным направлением прецессии, не изменяются при замене $+z \to -z$ [1]). Это свойство эффекта Фарадея было использовано Теллегеном [35] и Хоганом [36] для создания так называемых гираторов и других невзаимных устройств в технике СВЧ.

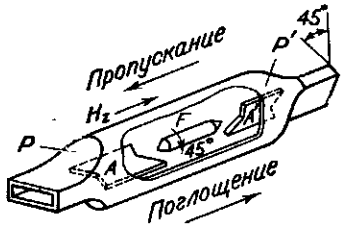
В таких устройствах мы имеем дело, разумеется, с распространением волн не в безграничном пространстве, так что необходимо принимать во внимание граничные условия. Однако качественный характер рассматриваемых явлений остается в основном без изменения. Фиг. 5.8 иллюстрирует применение эффекта Фарадея для создания так называемого фарадеевского вентиля, который в одном направлении пропускает СВЧ энергию практически без потерь, а в другом полностью ее поглощает. Плоскость поляризации поворачивается в таком вентиле на 45°. Аналогично при угле поворота 90° можно добиться того, что фазы волн, распространяющихся в противоположных направлениях, будут отличаться на 180° (принцип гиратора). Более подробно познакомиться с этими применениями можно по многочисленной литературе [21—33].

[1]) В этом легко убедиться, если мы рассмотрим фазы обеих волн. При изменении направления распространения на обратное $\mathbf{k}$ переходит в $-\mathbf{k}$, а l в $-l$. Разность фаз, если сохранить обозначения «+» и «—», составляет теперь $-l(-k_+ + k_-)$ и, таким образом, остается неизменной.

Остановимся теперь кратко на другом частном случае, когда $\Theta = \pi/2$. Направление распространения при этом перпендикулярно постоянному полю, т. е. лежит в плоскости x, y. Принимая в (5.21) $\Theta = \pi/2$, получим снова два значения волнового вектора, которые обозначим k_ε и k_μ:

$$k_\varepsilon = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon},$$
$$k_\mu = \frac{\omega}{c}\left[\frac{\varepsilon(\mu^2 - K^2)}{\mu}\right]^{1/2}. \tag{5.26}$$

Первую волну с волновым вектором k_ε можно считать немагнитной, в то время как вторая, подобно волне k_+, распространяющей-



Фиг. 5.8. Схема вентиля, в котором используется эффект Фарадея.
F — ферритовый стержень; A, A' — аттенюаторные пластины, поглощающие ту компоненту волны, у которой вектор электрического поля лежит в плоскости пластин; P, P' — переходы от прямоугольных волноводов к круглому. Магнитное поле H_z выбрано таким, чтобы угол фарадеевского вращения составлял 45°.

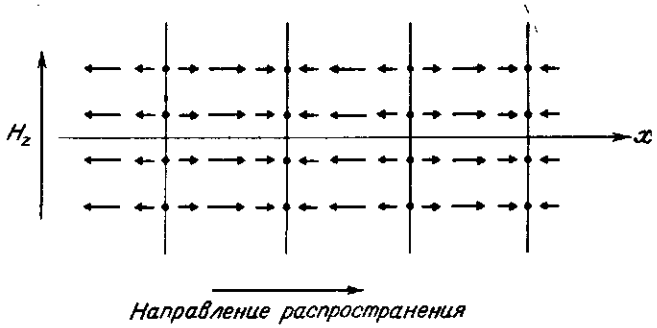
ся вдоль поля, обладает резонансными свойствами. Можно показать, что теперь резонанс наступает при

$$\omega = [\omega_H(\omega_H + \omega_M)]^{1/2} = \gamma(BH)^{1/2}, \tag{5.27}$$

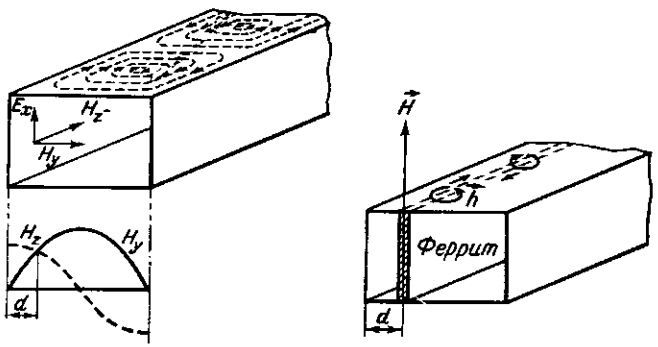
т. е. при более высокой частоте (или меньшем поле), чем для волны k_+. Причина этого заключается во внутреннем размагничивании, связанном с прецессирующими магнитными моментами, которые на расстоянии $\lambda/2$ имеют противоположные фазы (фиг. 5.9). Такое внутреннее размагничивающее поле, которому соответствует эффективный размагничивающий фактор 4π (мы рассматриваем неограниченную плоскую волну), добавляется к полю $\mathbf{h}$ в тензорном соотношении (5.11) [1]). Анализируя волновые уравнения, можно также показать, что волна с волновым вектором k_ε линейно поляризована, причем вектор $\mathbf{h}$ направлен по оси z, в то время как для волны k_μ, наоборот, $h_z = 0$. Это обстоятельство хорошо согласуется с тем, что, согласно (5.11), для возбуждения резонанса необходимо, чтобы по крайней мере одна из компонент h_x, h_y была отлична от нуля.

[1]) См. следующий пример.

Таким образом, в этом случае мы имеем две волны с взаимно перпендикулярными поляризациями и различными фазовыми скоростями. Следовательно, можно, как и в оптике, говорить о *двойном лучепреломлении*, точнее о двойном лучепреломлении, обусловленном магнитным полем (*эффект Коттона — Мутона*).



Фиг. 5.9. Мгновенное распределение динамических составляющих намагниченности m_x в направлении распространения плоской электромагнитной волны в гиротропной среде (волна распространяется перпендикулярно постоянному полю).

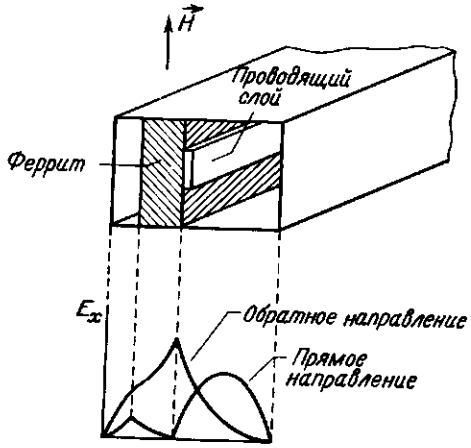


Фиг. 5.10. Схема резонансного вентиля.

Как видно из распределения высокочастотного магнитного поля в прямоугольном волноводе, на расстоянии d от узкой стенки волновода амплитуды H_y и H_z соответственно поперечной и продольной компонент поля равны друг другу. Вследствие фазового сдвига $\pi/2$ между ними в этой плоскости переменное магнитное поле поляризовано по кругу.

Свойства электромагнитных волн, распространяющихся перпендикулярно статическому магнитному полю, также широко используются на практике как для создания невзаимных фазовращателей, так и (в области ферромагнитного резонансного поглощения) для подавления распространения в одном из направлений. Условия распространения и резонансная частота при этом очень сильно зависят от размеров и формы гиротропной среды (феррита). На фиг. 5.10 в качестве иллюстрации схематически показан вентиль, в котором используется резонансное поглощение. Ферритовая пластинка (или стерженек) находится в волноводе в том месте, где при распространении основной волны TE_{01} магнитное поле $\mathbf{h}$ поляризовано по кругу. Направления вращения вектора $\mathbf{h}$ противоположны для двух возможных направлений распространения, поэтому при резонансе будет поглощаться только волна с таким направлением распространения, для которого вектор $\mathbf{h}$ вращается в таком же направлении, как и прецессирующая намагниченность при резонансе. В противоположном направлении устройство пропускает энергию. Оказывается, что резонансная частота для описанного устройства приблизительно равна частоте ферромагнитного резонанса в малом образце с такой же геометрией, т. е. составляет $\gamma\,(BH)^{1/2}$ для пластинки, показанной на фиг. 5.10, $\gamma\,(H + 2\pi M)$ — для круглого стерженька и т. п.

Такую же функцию выполняют невзаимные приборы — вентили, основанные на так называемом принципе смещения поля. При соответствующем



Фиг. 5.11. Схема вентиля «со смещением поля».

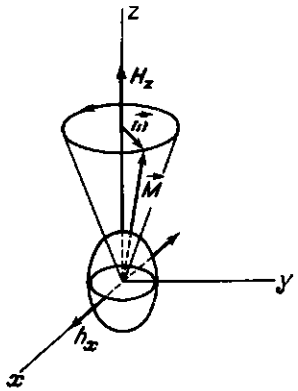
Внизу показано распределение электрического поля для обоих направлений распространения.

расположении ферритовой пластинки в волноводе можно добиться распределения амплитуды электрического поля для двух направлений распространения, показанного на фиг. 5.11. Нанесенный на феррит тонкий проводящий слой поглощает электромагнитную энергию только при таком направлении распространения, для которого электрическое поле максимально в плоскости слоя.

Малый эллипсоид

Рассмотрим малый ферромагнитный образец, имеющий форму эллипсоида и намагниченный однородно в направлении одной из главных осей. Это направление примем за ось z прямоугольной системы координат, оси x и y которой совпадают с двумя другими главными осями эллипсоида. Размагничивающие факторы в направлениях этих осей обозначим N_x, N_y, N_z; они связаны соотношением $N_x + N_y + N_z = 4\pi$. Кристаллографической магнитной анизотропией пока пренебрегаем. Кроме статического магнитного

поля H_z, достаточного для насыщения образца, на него действует высокочастотное поле h_x, перпендикулярное статическому, причем $h_x \ll H_z$ [1]) (фиг. 5.12); величины H_z и h_x представляют собой поля вне образца, точнее поля, которые существовали бы в данной точке в отсутствие образца. Что же касается размеров образца, то предполагается, что они значительно меньше, чем длина электромагнитной волны в намагниченном веществе, так что эффектами распространения можно пренебречь. Тогда поле и намагниченность во всем образце могут в любой момент рассматриваться как однородные и синфазные. Такая ситуация реализуется обычно при экспериментальном исследовании ферромагнитного резонанса.



Фиг. 5.12. Ферромагнитный резонанс в малом эллипсоиде.

Для получения условий ферромагнитного резонанса мы можем снова воспользоваться уравнениями (5.8) и (5.9) или (5.11). Но, поскольку в эти уравнения входят внутренние поля, нам необходимо прежде всего установить, какое поле существует внутри эллипсоида. При сделанных предположениях, которые обеспечивают однородность статического и высокочастотного полей в образце, определить внутренние поля очень легко; получаем $h_x^i = h_x - N_x m_x$, $h_y^i = -N_y m_y$, $h_z^i = 0$, $H_0^i = H_z - N_z M_s$. Подставляя эти величины в (5.8) и используя (5.9), путем простых преобразований приходим к уравнениям

$$\begin{aligned} &\{\gamma^2 [H_z + (N_x - N_z) M_s] [H_z + (N_y - N_z) M_s] - \omega^2\} m_x = \\ &\qquad = \gamma^2 M_s [H_z + (N_y - N_z) M_s] h_x, \\ &\{\gamma^2 [H_z + (N_x - N_z) M_s] [H_z + (N_y - N_z) M_s] - \omega^2\} m_y = \\ &\qquad = j\omega\gamma M_s h_x. \end{aligned} \tag{5.28}$$

Из условия существования их нетривиального решения m_x, $m_y \neq 0$ при $h_x \to 0$ следует известная формула Киттеля [4] для резонансной частоты

$$\omega_r = \gamma \{[H_z + (N_x - N_z) M_s] [H_z + (N_y - N_z) M_s]\}^{1/2}. \tag{5.29}$$

Выражение (5.29) отличается от ларморовской формулы (5.11) и резонансного условия для случая распространения в неограниченной гиротропной среде тем, что оно дает зависимость резонансной частоты от формы образца и величины намагниченности. Выражение (5.29) можно представить в более простой форме (5.1), если величину

$$\{[H_z + (N_x - N_z) M_s] [H_z + (N_y - N_z) M_s]\}^{1/2}$$

рассматривать как эффективное поле $H_{эфф}$, определяющее собственную частоту прецессии. Очевидно, что в частном случае сферического образца $[N_x = N_y = N_z = {}^4/_3\pi]$ имеет место равенство $H_{эфф} = H_z$. Резонансные частоты для образцов различной формы, являющихся частными или предельными случаями эллипсоида, приведены в табл. 5.1.

Для $\omega \neq \omega_r$ уравнения (5.28) можно разделить на $\omega_r^2 - \omega^2$ и определить m_x и m_y в зависимости от h_x. Мы получим линейные зависимости вида

$$m_x = \chi_{11}^e h_x, \quad m_y = \chi_{21}^e h_x.$$

Таким образом, величины χ_{11}^e и χ_{21}^e могут рассматриваться как компоненты *внешнего тензора восприимчивости*

$$\chi^e = \begin{pmatrix} \chi_{11}^e & \chi_{12}^e & 0 \\ \chi_{21}^e & \chi_{22}^e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

который связывает $\mathbf{m}$ с полем $\mathbf{h}$ вне образца. Если не налагать на поле $\mathbf{h}$ никаких специальных условий (выше мы предполагали, что $\mathbf{h}$ параллельно оси x), то таким же способом, как при выводе (5.28), можно получить и другие компоненты тензора χ^e. При этом оказывается, что в отличие от внутреннего тензора восприимчивости теперь равенство $\chi_{11}^e = \chi_{22}^e$ выполняется только в случае $N_x = N_y$, т. е. когда образец представляет собой эллипсоид вращения, намагниченный в направлении оси вращения. Однако если пренебречь кристаллографической анизотропией, то для недиагональных компонент по-прежнему имеем $\chi_{12}^e = -\chi_{21}^e$. Если не учитывать потери, то χ_{12}^e будет чисто мнимой величиной, которую обычно записывают в виде $\chi_{12}^e = -j\varkappa_{12}^e$. Выражения для χ_{ij}^e, полученные с учетом потерь, можно найти в книге [37].

В экспериментальных устройствах, как мы уже упоминали, обычно $\mathbf{h} \equiv \mathbf{h}_x$. Образец — чаще всего малая сфера — находится в полом резонаторе (фиг. 5.13); измеряется величина $\chi_{11}^e = m_x/h_x$, т. е. одна из диагональных компонент *внешнего тензора восприимчивости* [1]). При учете потерь эта величина комплексна: $\chi_{11}^e =$

[1]) Общий случай эллипсоида, намагниченного в произвольном направлении, обсуждается, например, в книге [37].

[1]) Как уже отмечалось, для эллипсоида вращения и, следовательно, для сферы две не обращающиеся в нуль диагональные компоненты равны друг другу.

Таблица 5.1

ВЕЛИЧИНЫ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ПОЛЕЙ ПРИ РЕЗОНАНСЕ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЕВ МАГНИТНО-ИЗОТРОПНОГО ЭЛЛИПСОИДА

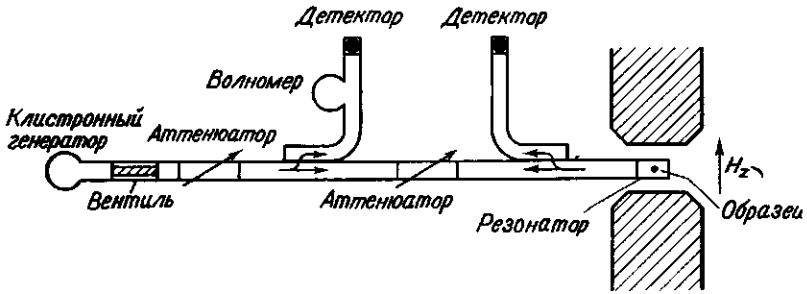
Для насыщения образца должно выполняться условие $H_0^i > 0$ ($\omega_M = 4\pi\gamma M$, $\gamma = ge/2mc = 17{,}6$ МГц/Гс для электронного спина)

Форма образца	N_x, N_y, N_z	$\gamma H_{\text{рез}}$	γH_0^i
Сфера	$N_x = N_y = N_z = \frac{4}{3}\pi$	ω	$\omega - \frac{\omega_M}{3}$
Тонкая пластинка, намагниченная параллельно ее плоскости	$N_y = N_z = 0$, $N_x = 4\pi$	$\left[\omega^2 + \left(\frac{\omega_M}{2}\right)^2\right]^{1/2} - \frac{\omega_M}{2}$	$\left[\omega^2 + \left(\frac{\omega_M}{2}\right)^2\right]^{1/2} - \frac{\omega_M}{2}$
Тонкая пластинка, намагниченная перпендикулярно ее плоскости	$N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$	$\omega + \omega_M$	ω
Длинный тонкий цилиндр, намагниченный параллельно его оси	$N_x = N_y = 2\pi$, $N_z = 0$	$\omega - \frac{\omega_M}{2}$	$\omega - \frac{\omega_M}{2}$
Длинный тонкий цилиндр, намагниченный перпендикулярно его оси	$N_x = 0$, $N_y = N_z = 2\pi$	$\left[\omega^2 + \left(\frac{\omega_M}{4}\right)^2\right]^{1/2} + \frac{\omega_M}{4}$	$\left[\omega^2 + \left(\frac{\omega_M}{4}\right)^2\right]^{1/2} - \frac{\omega_M}{4}$

$= \chi' - j\chi''$, так что для ее экспериментального определения необходимы два независимых опыта. Они реализуются путем измерения расстройки резонатора и изменения его добротности, вызванных наличием ферромагнитного образца. Первый опыт дает χ', а второй χ''. Зависимости величин χ' и χ'' от частоты вблизи ферромагнитного резонанса для сферического образца могут быть аппроксимированы выражениями

$$\chi' = \frac{1}{4\pi}\frac{\omega_M\omega_r(\omega_r^2-\omega^2)}{(\omega_r^2-\omega^2)^2+4\alpha^2\omega_r^2\omega^2},$$
$$\chi'' = \frac{1}{4\pi}\frac{2\alpha\omega_M\omega_r^2\omega}{(\omega_r^2-\omega^2)^2+4\alpha^2\omega_r^2\omega^2}, \qquad (5.30)$$

где $\omega_M = 4\pi\gamma M_s$, $\omega_r = \gamma H_z$, а величина α обозначает постоянную затухания в феноменологическом выражении Ландау — Лифшица (5.6а). В выражениях (5.30) отброшены члены порядка α^2.



Фиг. 5.13. Схема простой установки для исследования ферромагнитного резонанса.

Очень часто нас интересует лишь мнимая часть χ'', которая характеризует поглощение энергии в образце. Мощность, поглощенная в единице объема, т. е. энергия, выделившаяся в 1 см^3 в 1 с, пропорциональна χ'' и может быть записана следующим образом [1]):

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2}\omega\chi''h_x^2. \qquad (5.31)$$

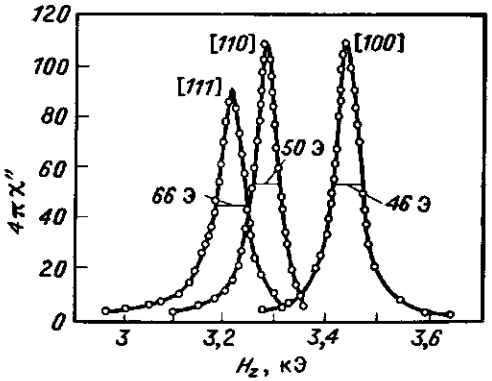
Таким образом, зависимость χ'' от ω описывает кривую резонансного поглощения, и ее максимум точно соответствует резонансной частоте. Расстояние между точками, в которых χ'' падает до половины своего максимального значения, представляет собой так называемую *ширину на половине высоты* или просто *ширину*

[1]) Мы все время предполагаем, что $h_y = 0$.

резонансной линии $\Delta\omega$. Можно показать, что в первом приближении

$$\Delta\omega = 2\alpha\omega_r = 2\alpha\gamma H_z. \tag{5.32}$$

Экспериментально, однако, проще поддерживать частоту ω постоянной и изменять статическое магнитное поле H_z, получая



Фиг. 5.14. Кривые резонансного поглощения в Mn-феррите. (По Диллону и др. [38].)

Измерения проводились при комнатной температуре и частоте 9,3 ГГц на сфере из монокристалла; направление внешнего магнитного поля совпадало с главными кристаллографическими осями.

таким образом зависимость χ'' от H_z (фиг. 5.14). Ширина резонансной линии в таком представлении составляет

$$\Delta H = 2\alpha H_{\text{рез}} = \frac{2\alpha\omega_r}{\gamma}. \tag{5.33}$$

Она является непосредственной мерой постоянной затухания α. Положение максимума кривой $\chi''(H)$ дает величину резонансного поля, т. е. напряженность внешнего статического магнитного поля, при котором наступает ферромагнитный резонанс. Как следует из (5.30) и (5.33), при резонансе $\chi''_{\text{рез}} = M/\Delta H$.

Во всех предыдущих рассуждениях мы пренебрегали магнитной кристаллографической анизотропией, а также магнитоупругой анизотропией. При решении задачи о распространении волн, когда мы имеем дело, как правило, с большими объемами поликристаллических ферритов или других ферромагнитных диэлектриков, такое приближение обычно можно считать обоснованным. При изучении же ферромагнитного резонанса в малых образцах, которые чаще всего представляют собой монокристаллы, анизотропией уже нельзя пренебрегать. Как будет видно ниже, анизотропия действительно очень сильно влияет на резонансную частоту (или величину резонансного поля), поэтому ее нужно учитывать. Для этого обычно вводятся так называемые эффективные поля анизотропии.

Для магнитной кристаллографической анизотропии такие поля были определены в § 4.1 при помощи соотношения (4.23). Таким же образом мы введем поля, соответствующие магнитоупругой анизотропии. Согласно определению, эффективные поля анизотропии создают такой же механический момент, действующий на намагниченность, как реальные магнитные поля, поэтому достаточно добавить их наряду с размагничивающим полем к полю $\mathbf{H}$ в правой части уравнения движения (5.5). Обобщенное таким образом уравнение имеет вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mathbf{M}\times(\mathbf{H}^i + \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_{me}). \tag{5.34}$$

Его решение проводится так же, как и раньше; в конце концов мы приходим к резонансному условию, в которое, кроме внешнего магнитного поля и размагничивающих факторов, войдут члены,

Таблица 5.2

ВЫРАЖЕНИЯ N_x^A и N_y^A ДЛЯ ОСНОВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ В КУБИЧЕСКОМ И ГЕКСАГОНАЛЬНОМ КРИСТАЛЛАХ *)

Ср. с выражениями H_A в табл. 4.2.

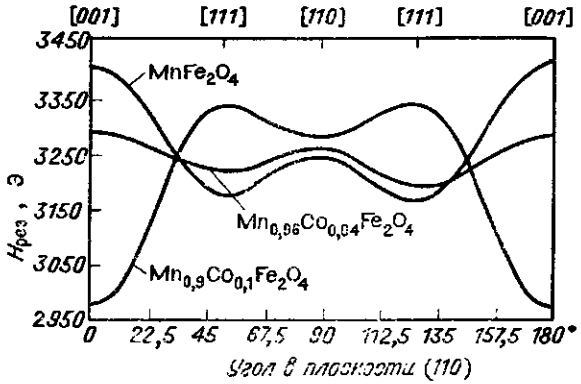
Симметрия	Направление магнитного поля	N_x^A, N_y^A
Кубическая	[100]	$N_x^A = N_y^A = 2K_1/M_s^2$
	[111]	$N_x^A = N_y^A = -\frac{4}{3}K_1/M_s^2 - \frac{4}{9}K_2/M_s^2$
	[110]	$N_x^A = -2K_1/M_s^2$ $N_y^A = K_1/M_s^2 + \frac{1}{2}K_2/M_s^2$
Гексагональная	[0001]	$N_x^A = N_y^A = 2K_1'/M_s$
	В плоскости (0001)	$N_x^A \equiv N_\theta^A = -2(K_1' + 2K_2')/M_s^2$ $N_y^A \equiv N_\varphi^A = 36\,\lvert K_3\rvert/M_s^2 \approx 0$

*) Предполагается, что образец намагничен до насыщения, т. е. намагниченность параллельна постоянному магнитному полю.

зависящие от $\mathbf{H}_A$ и $\mathbf{H}_{me}$, т. е. от соответствующих констант анизотропии и магнитоупругих констант. Чаще всего достаточно учитывать только магнитную кристаллографическую анизотропию. Общее условие резонанса для эллипсоида из кубического кристалла, намагниченного до насыщения в направлении одной из главных осей (оси z), согласно Киттелю [4], записывается следующим образом:

$$\omega_r = \gamma \{[H_z + (N_x + N_x^A - N_z) M_s] [H_z + (N_y + N_y^A - N_z) M_s]\}^{1/2}. \tag{5.29'}$$

Величины N_x^A и N_y^A, зависящие от K_1, K_2, M_s и ориентации $\mathbf{M}$ по отношению к кристаллографическим осям, можно рассматри-



Фиг. 5.15. Зависимость $H_{рез}$ от ориентации внешнего магнитного поля в плоскости (110) для MnCo-ферритов. (По Танненвальду [39].)

Для стехиометрического $MnFe_2O_4$ первая константа анизотропии K_1 отрицательна, для $Mn_{0,9}Co_{0,1}Fe_2O_4$ — положительна.

вать как эффективные размагничивающие факторы, характеризующие анизотропию, так что $-N_x^A M_x$ и $-N_y^A M_y$ представляют собой x- и y-компоненты эффективного поля анизотропии. Вместе с величиной N_z^A, которая в (5.29′) явно не входит, они являются диагональными компонентами тензора $\mathbf{N}^A \equiv N_{ij}^A$, аналогичного тензору размагничивающих факторов. Когда оси эллипсоида произвольно ориентированы относительно кристаллографических осей, тензор N_{ij}^A не диагональный. Заметим, что $\mathbf{H}_A \equiv -\mathbf{N}^A \cdot \mathbf{M}$. Значения N_x^A и N_y^A для важных частных случаев приведены в табл. 5.2. Подробности читатель может найти в литературе [37, 40]. Следует обратить внимание на то, что зависимость резонансной частоты (или резонансного поля) от констант анизотропии может быть с успехом использована для экспериментального определения этих констант. Влияние анизотропии на резонансные поля

иллюстрируется кривыми на фиг. 5.14 и 5.15. На фиг. 5.14 приведены резонансные кривые Mn-феррита ($K_1 < 0$) для случаев, когда внешнее магнитное поле H_z направлено по трем главным кристаллографическим осям. На фиг. 5.15 показана зависимость $H_{рез}$ от направления поля в плоскости (110) для феррита $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

Ниже мы покажем, что анизотропия может быть введена в условие резонанса еще и другим методом.

Ферромагнитный резонанс как проблема собственных колебаний; кристалл, намагниченный не до насыщения

Вывод выражений для эффективных полей, при помощи которых мы учитывали в уравнении движения (5.34) влияние анизотропии и других факторов, в конкретных случаях может быть довольно сложным. Поэтому мы сейчас попытаемся сформулировать новый подход, который позволит найти момент сил, действующий на намагниченность, непосредственно из энергии магнитной системы. Одновременно мы откажемся от некоторых предположений, которые использовались при получении почти всех предыдущих результатов, в частности от предположения о магнитном насыщении образца и о параллельности намагниченности направлению магнитного поля.

Равновесное состояние образца (кристалла), которое характеризуется определенным пространственным распределением вектора намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, соответствует минимуму полной свободной энергии. Такое равновесное состояние может иметь совершенно различную природу. До сих пор мы предполагали, что образец намагничен до насыщения, т. е. намагниченность во всем образце однородна и параллельна магнитному полю. Однако возможно и такое состояние, когда образец обладает определенной доменной структурой и намагниченность является, вообще говоря, функцией координат, или состояние, близкое к насыщению, когда намагниченность, хотя и однородна, но не в точности параллельна магнитному полю.

Любое отклонение $\delta\mathbf{M}(\mathbf{r})$ распределения намагниченности от равновесного, которое достаточно мало, чтобы его можно было достичь обратимым путем, обусловливает увеличение свободной энергии и приводит к появлению момента сил, стремящегося вернуть вектор намагниченности в первоначальное равновесное положение. В результате возникает прецессия намагниченности вокруг этого положения, которая представляет собой собственные колебания рассматриваемой магнитной системы. Характер таких колебаний и их частота зависят от моментов сил, действующих на систему. Определенный тип колебаний возбуждается высокочастотным магнитным полем только при выполнении ряда условий.

важнейшее из которых состоит в равенстве частот (резонанс) возбуждающего поля и соответствующего собственного колебания системы. При ферромагнитном резонансе (в узком смысле этого слова) речь идет о возбуждении и поддержании однородной прецессии во всем образце или по крайней мере в его макроскопических областях (зернах поликристалла, доменах) [1]. Соответствующие резонансные частоты (одна или несколько) принадлежат к спектру собственных частот колебаний намагниченности образца.

Мы видим, таким образом, что задача нахождения резонансных частот эквивалентна исследованию собственных колебаний магнитной системы и ее решение может проводиться методами, аналогичными методам решения задач, например, о механических собственных колебаниях.

Как уже указывалось, характер собственных колебаний и их частоты определяются, вообще говоря, моментами сил, действующих на вектор намагниченности в различных частях образца. В простейшем рассмотренном выше случае, когда мы учитывали только магнитостатическую энергию, этот момент можно было считать равным векторному произведению $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Фактически же действующий момент определяется зависимостью от намагниченности свободной энергии $\mathcal{F} = \mathcal{F}(\delta\mathbf{M}(\mathbf{r}))$ вблизи ее минимума, соответствующего равновесному состоянию. Мы покажем, что если эта зависимость известна, то, применяя законы классической механики, можно в принципе легко получить в классическом приближении как уравнения движения вектора намагниченности, так и условия резонанса.

Задача состоит из двух частей. Прежде всего необходимо найти равновесное состояние, которому соответствует минимум свободной энергии кристалла, а затем исследовать динамическое поведение намагниченности при малых отклонениях от такого состояния. Вычисление энергии (или свободной энергии) ферромагнитного кристалла подробно рассматривалось в предыдущей главе. Мы видели, что эта энергия обычно может быть представлена в виде суммы четырех основных вкладов: обменной энергии, энергии магнитной кристаллографической анизотропии, магнитоупругой и магнитостатической энергии (включающей энергию размагничивания):

$$\mathcal{F} = \int (f_{\text{обм}} + f_A + f_{me} - \mathbf{M}\cdot\mathbf{H})\, d\tau.$$

Здесь $f_{\text{обм}}$, f_A и f_{me} — соответствующие величины, введенные в § 4.1, а интегрирование производится по объему образца. Нахождение состояния, для которого свободная энергия $\mathcal{F}$ минимальна,

[1]) Мы предполагаем, что образец достаточно мал, чтобы можно было пренебречь эффектами распространения волн. Некоторые неоднородные типы прецессии будут рассмотрены в § 5.4.

вообще говоря, представляет большие трудности, потому что за исключением некоторых простых случаев, когда образец представляет собой по существу один домен (например, вблизи магнитного насыщения), необходимо определить стабильную доменную структуру. Такая задача в общем случае не поддается математической трактовке. Указанную трудность можно обойти, если вместо строгого определения равновесной конфигурации $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ принять, что решением рассматриваемой статической задачи является некоторая простая доменная структура, которая находится обычно путем идеализации экспериментально наблюдаемых доменных структур. В дальнейшем мы будем предполагать, что равновесное состояние системы нам известно.

Второй шаг заключается в применении к нашей магнитной системе основных принципов классической механики. Если записать для нее кинетическую и потенциальную энергию, то можно, например, составить функцию Лагранжа $\mathcal{L}$ и использовать вариационный принцип Гамильтона или уравнения Лагранжа второго рода [41]. Поскольку во время прецессии с малым углом величина намагниченности, а следовательно, и момент количества движения $J = M/\gamma$ остаются постоянными, кинетическая энергия не изменяется при движении. Отсюда следует, что сохраняется и полная потенциальная энергия, роль которой в данном случае выполняет свободная энергия $\mathcal{F}$ (мы молчаливо предполагаем, что затухание отсутствует). Поэтому движение происходит по траектории, которая определяется условием $\mathcal{F} = \text{const}$. В этой ситуации с успехом применяется функция Гамильтона $\mathcal{H}$, которую можно считать совпадающей со свободной энергией $\mathcal{F}$.

Замечание

В классическом случае магнитный момент (или намагниченность) можно рассматривать как вращающийся вокруг своей оси волчок. Угол ψ, описывающий такое *внутреннее* вращение, является циклической координатой, потому что момент $J = M/\gamma$ есть интеграл движения и функция Лагранжа $\mathcal{L}$ зависит от $\dot{\psi}$, но не от ψ [41, 42]. Тогда $\mathcal{L}$ можно заменить функцией Рауса $\mathcal{R} = \mathcal{L} - \dot{\psi}\,\partial\mathcal{L}/\partial\dot{\psi}$, которая является эффективной функцией Лагранжа для системы с уменьшенным числом степеней свободы. Запишем $\mathcal{R} = \mathcal{T} - \mathcal{F}$ (здесь $\mathcal{F}$ представляет собой потенциальную энергию); тогда кинетический член $\mathcal{T}$ будет линейным по обобщенным скоростям q_r. Если мы по общему правилу образуем функцию Гамильтона для нашей системы

$$\mathcal{H} = \sum p_r \dot{q}_r - \mathcal{R}(q, \dot{q}), \quad p_r = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{q}_r},$$

то получим $\sum p_r\dot{q}_r = \mathcal{T}$ и отсюда $\mathcal{H} \equiv \mathcal{F}$.

Ход вывода уравнений движения мы продемонстрируем на двух примерах, а именно для однодоменного образца (т. е. для кристалла, намагниченного почти до насыщения) и для образца с простой доменной структурой. Следует отметить, что если рассматриваются прецессионные колебания, однородные по крайней мере в определенных областях образца, то в наших рассуждениях полная свободная энергия образца может быть заменена ее плотностью. Подробности выяснятся при рассмотрении двух выбранных примеров.

Кристалл, намагниченный почти до насыщения (однодоменный образец). Пусть кристалл представляет собой одну вейссовскую область. Намагниченность всего образца при этом однородна, однако вектор **M** не обязательно параллелен внутреннему магнитному полю. Свободная энергия кристалла (или ее плотность f) при заданной температуре и постоянном внешнем магнитном поле **H** является функцией направления намагниченности $f = f(\mathbf{M}/|\mathbf{M}|)$ [1]). Система, очевидно, имеет две степени свободы, которые мы можем характеризовать угловыми отклонениями Φ_x, Φ_y вектора **M** от равновесного положения в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для малых Φ_x и Φ_y можно разложить f в ряд Тейлора и пренебречь членами выше второго порядка; тогда

$$f(\Phi_x, \Phi_y) = f_0 + \frac{1}{2} f_{xx}\Phi_x^2 + f_{xy}\Phi_x\Phi_y + \frac{1}{2} f_{yy}\Phi_y^2, \qquad (5.35)$$

где f_0 — плотность свободной энергии в равновесии, а величины f_{ij} $(i, j = x, y)$ представляют собой частные производные $(\partial^2 f/\partial\Phi_i\,\partial\Phi_j)_0$, взятые в равновесном состоянии $\Phi_x = \Phi_y = 0$. Линейные члены в (5.35) отсутствуют, так как из условия равновесия следует $(\partial f/\partial\Phi_x)_0 = (\partial f/\partial\Phi_y)_0 = 0$.

Теперь мы можем непосредственно перейти к выводу уравнений движения. Нетрудно показать, что угловое отклонение $\Phi_x = M_x/M$ и компонента момента количества движения $J_y = -\Phi_y M/\gamma$ для рассматриваемой системы представляют собой пару так называемых канонически сопряженных переменных и поэтому должны удовлетворять уравнениям Гамильтона, известным из классической механики.

Замечание

Две величины p и q, удовлетворяющие уравнениям Гамильтона $\dot{q} = \partial\mathscr{H}/\partial p$, $\dot{p} = -\partial\mathscr{H}/\partial q$, являются канонически сопряженными. Такую пару переменных представляют собой, например, координата x и соответствующий импульс p_x в обычной прямоугольной системе координат. Если мы знаем, что величины q_k, p_k $(k = 1, 2, \ldots, n)$ канонически сопряжены, то величины другой системы Q_r, P_r, которые получаются из первых путем определенных преобразований, будут также канонически сопряженными при выполнении условий $[Q_r, Q_s] = [P_r, P_s] = 0$, $[P_r, Q_s] = \delta_{rs}$; здесь символ $[A, B]$ обозначает так называемые скобки Пуассона (см., например, [41, 43]). Если в нашем случае выразить компоненты момента количества движения $\mathbf{J} = -\mathbf{M}/\gamma$ через x, y, z, p_x, p_y, p_z с помощью общего определения $\mathbf{J} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ и предположить, что $J_z \approx |\mathbf{J}| = \text{const}$, то оказывается, что $[J_x, J_y] = J_z$, а все остальные скобки обращаются в нуль. Поэтому $[\Phi_x, J_y] = 1$ и, следовательно, Φ_x и J_y канонически сопряжены. Конечно, в качестве пары канонических переменных можно выбрать и величины J_x, Φ_y, уравнения, к которым мы приходим, при этом не изменятся.

Если в качестве функции Гамильтона использовать свободную энергию (5.35), то получатся уравнения вида

$$\begin{aligned} \dot{\Phi}_x &= |\mathbf{J}|^{-1}(f_{xy}\Phi_x + f_{yy}\Phi_y), \\ -\dot{J}_y &= f_{xx}\Phi_x + f_{xy}\Phi_y, \end{aligned} \qquad (5.36)$$

которые и представляют собой искомые уравнения движения. Подставляя в них $\mathbf{J} = -\mathbf{M}/\gamma$ и предполагая, что решение характеризуется периодической зависимостью от времени вида $\exp(j\omega t)$, получаем уравнения

$$\begin{aligned} \left(f_{xy} + \frac{j\omega M}{\gamma}\right)\Phi_x + f_{yy}\Phi_y &= 0, \\ f_{xx}\Phi_x + \left(f_{xy} - \frac{j\omega M}{\gamma}\right)\Phi_y &= 0. \end{aligned} \qquad (5.37)$$

Отличное от нуля решение для Φ_x, Φ_y существует, только когда детерминант этой системы обращается в нуль. Отсюда вытекает условие для *собственной частоты*, которая совпадает с резонансной частотой:

$$\omega_r = \frac{\gamma}{M}(f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2)^{1/2}. \qquad (5.38)$$

Обычно целесообразно ввести углы в сферической системе координат ϑ, φ; тогда условие (5.38) переходит в следующее:

$$\omega_r = \frac{\gamma}{M\sin\vartheta}(f_{\vartheta\vartheta}f_{\varphi\varphi} - f_{\vartheta\varphi}^2)^{1/2}. \qquad (5.39)$$

Производные $f_{\vartheta\vartheta}$ и т. д. берутся по-прежнему в равновесном направлении, для которого $\partial f/\partial\vartheta = \partial f/\partial\varphi = 0$. Если оказывается,

[1]) Мы молчаливо предполагаем, что кристалл имеет такую форму, которая допускает однородную намагниченность.

что для некоторых направлений в кристалле f_{xy} или $f_{\vartheta\varphi}$ обращаются в нуль, то, например, выражение (5.38) принимает вид

$$\omega_r = \frac{\gamma}{M}\left(H_x^{\text{эфф}} H_y^{\text{эфф}}\right)^{1/2}, \tag{5.38а}$$

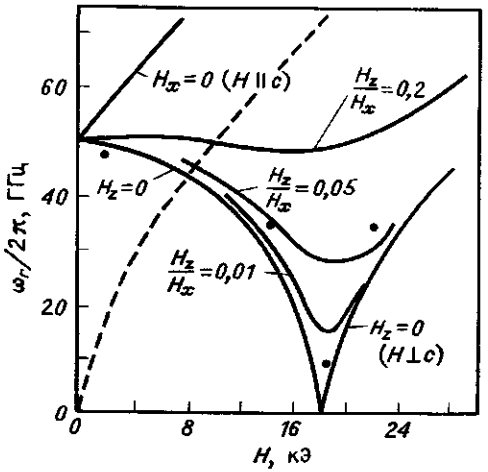
такая форма иногда имеет свои преимущества. Отсюда видно, что резонансная частота определяется средним геометрическим значением эффективных полей, создающих вращающие моменты в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Эти направления представляют собой, согласно условию $f_{xy} = 0$, главные направления энергетической поверхности, которая определяется выражением (5.35).

Резонансные условия (5.38) или (5.39) являются гораздо более общими, чем полученные ранее соотношения. Они могут быть применены к кристаллам различной симметрии и с различной природой анизотропии. Это связано с тем, что для использования условий (5.38) достаточно знать только зависимость свободной энергии от направления намагниченности в окрестности ее равновесного положения. Обычно бывает достаточно представить f в виде суммы рассмотренных в § 4.1 вкладов: f_K, f_{me}, f_H и f_d [см. выражения (4.5) — (4.7), (4.13), (4.18) — (4.20)]. Однако в случае необходимости можно учесть и другие вклады в энергию, например энергию наведенной анизотропии (4.63). Для однодоменного образца обменную энергию можно не принимать во внимание (во всяком случае, пока мы имеем дело со слабо проводящими веществами), поскольку для однородной намагниченности $\nabla^2\mathbf{M} = 0$ [1]). В то же время очевидно, что, сравнивая уравнения движения (5.36) и (5.34), мы можем получить точные соотношения, определяющие эффективные поля H_A, H_{me} и др. С другой стороны, легко убедиться, что полученные ранее выражения для ω_r содержатся в формулах (5.38) или (5.39). Например, для сферического образца, намагниченного в направлении $\vartheta = \pi/2$, $\varphi = 0$, если пренебречь анизотропией, можно записать $f = -MH\sin\vartheta\cos\varphi + {}^2/_3\pi M^2$. Равновесным состоянием будет $\vartheta_0 = \pi/2$, $\varphi_0 = 0$; тогда $f_{\vartheta\vartheta} = f_{\varphi\varphi} = MH$, $f_{\vartheta\varphi} = 0$ и, согласно (5.39), $\omega_r = (\gamma/M)\,MH = \gamma H$, что следует и из (5.29) при $N_x = N_y = N_z = {}^4/_3\pi$.

Подробный анализ условий резонанса на основе соотношения (5.39) провели для гексагонального кристалла Вейсс [44, 45] и Смит и Бельжерс [46], а для кубического кристалла — Артман [19, 20]. Их результаты представлены на фиг. 5.16 и 5.17. В то время как в достаточно сильных полях $\mathbf{H}_z$ соотношения между резонансной частотой и статическим магнитным полем совпадают

[1]) Мы все время имеем дело только с однородной прецессией, при которой движение вектора намагниченности характеризуется одинаковыми по всему образцу амплитудой и фазой.

(во всяком случае для главных кристаллографических осей) с полученными ранее результатами для насыщенных образцов, в слабых полях, когда образцы не полностью насыщены, имеют место значительные отклонения. При определенных условиях резонанс наступает теперь при двух различных значениях H_z.

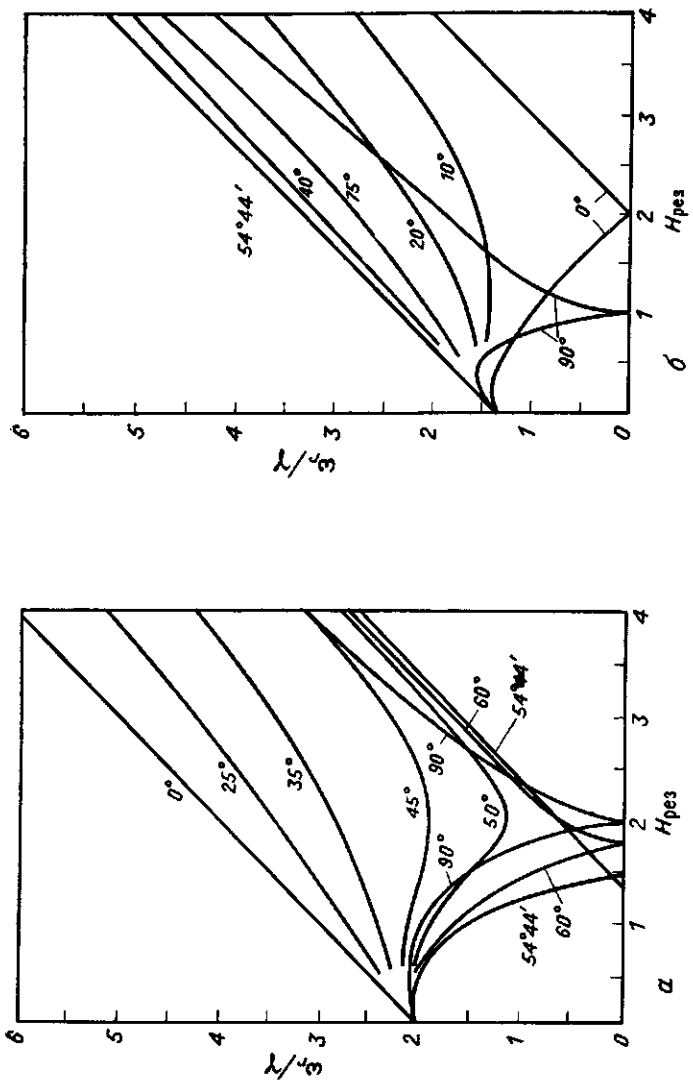


Фиг. 5.16. Связь между резонансной частотой $\omega_r/2\pi$ и резонансным полем для гексагонального кристалла при различной ориентации магнитного поля по отношению к гексагональной оси.

Точками обозначены результаты измерений на образце «ферроксдюра» $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ (Вейсс [44, 45]). Штриховой линией показана зависимость частоты от поля для случая, когда $K_1' < 0$ и поле параллельно плоскости легкого намагничивания.

Следует, однако, помнить, что в достаточно слабых полях в образце появляются домены, наличие которых, как мы сейчас покажем, приводит к существенной модификации условий возникновения резонанса.

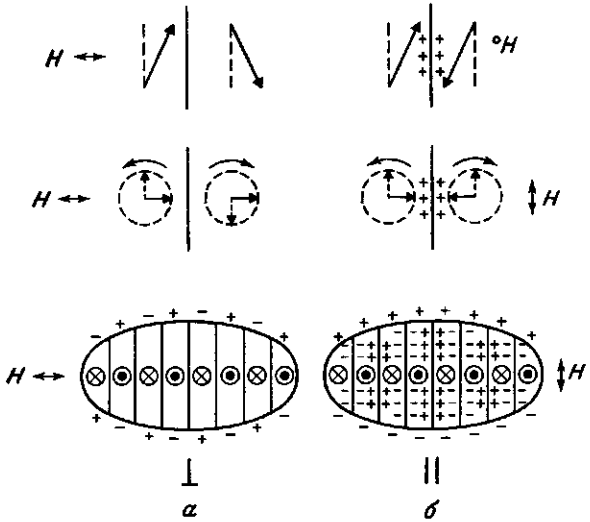
Случай многих доменов. Когда в образце образуется большое число доменов, решение проблемы собственных частот усложняется. В этом случае намагниченность и свободная энергия неоднородны в объеме образца. Плотность свободной энергии изменяется от точки к точке, и при строгом рассмотрении задачи необходимо использовать полную свободную энергию, которая представляет собой интеграл по всему объему образца от плотности свободной энергии. Выражение для плотности свободной энергии усложняется также из-за необходимости учета внутреннего размагничивания и обменной энергии. Первый эффект связан с тем, что теперь внутри образца, вообще говоря, $\operatorname{div}\mathbf{M} \neq 0$, а второй — с неколлинеарностью магнитных моментов соседних ионов, прежде всего в доменных границах.



Фиг. 5.17. Связь между резонансной частотой ω_r/γ и резонансным полем $H_{рез}$ для сферы из кубического кристалла при различной ориентации магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям для отрицательного (*а*) и положительного (*б*) значения константы анизотропии K_1. (По Артману [19, 20].)

Величины ω_r/γ и $H_{рез}$ выражены в единицах $|K_1|/M$; у кривых указан угол φ между полем **H** и направлением [001] в плоскости (110).

К счастью, проблему можно существенно упростить. Прежде всего, можно считать доменные границы достаточно тонкими, т. е. принять, что их относительным объемом и, следовательно, их энергией можно пренебречь по сравнению с энергией основной части образца (т. е. доменов). Отсюда следует, что достаточно исследовать только прецессию намагниченности внутри доменов, где влиянием обменной энергии можно пренебречь. Далее, можно



Фиг. 5.18. Возникновение резонанса в кристалле с доменной структурой. (По Полдеру и Смиту [47].)

а — поперечный тип колебаний (высокочастотное поле перпендикулярно плоскости доменных границ); *б* — продольный тип колебаний (высокочастотное поле параллельно плоскости границ). В граничных слоях образуются переменные магнитные полюсы, вызванные динамическими составляющими намагниченности.

идеализировать доменную структуру, предположив, например, что имеются всего два типа доменов, отличающихся только направлением намагниченности [1]).

Основанная на этих предположениях модель ферромагнитного кристалла, которая была впервые использована Полдером и Смитом [47], схематически показана на фиг. 5.18. Образец имеет форму эллипсоида и разбивается доменными границами, перпендикулярными его длинной оси, на большое число доменов, имеющих форму пластинок. Предполагается, что расстояние между ближайшими границами много меньше размеров образца. При

[1]) Это предположение, как правило, не выполняется, но его можно понимать таким образом, что для описания совокупности доменов мы используем свойства некоторого «усредненного» домена.

таких условиях образец распадается на две магнитные подсистемы, каждая из которых состоит из многих доменов с одинаковым направлением намагниченности. Если бы подсистемы можно было считать независимыми друг от друга, то этот случай ничем не отличался бы от предыдущего, когда имелся всего один домен. Однако это не имеет места, поскольку магнитные моменты соседних доменов действуют друг на друга посредством дипольных сил, возникающих вследствие того, что в доменных границах, вообще говоря, $\operatorname{div}\mathbf{M} \neq 0$. Из-за наличия такого взаимодействия проблема нахождения собственных частот рассматриваемой системы имеет много общего с задачей о связанных осцилляторах и ее решение дает не одну, а две собственные частоты.

В статическом случае (т. е. в равновесном состоянии) условие $\operatorname{div}\mathbf{M} = 0$ выполняется и на границах доменов; в этом случае нормальная компонента намагниченности не изменяется при переходе границы. Однако это перестает быть справедливым «в динамике», когда нас интересует прецессия векторов намагниченности в соседних доменах вокруг равновесных положений. Если представить себе, что эта прецессия возбуждается высокочастотным полем, в одном случае перпендикулярным, а в другом параллельным плоскости границы, то оказывается, что динамическая составляющая намагниченности $\mathbf{m}$ в первом случае остается постоянной при переходе границы ($\operatorname{div}\mathbf{m} = 0$), а во втором случае в границе возникают переменные магнитные заряды ($\operatorname{div}\mathbf{m} \neq 0$). Размагничивающие поля, обусловленные этими зарядами, воздействуют в свою очередь на прецессию вектора $\mathbf{M}$. Можно показать, что два рассмотренных случая прецессии, которые мы будем обозначать индексами $\perp$ и $\parallel$, представляют собой два основных типа колебаний рассматриваемой связанной системы, и каждому из них соответствует одна из двух упомянутых собственных частот системы.

Если нормальная компонента намагниченности не остается постоянной, в доменной границе возникают нескомпенсированные магнитные заряды с поверхностной плотностью $\sigma_m = -\operatorname{div}\mathbf{M} = M_{n1} - M_{n2}$ (здесь M_{n1} и M_{n2} — нормальные компоненты намагниченности в двух соседних доменах). Эти заряды приводят к появлению в соседних доменах размагничивающих полей с величиной $^1/_2\, 4\pi\sigma_m = 2\pi\,(M_{n1} - M_{n2})$, которые вносят вклад в полную энергию размагничивания. Плотность внутренней энергии размагничивания в соответствии с (4.20) дается выражением [1]):

$$f_{dw} = 2\pi\left[\frac{1}{2}(M_{n1} - M_{n2})\right]^2, \qquad (5.40)$$

как если бы каждой границе можно было приписать размагничивающий фактор 4π. К этой энергии добавляется, естественно, энергия размагничивания, связанная с магнитными зарядами

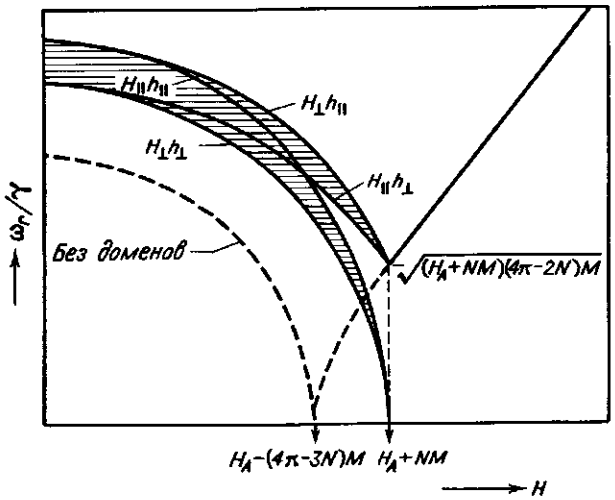
[1]) Чтобы избежать лишних трудностей, примем, что полные объемы доменов обоих типов одинаковы. Это предположение полностью оправдано, например, когда внешнее магнитное поле перпендикулярно границам или когда оно отсутствует.

на поверхности образца; ее средняя плотность

$$f_d = \frac{1}{2}\left\{N_x\left[\frac{1}{2}(M_{1x} + M_{2x})\right]^2 + N_y\left[\frac{1}{2}(M_{1y} + M_{2y})\right]^2 + N_z\left[\frac{1}{2}(M_{1z} + M_{2z})\right]^2\right\}. \qquad (5.41)$$

Эта энергия, так же как и внутренняя энергия размагничивания (5.40), различна для двух основных типов прецессии, показанных на фиг. 5.18. Для типа прецессии, обозначенного индексом $\perp$, магнитные заряды на поверхности образца имеют различный знак в соседних доменах, поэтому их размагничивающий эффект практически уничтожается ($M_{1x} = -M_{2x}$). Наоборот, для типа прецессии, обозначенного индексом $\parallel$, эти эффекты складываются ($M_{1x} = M_{2x}$), так что размагничивающее поле в направлении оси x однородно во всем образце и равно $-^1/_2 N_x M_x$.

Собственно вычисление резонансных частот при наличии доменов проводится аналогично предыдущему случаю, однако оно

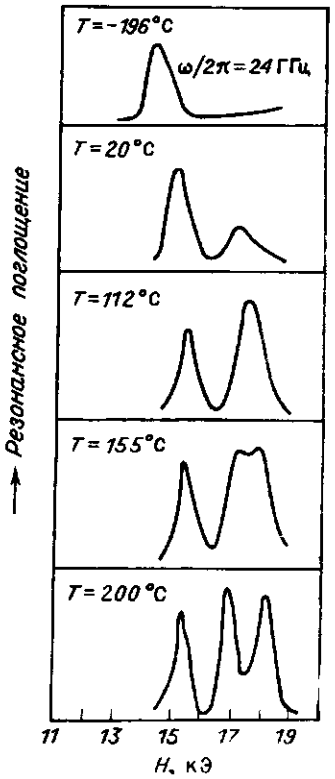


Фиг. 5.19. Влияние доменной структуры на соотношение между резонансной частотой и полем H в гексагональном кристалле $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. (По Смиту и Бельжерсу [46].)

Индексы $\parallel$ и $\perp$ при H и h указывают направление постоянного и высокочастотного полей по отношению к доменным границам; кривые $h_\parallel$ и $h_\perp$ соответствуют продольному и поперечному типам колебаний с частотами $\omega_\parallel$ и $\omega_\perp$.

слишком громоздко и поэтому здесь не воспроизводится. Основные его этапы сводятся к следующему. Записывается выражение для средней плотности свободной энергии образца. Энергия анизотропии и магнитостатическая энергия во внешнем магнитном поле для доменов обоих типов вычисляются обычным образом; к ним добавляется внутренняя (динамическая) энергия размагничива-

ния. Находятся канонически сопряженные переменные (всего четыре) и записываются уравнения движения для намагниченностей $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ обеих доменных систем. Условие разрешимости этих уравнений дает, вообще говоря, две различные собственные частоты, которые мы будем обозначать $\omega_\perp$ и $\omega_\parallel$ [1]), поскольку они возбуждаются высокочастотным полем, ориентированным соответственно перпендикулярно или параллельно доменным границам. Для заданной формы образца обе эти частоты зависят от внешнего статического магнитного поля (его величины и направления) и от типа и величины анизотропии. В качестве иллюстрации на фиг. 5.19 представлены полученные Смитом и Бельжерсом резонансные спектры для одноосного кристалла $BaO \cdot 6Fe_2O_3$. Образец имел форму сплюснутого эллипсоида вращения с размагничивающими факторами $N_x = N_y = N$, $N_z = 4\pi - 2N$, ось z совпадала с осью легкого намагничивания (гексагональной осью кристалла). Магнитное поле было направлено по оси y. Приведены кривые зависимости частот $\omega_\perp$ и $\omega_\parallel$ от H для двух предельных ориентаций поля $\mathbf{H}$, а именно: а) поле $\mathbf{H}$ перпендикулярно границам и б) поле $\mathbf{H}$ параллельно границам. Частоты для других случаев лежат внутри заштрихованных полос. При поле $H > H_A + NM_s$ ($H_A = 2K_1/M_s$) доменная структура исчезает, образец насыщается. Тогда остается только одна резонансная частота, которая определяется условием (5.38). Аналогичный расчет для кубического кристалла, для которого ситуация несколько более сложна, выполнил Артман [19, 20]. Он рассматривал случай, когда магнитное поле направлено вдоль оси [110]; при этом следует ожидать, что оно будет перпендикулярно плоскости доменных границ.

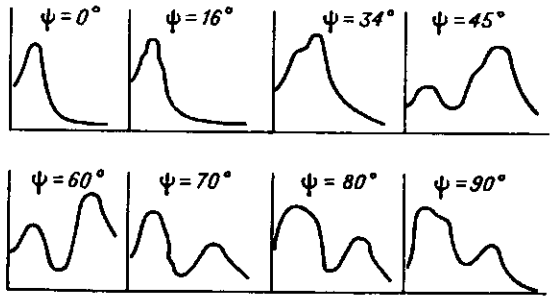


Фиг. 5.20. Кривые резонансного поглощения в $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ при различных температурах. (По Смиту и Бельжерсу [46].)

Высокочастотное поле приложено под углом 45° к $\mathbf{H}$, чтобы продольный и поперечный типы колебаний могли возбуждаться одновременно.

[1]) Эти обозначения соответствуют двум упомянутым выше типам прецессии $\perp$ и $\parallel$ (фиг. 5.18). Следует, однако, иметь в виду, что эти типы движения не обязательно являются «чистыми» (нормальными) колебаниями, а могут частично смешиваться. Чистые, несмешанные типы колебаний возникают в том случае, когда статическое магнитное поле перпендикулярно или параллельно доменным границам.

Показанная на фиг. 5.19 зависимость резонансных частот от поля при наличии доменной структуры (или аналогичная зависимость для кубического кристалла [19, 20]) оказывает интересное влияние на форму кривых резонансного поглощения. Если частоту переменного поля выбрать достаточно низкой и при постоянной частоте изменять магнитное поле, то для одноосного кристалла, согласно фиг. 5.19, будет наблюдаться только один



Фиг. 5.21. Резонансное поглощение в монокристалле Co-феррита при различных ориентациях магнитного поля в плоскости (110); ψ — угол между полем и осью [001]. (По Танненвальду [48].)

резонансный максимум [1]). Наоборот, при достаточно высокой частоте $\omega > \gamma\,[(H_A + NM_s)\,(4\pi - 2N)\,M_s]^{1/2}$ возникают три максимума. Такое различие резонансных спектров можно наблюдать и при постоянной частоте, проводя измерения в широком интервале температур (фиг. 5.20). Причина этого заключается в росте H_A и M_s при понижении температуры.

Для кубических ферритов также удалось объяснить появление дополнительных резонансных максимумов неполным насыщением и наличием доменов. В качестве примера на фиг. 5.21 показаны измеренные Танненвальдом [48] резонансные спектры Co-феррита. Этот феррит особенно удобен для наблюдения эффектов, связанных с неполным насыщением, из-за его большой анизотропии. Однако и в других случаях (Fe_3O_4, MnFe-феррит и др. [49]) при малых полях наблюдаются дополнительные резонансные максимумы, связанные с наличием доменной структуры. Форма резонансного спектра существенно зависит при этом от того, положительна или отрицательна первая константа анизотропии K_1

[1]) Для кубического кристалла положение несколько иное.

[19, 20]. Следует заметить, что, как правило, дополнительные максимумы не появляются, когда магнитное поле направлено вдоль оси легкого намагничивания.

Поликристаллические образцы

Поликристаллический материал обычно состоит из множества случайным образом ориентированных кристаллитов, различающихся величиной и формой. Таким образом, каждый поликристаллический образец представляет собой неоднородную и довольно сложную магнитную систему, поэтому не удивительно, что ферромагнитный резонанс в такой системе заметно отличается от резонанса в монокристаллах. Резонансные спектры (т. е. зависимости поглощения от поля) поликристаллов характеризуются следующими основными особенностями: а) резонансные линии имеют бо́льшую ширину, чем в монокристаллах, б) резонансное значение поля смещено относительно его величины для изотропного материала. Причину этих особенностей следует искать в магнитной анизотропии и внутренних размагничивающих полях, которые вследствие различной ориентации кристаллографических осей кристаллитов по отношению к внутреннему магнитному полю приводят к пространственным колебаниям плотности свободной энергии. В итоге каждый индивидуальный кристаллит имеет свою собственную резонансную частоту. Кроме того, следует учитывать дипольное взаимодействие магнитных моментов отдельных кристаллитов, так что весь поликристаллический образец можно представить себе как систему, состоящую из большого числа взаимно связанных резонаторов. Такое представление очень близко к предыдущему случаю многодоменного монокристалла, однако задача нахождения собственных частот системы теперь еще сложнее, потому что число подсистем нельзя разумным образом уменьшить. Если в предыдущем случае было возможно при довольно приемлемых предположениях найти почти строгое решение, то при исследовании резонанса в поликристаллах приходится удовлетворяться приближенными результатами. Тем не менее были разработаны теории, которые правильно отражают характерные черты ферромагнитного резонанса в поликристаллах, а часто позволяют получить и количественное согласие с экспериментом.

Такие теории [50—53] могут быть основаны на двух различных представлениях. Одно из них заключается в том, что отдельные кристаллиты рассматриваются в основном как независимые; при этом предполагается, что в каждом из них резонанс наступает при условии, характерном для данного кристаллита. Влияние окружения проявляется только глобально, посредством определенной модификации резонансных условий, и результирующая кривая резонансного поглощения определяется в основном суперпозицией резонансных кривых отдельных кристаллитов. Такой подход, очевидно, оправдан только тогда, когда дипольное взаимодействие между магнитными моментами сравнительно слабо, так что оно представляет собой лишь небольшое возмущение прецессии намагниченности в отдельных зернах и в первом приближении может не учитываться. Такое предположение заведомо выполняется, если эффективное поле анизотропии удовлетворяет условию $H_A \approx |K_1|/M_s \gg M_s$.

Второе представление, согласно которому весь образец рассматривается как единая система, применимо, наоборот, в тех случаях, когда дипольное взаимодействие между кристаллитами очень сильно и преодолевает анизотропию. Прецессия возникает сразу во всем образце (отдельные осцилляторы синхронизуются вследствие сильной связи). Магнитная анизотропия, точнее ее вариации от зерна к зерну, представляет собой возмущение для такого коллективного прецессионного движения и приводит к тому, что первоначально однородная прецессия превращается в неоднородную прецессию. Поскольку неоднородные типы колебаний и их частный случай — спиновые волны — будут подробно рассматриваться в § 5.4, мы сейчас ограничимся первым представлением, при котором имеет смысл говорить об индивидуальном резонансе в каждом кристаллите.

Предположим сначала, что выполняется «сильное» условие $|K_1|/M_s \gg M_s$, так что влиянием дипольных сил, посредством которых магнитные моменты разных кристаллитов влияют друг на друга, можно пренебречь. Собственная резонансная частота каждого кристаллита определяется моментом, который действует на его намагниченность и складывается из момента, обусловленного приложенным магнитным полем, и момента, обусловленного эффективным полем анизотропии. Эту частоту можно найти описанным выше способом с использованием соотношения (5.39) (достаточно рассмотреть однодоменный случай). Если частота поддерживается постоянной, то резонансные значения поля в различных кристаллитах будут, вообще говоря, различными. Эти значения зависят от ориентации кристаллографических осей кристаллитов по отношению к направлению поля. Величина энергии, поглощенной в образце при определенном значении H, пропорциональна (во всяком случае, если ширина линии монокристалла мала по сравнению с H_A) относительному объему всех кристаллитов, для которых величина H удовлетворяет резонансному условию (5.39) при данной частоте.

Обозначим $w(H)\,dH$ вероятность того, что в произвольной точке образца будет обнаружен кристаллит, резонансное поле которого лежит в интервале $(H, H + dH)$. Если ориентация поля относительно осей кристалла определяется углами в сферической системе координат Θ и Φ, а $H_0(\Theta, \Phi)$ обозначает резонансное

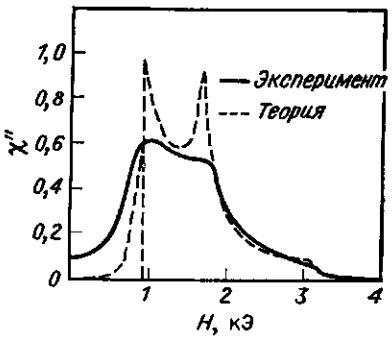
поле [1]), то

$$w(H) = \frac{1}{4\pi} \iint \delta(H - H_0(\Theta, \Phi))\, d\Theta\, d\Phi, \qquad (5.42)$$

где $\delta(H - H_0)$ есть дельта-функция Дирака [2]). Так как $w(H)$ представляет собой вероятность, должно быть справедливо условие нормировки

$$\int w(H)\, dH = 1. \qquad (5.43)$$

При упомянутом предположении $\Delta H_{\text{монокр}} \ll H_A$ форма кривой резонансного поглощения $\chi''(H)$ примерно совпадает с функцией распределения $w(H)$. Конечная ширина линии монокристалла и наличие — пусть даже слабого — дипольного взаимодействия между кристаллитами приводят к тому, что кривая $\chi''(H)$ представляет собой несколько «смазанное» изображение кривой $w(H)$. На фиг. 5.22 экспериментальная кривая $\chi''(H)$ для шпинели $NiFe_{1,3}Al_{0,7}O_4$ сравнивается с теоретической кривой $w(H)$, которая была вычислена рассмотренным выше способом и подогнана к экспериментальной кривой путем соответствующего выбора g-фактора и поля анизотропии H_A.



Фиг. 5.22. Экспериментальная и теоретическая кривые $\chi''(H)$ для $NiFe_{1,3}Al_{0,7}O_4$ при 10 °С. (По Шлёманну и Зиндеру [54].)

Теоретическая кривая представляет собой функцию распределения $w(H)$ для $2\gamma|K_1|/\omega M = 0{,}7$, нормированную таким образом, чтобы площади под теоретической и экспериментальной кривыми были равны. Из сравнения обеих кривых следует, что $g = 3{,}86$.

Функция распределения $w(H)$ не обращается в нуль только в конечном интервале значений H. Она имеет характерные сингулярности в точках экстремумов и седловой точке функции $H_0(\Theta, \Phi)$ [50, 54]. Две из этих сингулярностей, соответствующие минимуму и максимуму H_0, имеют место на концах интервала, в котором $w(H) \neq 0$, и представляют собой разрывы функции $w(H)$. Ширина всего интервала, в котором $w(H) \neq 0$, составляет в рассматриваемом случае $^5/_3\, H_A$, где $H_A = 2\,|K_1|/M_s$. Теоретическая и экспериментальная кривые на фиг. 5.22 имеют два максимума. При уменьшении анизотропии левый максимум (при меньших полях) становится все более и более выраженным, а правый постепенно исчезает. Согласно Шлёманну, такое изменение формы кривой связано с тем, что при уменьшении анизотропии в большинстве кристаллитов равновесные направления векторов намагниченности приближаются к направлению внешнего поля **H**. Крутизна кривой в области слабых полей может уменьшиться из-за влияния доменной структуры (на фиг. 5.22 это показано пунктиром).

[1]) Зависимость $H_0(\Theta, \Phi)$ следует из условия (5.39). Углы Θ, Φ не следует путать с углами ϑ, φ, относящимися к вектору намагниченности. Более подробно ход вычислений описан в работе Шлёманна [50].

[2]) Благодаря наличию δ-функции в (5.42) подынтегральное выражение обращается в нуль для всех ориентаций, кроме тех, для которых резонансное поле H_0 имеет заданную величину H. Чем больше число пар углов (Θ, Φ), для которых $H_0 = H$, тем больше величина $w(H)$.

Изложенная теория, разработанная в основном Шлёманном, позволяет очень хорошо объяснить характер резонансных кривых ферримагнетиков, для которых антипараллельно ориентированные моменты подрешеток почти компенсируются, например, вблизи точек компенсации; рассмотренный пример относится именно к такому случаю. Если мы захотим применить то же приближение к веществам, для которых «сильное» условие $|K_1|/M_s \gg M_s$ не выполняется, то нам необходимо как-то учесть дипольное взаимодействие. Следует также принять во внимание влияние пор и трещин, которые всегда имеются в поликристаллических образцах. Простейший способ учета этих факторов заключается в предположении, что магнитный момент каждого кристаллита участвует в некотором усредненном взаимодействии со всем окружающим образцом; это взаимодействие заменяет индивидуальные взаимодействия данного кристаллита с отдельными зернами и порами. Такое обобщение теории было также проведено Шлёманном [50]. В результате были получены следующие выражения (см. также [21]), описывающие зависимости сдвига резонансного поля H_i (так называемого внутреннего дополнительного поля — термин, введенный Окамурой [55, 56]) и ширины резонансной кривой от анизотропии и относительного объема пор:

$$H_i \approx -\frac{K_1}{2M} + \frac{4}{3}\pi M \left(\frac{V}{v} + 1\right)^{-1},$$
$$\Delta H_{\text{поликр}} = \Delta H_{\text{монокр}} + \frac{|K_1|}{M} + \frac{6\pi M v}{V}. \qquad (5.44)$$

Здесь V обозначает объем всего образца, а v — общий объем пор.

Как показал Окамура [55, 56] на основании многочисленных экспериментов, резонансное условие для поликристаллического сферического образца можно записать в виде

$$\omega_r = \gamma(H_{\text{рез}} + H_i), \qquad (5.45)$$

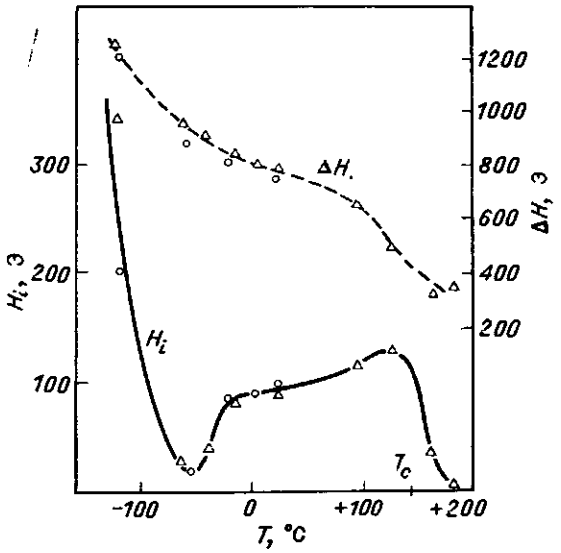
где H_i — так называемое внутреннее дополнительное поле, которое в соответствии с (5.44) зависит только от температуры, но не от частоты. Поэтому величина H_i может быть определена непосредственно из значений резонанс-

ного поля $H_{рез}$ при различных частотах или же из измерений при одной частоте, если мы знаем истинное значение γ, например на основе измерений для монокристалла. Другой метод, в котором используются измерения на образцах различной формы, описан в работе [58]. Справедливость выражений (5.44) для H_i и ΔH можно качественно проверить, исходя из температурной зависимости этих величин в веществах, у которых K_1 изменяет знак при некоторой температуре (фиг. 5.23). При этой температуре прежде всего должна иметь минимум величина ΔH. Где-то при более высокой температуре должен существовать максимум величины $|K_1|/M$, так как $K_1/M \to 0$ при $T \to T_c$. Как видно из (5.44), при такой температуре должны одновременно наблюдаться максимум ΔH и максимум или минимум H_i в зависимости от того, отрицательна или положительна константа K_1 в данной области температур. Если бы не было пористости ($v = 0$), то поле H_i изменяло бы знак одновременно с K_1; однако в действительности поры всегда имеются в большем или меньшем количестве, и влияние анизотропии частично перекрывается воздействием внутренних размагничивающих полей пор. Тем не менее из фиг. 5.23, на которой показана температурная зависимость величин H_i и ΔH в поликристаллическом феррите $Mn_{0,45}Zn_{0,45}Fe_{2,1}O_4$, хорошо видно указанное характерное их поведение в окрестности точки $K_1 = 0$. Что же касается зависимости от объема пор, то теоретические соотношения (5.44) на фиг. 5.24 сравниваются с экспериментальными результатами для образцов поликристаллического феррита-граната иттрия.

Для практического использования поликристаллических материалов в технике СВЧ особенно важно добиться возможно меньшей ширины резонансной линии. Как следует из (5.44), для этого, кроме малой собственной ширины линии монокристалла $\Delta H_{монокр}$, необходимо, чтобы в материале практически не было пор ($v \to 0$) и чтобы его анизотропия была по возможности мала ($|K_1| \to 0$ или, вернее, $|K_1|/M \to 0$). Хотя эти требования и нельзя полностью выполнить, значительные успехи были достигнуты в создании весьма плотных поликристаллических материалов с малой шириной линии [60, 61]. Что касается второго требования, то оно очень хорошо выполняется для различных материалов, которые получаются из феррит-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ и литиевого феррита $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ путем частичного замещения железа немагнитными ионами. Использование в качестве исходных материалов $Y_3Fe_5O_{12}$ или $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ целесообразно потому, что монокристаллы обоих этих материалов имеют исключительно узкую резонансную линию $\Delta H_{монокр} \leqslant 1$ Э. Для некоторых применений важно также снижение магнитострикции, что может быть достигнуто, например, добавкой Ce^{3+} в материалы со структурой граната [62]. Обсуждение различных аспектов проблемы, связанной с материалами для техники СВЧ, см., например, в работах [63, 64].

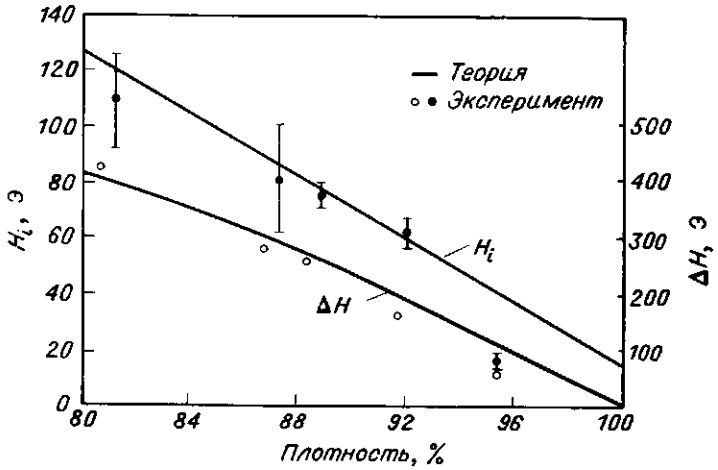
Наличие доменной структуры приводит в поликристаллах, так же как и в монокристаллах, к дополнительному резонансному поглощению в области слабых полей. При $H = 0$ поглощение происходит в диапазоне частот

$$\gamma H_A \leqslant \omega \leqslant \gamma (H_A + 4\pi M_s).$$



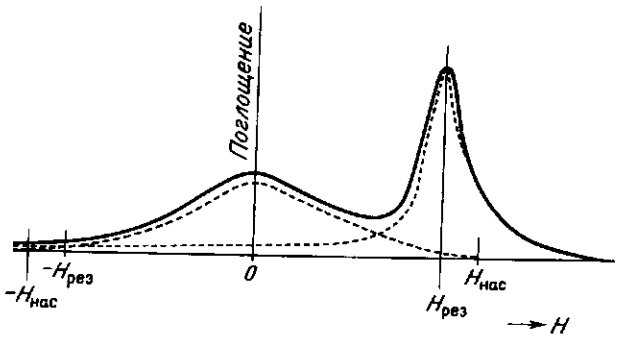
Фиг. 5.23. Температурная зависимость величин ΔH и H_i для поликристаллического феррита с примерным составом $Mn_{0,45}Zn_{0,45}Fe_{2,1}O_4$. (По Крупичке [57].)

В области температур ниже приблизительно —80° С константа K_1 отрицательна и быстро растет по абсолютной величине с понижением температуры. Вклад анизотропии в H_i в этой области положителен и также возрастает с понижением температуры. Минимум H_i вблизи —50° С соответствует, вероятно, максимуму константы K_1, которая в этой области положительна и мала.



Фиг. 5.24. Зависимости ΔH и H_i от пористости для поликристаллического феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$. (По Родригу и др. [59].)

Границы этого диапазона соответствуют предельным значениям, которые могут принимать частоты $\omega_\perp$ и $\omega_\parallel$ (см. стр. 174). С увеличением магнитного поля рассматриваемые потери, как правило, уменьшаются; типичная кривая поглощения, т. е. зависимость χ''



Фиг. 5.25. Типичная кривая поглощения $\chi''(H)$; потери в области слабых полей обусловлены доменной структурой.

от H, приведена на фиг. 5.25. Очевидно, что в тех случаях, когда нужно избежать поглощения в слабых полях (как это необходимо, например, для передачи электромагнитных волн без потерь в различных СВЧ ферритовых устройствах), следует выбирать материал с малой анизотропией и низкой намагниченностью.

§ 5.3. ФЕРРИМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Выше мы занимались классической теорией ферромагнитного резонанса, которая основана на представлении об однородной прецессии вектора намагниченности, и на ряде примеров показали, как теория применяется в наиболее часто встречающихся в экспериментальной практике условиях. При этом мы предполагали, что магнитное состояние вещества (образца) полностью определяется макроскопической намагниченностью, как это действительно имеет место для ферромагнетиков, и не учитывали возможность существования магнитных подрешеток. Влияние подрешеток на ферромагнитный резонанс будет рассмотрено в данном параграфе. Мы покажем, что полученные ранее результаты формально остаются справедливыми и для ферримагнетиков, если изменить определение некоторых констант: гиромагнитного отношения γ и постоянной затухания α. Одновременно мы увидим, что наличие спонтанно намагниченных подрешеток приводит к ряду новых явлений, которые невозможны в обычных ферромагнетиках.

Резонансные частоты систем с подрешетками

Сначала рассмотрим интересующую нас проблему для простейшей модели ферримагнетика с двумя подрешетками, а затем укажем, как можно обобщить полученные результаты. Заметим, что двух подрешеток достаточно для описания большинства шпинелей, а в первом приближении — также и ферритов со структурой граната, в которых две подрешетки, образованные ионами Fe^{3+}, во многих отношениях могут рассматриваться как одна подрешетка (см. § 3.1).

Пусть $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ представляют собой намагниченности подрешеток, а $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{M}_1/\gamma_1$ и $\mathbf{J}_2 = -\mathbf{M}_2/\gamma_2$ — соответствующие им моменты количества движения. Вследствие неэквивалентности подрешеток ферримагнетика гиромагнитные отношения γ_1 и γ_2, вообще говоря, различны. В состоянии равновесия векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ ориентированы антипараллельно [1]), и суммарный вектор $\mathbf{M}$, который представляет собой нескомпенсированный магнитный момент единицы объема (т. е. намагниченность), при насыщении направлен параллельно магнитному полю $\mathbf{H}$. Будем описывать обменные взаимодействия при помощи молекулярных полей и пренебрежем анизотропией и размагничиванием. Тогда результирующее поле, действующее на магнитные моменты подрешеток, будет равно сумме магнитного поля и молекулярного (обменного) поля. Уравнения движения намагниченностей подрешеток аналогично (5.5) или (5.34) можно записать в виде

$$\begin{aligned} -\frac{\dot{\mathbf{M}}_1}{\gamma_1} &= \mathbf{M}_1 \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_1^{обм}), \\ -\frac{\dot{\mathbf{M}}_2}{\gamma_2} &= \mathbf{M}_2 \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_2^{обм}), \end{aligned} \tag{5.46}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_1^{обм} &= \nu_{11}\mathbf{M}_1 + \nu_{12}\mathbf{M}_2, \\ \mathbf{H}_2^{обм} &= \nu_{12}\mathbf{M}_1 + \nu_{22}\mathbf{M}_2, \quad \nu_{12} < 0. \end{aligned} \tag{5.47}$$

---

[1]) Такое равновесное состояние реализуется лишь в сравнительно слабых полях $H < \nu(M_1 - M_2)$, где ν — обменная константа. В более сильных полях, как было впервые показано Тябликовым [224*], имеет место неколлинеарное основное состояние, в котором векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ составляют некоторый угол, зависящий от H. В еще более сильных полях $H > \nu(M_1 + M_2)$ осуществляется так называемое захлопнутое состояние, в котором векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ параллельны (см. также [230*]). — *Прим. перев.*

Учитывая, что $\nu_{ii}\mathbf{M}_i \times \mathbf{M}_i = 0$ и $\mathbf{M}_1 \times \mathbf{M}_2 = -\mathbf{M}_2 \times \mathbf{M}_1$, получаем после подстановки (5.47) в (5.46)

$$\begin{aligned} -\frac{\dot{\mathbf{M}}_1}{\gamma_1} &= \mathbf{M}_1 \times \mathbf{H} - \mathbf{M}_1 \times \nu\mathbf{M}_2, \\ -\frac{\dot{\mathbf{M}}_2}{\gamma_2} &= \mathbf{M}_2 \times \mathbf{H} + \mathbf{M}_1 \times \nu\mathbf{M}_2, \quad \nu \equiv -\nu_{12} > 0. \end{aligned} \tag{5.48}$$

Эти уравнения описывают прецессию векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, связанных друг с другом обменным взаимодействием, которое характеризуется константой молекулярного поля ν. Нам необходимо найти собственные частоты этой системы, т. е. частоты, с которыми векторы намагниченностей подрешеток могут совершать когерентное прецессионное движение вокруг положений равновесия. Для этого разложим $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ на статические и динамические составляющие: $\mathbf{M}_i = \mathbf{M}_i^0 + \mathbf{m}_i$ ($|\mathbf{m}_i| \ll |\mathbf{M}_i^0|$) и примем, что зависимость от времени имеет вид $\mathbf{m}_i \sim \exp(j\omega t)$. Если ось z параллельна полю $\mathbf{H}$ (и, следовательно, параллельна $\mathbf{M}_i^0$), то вследствие симметрии рассматриваемой системы относительно этой оси обе динамические составляющие $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ должны обладать круговой поляризацией в плоскости xy. Поэтому для них справедливы соотношения

$$\begin{aligned} m_{ix} &= m_i \exp(j\omega t), \\ m_{iy} &= -jm_{ix} = -jm_i \exp(j\omega t) \end{aligned} \tag{5.49}$$

(направления вращения векторов $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$, конечно, одинаковы и определяются знаком ω). Подставляя векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, записанные в виде сумм статических и динамических составляющих, в уравнения (5.48), проектируя эти уравнения на оси координат и используя соотношения (5.49), получаем два уравнения [1]) для амплитуд m_1 и m_2:

$$\begin{aligned} \left(H + \nu M_2 - \frac{\omega}{\gamma_1}\right) m_1 + \nu M_1 m_2 &= 0, \\ -\nu M_2 m_1 + \left(H - \nu M_1 - \frac{\omega}{\gamma_2}\right) m_2 &= 0, \end{aligned} \tag{5.50}$$

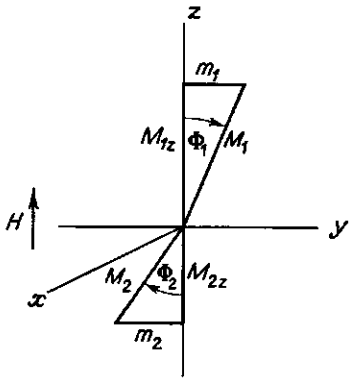
где $M_1 = |\mathbf{M}_1|$, $M_2 = |\mathbf{M}_2|$ и $M_1 > M_2$. Поскольку коэффициенты уравнений (5.50) вещественны, величины m_1 и m_2 также должны быть вещественны (положительны или отрицательны). Из условия

[1]) Строго говоря, уравнения (5.48) могут быть решены и без использования условия (5.49), при выводе которого мы исходили из дополнительного соображения относительно симметрии задачи. Выражения для собственных частот могут быть получены непосредственно из условия разрешимости системы (5.48), с их помощью могут быть затем найдены соотношения для $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$, из которых следует условие (5.49); см. [37].

разрешимости системы (5.50) вытекает выражение для искомых собственных частот

$$\begin{aligned} \omega_{1,2} = \frac{1}{2}[H(\gamma_1 + \gamma_2) - \nu(\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2)] \pm \\ \pm \frac{1}{2}[H^2(\gamma_1 - \gamma_2)^2 + 2H\nu(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1) + \\ + \nu^2(\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2)^2]^{1/2}. \end{aligned} \tag{5.51}$$

Чтобы лучше понять полученные выражения для частот и характер соответствующих им типов прецессии намагниченностей,



Фиг. 5.26. К определению углов Φ_1 и Φ_2.
Величины $M_1 = |\mathbf{M}_1|$ и $M_2 = |\mathbf{M}_2|$ положительны, $M_{1z} > 0$, $M_{2z} < 0$. Углы Φ_1 и Φ_2 положительны, когда $m_1 > 0$, а $m_2 < 0$.

заменим амплитуды в уравнениях (5.50) углами прецессии, которые определяются соотношениями (фиг. 5.26)

$$\Phi_1 \approx \frac{m_1}{M_{1z}} \approx \frac{m_1}{M_1}, \quad \Phi_2 \approx \frac{m_2}{M_{2z}} \approx -\frac{m_2}{M_2}. \tag{5.52}$$

Тогда получим уравнения

$$\begin{aligned} \left(H - \frac{\omega}{\gamma_1}\right) M_1\Phi_1 + \nu M_1 M_2(\Phi_1 - \Phi_2) &= 0, \\ \left(H - \frac{\omega}{\gamma_2}\right) M_2\Phi_2 + \nu M_1 M_2(\Phi_1 - \Phi_2) &= 0. \end{aligned} \tag{5.53}$$

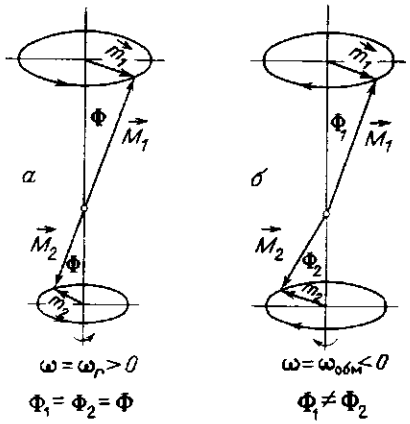
Для предельного случая $\nu \to \infty$ резонансная частота, как видно из (5.53), остается конечной при $M_1 \neq M_2$, только если $\Phi_1 = \Phi_2$. Обменные поля составляют 10^5—10^7 Э и, следовательно, как правило,

$$H \ll \nu(M_1 - M_2); \tag{5.54}$$

отсюда следует, что и при конечном значении ν существует решение уравнений (5.53), для которого сохраняется по крайней мере приближенное равенство углов прецессии Φ_1 и Φ_2. Вычитая второе уравнение (5.53) из первого и полагая $\Phi_1 \approx \Phi_2 \equiv \Phi$, получаем для резонансной частоты, соответствующей этому решению, выражение

$$\omega_r \approx \frac{M_1 - M_2}{M_1/\gamma_1 - M_2/\gamma_2} H = \frac{M_1 - M_2}{J_1 - J_2} H = \gamma_{\text{эфф}} H,$$
$$\gamma_{\text{эфф}} = \frac{M_1 - M_2}{M_1/\gamma_1 - M_2/\gamma_2} = \frac{M_1 - M_2}{J_1 - J_2}. \tag{5.55}$$

Таким образом, частота ω_r в этом приближении не зависит от константы молекулярного поля ν и совпадает с обычной резонансной частотой ферромагнетика с гиромагнитным отношением $\gamma_{\text{эфф}}$. Величина $\gamma_{\text{эфф}}$ характеризует гиромагнитные свойства ферримагнетика как единой системы и поэтому имеет смысл только в том случае, когда суммарные векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{J}$ можно считать параллельными, т. е. как раз при $\Phi_1 \approx \Phi_2$. В частном случае $\gamma_1 = \gamma_2 \equiv \gamma$ условие $\Phi_1 = \Phi_2$ выполняется точно; при этом $\gamma_{\text{эфф}}$ совпадает с γ и резонансная частота (5.55), как мы увидим, является единственной имеющей физический смысл собственной частотой системы. Тип прецессии, соответствующий условию $\Phi_1 = \Phi_2$ и резонансной частоте (5.55), представлен на фиг. 5.27, *а*. Из выражений (5.52), определяющих углы Φ_1 и Φ_2, и соотношений (5.49) следует, что векторы $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$ вращаются в положительном (правом) направлении относительно поля $\mathbf{H}$, причем $m_1 > 0$, а $m_2 < 0$ [частота ω_r, согласно (5.55), имеет такой же знак, как и H].



Фиг. 5.27. Типы прецессии в ферримагнетике с двумя подрешетками. $M_1 > M_2$.

Второму решению уравнений (5.53) соответствует частота, которая становится бесконечной при $\nu \to \infty$. Следовательно, при конечном ν она должна зависеть от величины молекулярного поля и [в случае, когда выполняется условие (5.54)] должна быть значительно выше, чем ω_r. Приближенное выражение для этой частоты легко получить из уравнений (5.53), если пренебречь в них величиной H по сравнению с другими членами. Тогда из условия разрешимости системы, которое имеет вид

$$\begin{vmatrix} -\frac{\omega}{\gamma_1} + \nu M_2 & -\nu M_2 \\ \nu M_1 & -\frac{\omega}{\gamma_2} - \nu M_1 \end{vmatrix} = 0,$$

получаются два значения частоты ω: одно из них, $\omega = 0$, совпадает с ранее полученной частотой ω_r при $H \to 0$, а другое,

$$\omega_{\text{обм}} \approx -\nu(\gamma_2 M_1 - \gamma_1 M_2) = -\nu\gamma_1\gamma_2 J, \tag{5.56}$$

представляет собой искомую частоту второго типа прецессии. Сравнивая (5.56) с (5.55), мы видим, что ω_r и $\omega_{\text{обм}}$ имеют противоположные знаки; следовательно, соответствующие им типы прецессии имеют противоположные направления вращения (фиг. 5.27, *б*). Подставляя выражение для $\omega_{\text{обм}}$ в любое из уравнений (5.53), получаем соотношения для углов прецессии Φ_i и амплитуд m_i

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{M_2/\gamma_2}{M_1/\gamma_1} = \frac{J_2}{J_1}, \quad \frac{m_1}{m_2} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \tag{5.57}$$

Из этих соотношений видно, что для данного типа прецессии векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ составляют друг с другом определенный угол. Поэтому по сравнению с равновесным состоянием энергия возрастает на величину $\frac{1}{2}\nu M_1 M_2 (\Phi_1 - \Phi_2)^2$ из-за вклада обменного взаимодействия. Указанное обстоятельство проявляется в зависимости $\omega_{\text{обм}}$ от эффективного обменного поля, поэтому резонанс на частоте $\omega_{\text{обм}}$ можно назвать обменным резонансом. Из соотношений (5.57) следует, что полный момент количества движения $\mathbf{J}$ остается постоянным при обменном резонансе, так как его динамические составляющие, соответствующие намагниченности $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, точно компенсируют друг друга. В частном случае $\gamma_1 = \gamma_2$ имеем $m_1 = -m_2$, т. е. динамические составляющие намагниченностей подрешеток также компенсируются. Это означает, что в данном случае тип прецессии, соответствующий обменному резонансу, не вносит вклада в динамическую восприимчивость и, следовательно, не может быть возбужден высокочастотным полем. Поэтому обменный резонанс в случае $\gamma_1 = \gamma_2$ не имеет физического смысла, и ω_r остается единственной резонансной частотой рассматриваемой системы [1]). Следует заметить, что выражения для ω_r и $\omega_{\text{обм}}$ можно непосредственно получить из формулы (5.51), если разложить ее правую часть в ряд и ограничиться членами порядка не выше ν^{-1}. Случай $M_1 \approx M_2$, когда такое приближение неприменимо, мы рассмотрим позднее.

---

[1]) С квантовомеханической точки зрения возбуждение обменного резонанса при $\gamma_1 = \gamma_2$ может рассматриваться как запрещенный переход.

Обменный резонанс был экспериментально обнаружен в редкоземельных гранатах (Ho^{3+} [65, 66], Yb^{3+}, Er^{3+} и Sm^{3+} [67], см. стр. 205) и подробно исследовался.

Таким образом, мы пришли к выводу, что ферримагнетик с двумя подрешетками имеет, вообще говоря, две различные собственные частоты. Одна из них, низшая, совпадает с резонансной частотой ферромагнетика, а вторая, которая, как правило, попадает в инфракрасную область спектра, является прямым следствием наличия подрешеток. Легко показать, что обе эти частоты являются вместе с тем резонансными частотами рассматриваемой системы. Для этого достаточно добавить в уравнения движения (5.46) или (5.50) член, учитывающий высокочастотное поле. Решение, которое проводится совершенно аналогично случаю ферромагнетика (см. стр. 143), позволяет получить выражения для компонент тензора восприимчивости. Для диапазона СВЧ («ферромагнитный» тип прецессии) при условии $\omega_r \ll \omega_{обм}$ эти выражения совершенно аналогичны соответствующим выражениям для ферромагнетиков, необходимо лишь заменить γ эффективным гиромагнитным отношением $\gamma_{эфф}$. Такая эквивалентность ферромагнетику имеет большое значение, поскольку позволяет использовать для ферримагнетиков все соотношения, полученные в § 5.2.

Если мы по аналогии с (5.17) введем циркулярную восприимчивость χ_+, которая выражает связь между циркулярными компонентами результирующей намагниченности и высокочастотного поля, то сможем в общем случае записать [11]

$$\chi_+(\omega) = \frac{\Omega_0}{\omega_r - \omega} + \frac{\Omega_1}{\omega_{обм} - \omega},$$

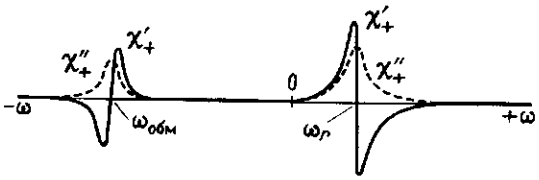
где

$$\Omega_0 = \gamma_{эфф} M,$$

а

$$\Omega_1 = -\gamma_{эфф} \frac{M_1 M_2}{M} \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^2}{\gamma_1 \gamma_2}.$$

Если выполняется условие $\omega_r \ll \omega_{обм}$, то оба резонанса не влияют друг на друга и зависимость $\chi_+(\omega)$ имеет вид, представленный на фиг. 5.28.



Фиг. 5.28.

В то же время из выражения для Ω_1 следует, что обменный резонанс может вносить вклад в $\chi_+(\omega)$ и, таким образом, обусловливает поглощение энергии только при $\gamma_1 \neq \gamma_2$.

Заметим, что аналогично эффективному гиромагнитному отношению, согласно Уангснессу [68, 69], можно ввести и эффективную постоянную затухания $\alpha_{эфф}$. Если предположить, что постоянные затухания для обеих подрешеток малы, то величина $\alpha_{эфф}$ запишется следующим образом:

$$\alpha_{эфф} = \frac{(\alpha_1 J_1^2 + \alpha_2 J_2^2)}{J^2}. \tag{5.58}$$

Аналогию между резонансными свойствами ферримагнетиков и ферромагнетиков мы продемонстрировали пока на сильно упрощенной модели, в которой, в частности, не учитывалась анизотропия. Однако полученные результаты можно сравнительно легко обобщить. Прежде всего, если число подрешеток больше двух, то, решая систему уравнений движения

$$-\frac{\dot{\mathbf{M}}_i}{\gamma_i} = \mathbf{M}_i \times \left(\mathbf{H} + \sum_j \nu_{ij} \mathbf{M}_j\right), \tag{5.59}$$

мы получаем ряд собственных частот. Самую низкую из них по-прежнему можно считать «ферромагнитной» резонансной частотой (5.55) при условии, что она не зависит от констант молекулярного поля ν_{ij} [1]). Последнее условие выполняется, если результирующая намагниченность $\mathbf{M}$ отлична от нуля, а обменные поля достаточно велики. Эффективное гиромагнитное отношение, аналогично (5.55), определяется тогда выражением

$$\mathbf{M} = -\gamma_{эфф} \mathbf{J} = \gamma_{эфф} \sum_i \frac{\mathbf{M}_i}{\gamma_i}. \tag{5.60}$$

При суммировании уравнений (5.59) члены в правой части, содержащие ν_{ij}, сократятся вследствие того, что $\nu_{ij} = \nu_{ji}$ и $\mathbf{M}_i \times \mathbf{M}_j = -\mathbf{M}_j \times \mathbf{M}_i$. Тогда получаем уравнение

$$-\frac{d}{dt} \sum_i \frac{\mathbf{M}_i}{\gamma_i} = \sum_i \mathbf{M}_i \times \mathbf{H},$$

которое может быть записано в виде

$$\dot{\mathbf{J}} = \mathbf{M} \times \mathbf{H}. \tag{5.61}$$

Отсюда наглядно видно значение определения (5.60). Довольно часто векторы $\mathbf{J}$ и $\mathbf{M}$ можно считать коллинеарными. Это имеет место, например, в том случае, когда все $\mathbf{M}_i$ коллинеарны. Тогда гиромагнитное отношение $\gamma_{эфф}$ представляет собой скаляр, в других случаях оно является тензором. Физический смысл независимости резонансной частоты (5.55) от констант ν_{ij} заключается

[1]) Более подробный анализ провел Смит (см. например, [70]).

в том, что для данного типа движения обменная энергия системы остается такой же, как и при равновесии. Система векторов $\mathbf{M}_i$ не деформируется при этом типе движения, а прецессирует как одно целое, как это было бы в простом ферромагнетике с намагниченностью $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{M}_i$. Следует заметить, что подобным образом ферромагнетик можно рассматривать как систему, состоящую из магнитных моментов отдельных атомов. Для нее существует только один тип прецессии, для которого полный спин и обменная энергия остаются неизменными. Этот тип прецессии и соответствует ферромагнитному резонансу.

Подробный анализ ферримагнитного резонанса в системе с тремя подрешетками был проведен Уангснессом [10]. Он, в частности, рассмотрел случай треугольной конфигурации с $\gamma_1 \neq \gamma_2 = \gamma_3$ и показал, что если учесть связь между углом наклона (неколлинеарности) магнитных моментов и коэффициентом $\beta_2 = \nu_{B'B''}/\nu_{AB}$ (см. т. 1, стр. 268), то зависимость $\gamma_{эфф}$ от намагниченностей $\mathbf{M}_i$ сводится к зависимости от β_2. Это обстоятельство связано с качественным различием «напряженной» коллинеарной неелевской конфигурации и «ненапряженной» треугольной конфигурации, которая обладает, по сравнению с первой, дополнительной степенью свободы — углом наклона магнитных моментов (см. т. 1, стр. 272).

Покажем теперь, что эквивалентность ферромагнитного и ферримагнитного резонансов сохраняется и при учете магнитной анизотропии и размагничивания. Это можно сделать двумя путями. Обычный путь заключается в использовании эффективного поля анизотропии, которое наряду с размагничивающим полем должно быть добавлено к внешнему магнитному полю $\mathbf{H}$ и обменным полям в уравнениях движения (5.46) или (5.48). При этом размагничивающее поле, которое зависит от результирующей намагниченности, будет влиять на резонансную частоту (5.55) таким же образом, как и в ферромагнетике. Например, в отсутствие анизотропии для однородно намагниченного ферримагнитного эллипсоида справедливо резонансное условие (5.29) при $\gamma = \gamma_{эфф}$ и $M = |M_1 - M_2|$. Наоборот, поля анизотропии в общем случае различны для разных подрешеток, так что эквивалентность ферримагнетика ферромагнетику на первый взгляд отнюдь не очевидна. Однако, как показал Уангснесс для случая двух подрешеток [9], действие полей анизотропии подрешеток можно заменить воздействием единого эффективного поля, которое определяется суммарной константой анизотропии $K_1 = K_1^{(1)} + K_1^{(2)}$ и результирующей намагниченностью $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ (здесь $K_1^{(i)}$ — константы анизотропии подрешеток) [1]).

[1]) Этот результат в соответствии с приближением, принятым при выводе (5.55), справедлив, если поля анизотропии существенно меньше обменных полей.

Вторая возможность заключается в прямом доказательстве справедливости для ферримагнетика общего резонансного условия (5.38).

Исходя из однононной модели анизотропии (см. § 4.2), можно ожидать, что энергия анизотропии в большинстве случаев должна быть аддитивным свойством подрешеток. Если ограничиться двумя подрешетками, то плотность свободной энергии ферримагнитного кристалла можно представить в виде суммы $f_1 + f_2 + f_{12}$, где f_1 и f_2 — свободные энергии подрешеток, включающие магнитостатическую энергию и энергию анизотропии каждой подрешетки, а f_{12} — энергия взаимодействия подрешеток, которая представляет собой обменную энергию $\nu \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2$. Выражая все эти энергии через отклонения Φ_{ix} и Φ_{iy} векторов $\mathbf{M}_i$ от их равновесных положений и пренебрегая членами выше квадратичных, приходим к уравнениям движения, аналогичным (5.37):

$$
\begin{aligned}
j\omega \frac{M_1}{\gamma_1} \Phi_{1x} &= f_{1xy}\Phi_{1x} + f_{1yy}\Phi_{1y} + \frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{1y}}, \\
-j\omega \frac{M_2}{\gamma_2} \Phi_{2x} &= f_{2xy}\Phi_{2x} + f_{2yy}\Phi_{2y} + \frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{2y}}, \\
-j\omega \frac{M_1}{\gamma_1} \Phi_{1y} &= f_{1xx}\Phi_{1x} + f_{1xy}\Phi_{1y} + \frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{1x}}, \\
j\omega \frac{M_2}{\gamma_2} \Phi_{2y} &= f_{2xx}\Phi_{2x} + f_{2xy}\Phi_{2y} + \frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{2x}},
\end{aligned}
\tag{5.62}
$$

где f_{ixx}, f_{ixy} ... означают частные производные $\partial^2 f_i/\partial \Phi_{ix}^2$, $\partial^2 f_i/\partial \Phi_{ix}\partial \Phi_{iy}$ и т. д. При этом

$$
\begin{aligned}
f_{12} &= \nu (M_{1x}M_{2x} + M_{1y}M_{2y} + M_{1z}M_{2z}) \approx \\
&\approx -\nu M_1 M_2 \left[1 - \frac{1}{2}(\Phi_{1x}^2 + \Phi_{2x}^2 + \Phi_{1y}^2 + \Phi_{2y}^2) + \Phi_{1x}\Phi_{2x} + \Phi_{1y}\Phi_{2y}\right],
\end{aligned}
$$

так что

$$
\frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{1x}} = -\frac{\partial f_{12}}{\partial \Phi_{2x}} = \nu M_1 M_2 (\Phi_{1x} - \Phi_{2x}),
$$

аналогично записывается и $\partial f_{12}/\partial \Phi_{iy}$.

Величины Φ_{ix} и Φ_{iy} можно рассматривать как обобщения углов прецессии, которые были введены при помощи соотношений (5.52). Вследствие анизотропии прецессия будет, вообще говоря, не круговой, а эллиптической, так что для ее описания необходимы две амплитуды. Таким же образом, как для системы уравнений (5.53), можно показать, что система (5.62) имеет решение $\Phi_{1x} \approx \Phi_{2x}$, $\Phi_{1y} \approx \Phi_{2y}$, которому соответствует собственная частота (5.38) при $f_1 + f_2 = f$ и $\gamma = \gamma_{эфф}$. В этом легко убе-

диться, если подставить $\Phi_{1x} = \Phi_{2x} = \Phi_x$ и $\Phi_{1y} = \Phi_{2y} = \Phi_y$ в (5.62), сложить затем попарно уравнения этой системы и сравнить результат с (5.37).

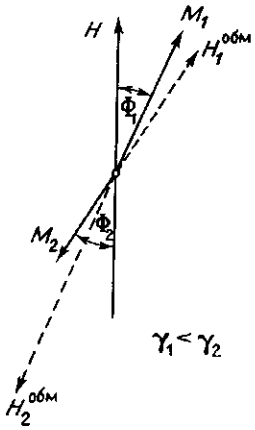
Поведение вблизи точек компенсации; антиферромагнитный резонанс

Обсудим теперь подробнее случай $M_1 \approx M_2$, который мы до сих пор исключали из рассмотрения. Условие $M_1 \approx M_2$ выполняется прежде всего для ферримагнетиков с точкой компенсации (см. §3.1 и 3.2) в непосредственной окрестности этой точки. Исследование резонанса в этом случае особенно интересно в том отношении, что здесь ярко проявляются наличие подрешеток и их свойства. Типичными представителями ферримагнетиков с точкой компенсации являются редкоземельные ферриты со структурой граната, например $Gd_3Fe_5O_{12}$, а также некоторые шпинели, например $Li_{0,5}Fe_{1,25}Cr_{1,25}O_4$ и др. Особый случай представляют собой антиферромагнетики, у которых подрешетки эквивалентны, так что условие $M_1 = M_2$ выполняется при всех температурах.

Особенности резонансных свойств в окрестности точки компенсации объясняются тем, что здесь не выполняется неравенство (5.54) $H \ll \nu (M_1 - M_2)$, которое мы использовали при выводе выражений для собственных частот ω_r и $\omega_{обм}$. Поэтому приближенные выражения (5.55) и (5.56) для этих частот уже непригодны, и мы должны исходить из общего резонансного условия (5.51), которое справедливо и в этом случае. Очевидно, что вместе с резонансным условием изменяется и смысл эффективного гиромагнитного отношения $\gamma_{эфф}$, так как *обе* собственные частоты теперь зависят от константы молекулярного поля ν и ни один тип прецессии не соответствует ферромагнитному резонансу. Зависимость резонансной частоты от ν связана — как мы видели при анализе обменного резонанса — с ростом обменной энергии при возбуждении прецессии. Прецессирующие векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ не остаются теперь коллинеарными, а составляют некоторый угол друг с другом, как при обменном резонансе. В этом можно убедиться, решая уравнения (5.53); они не допускают решения $\Phi_1 \approx \Phi_2$ при невыполнении условия (5.54).

Рассмотрим теперь кратко физические причины таких особенностей поведения прецессии намагниченности в области точек компенсации. Абсолютная величина вращающего момента, действующего на векторы $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ благодаря наличию обменных сил, составляет $\nu M_1 M_2 \mid \Phi_1 - \Phi_2 \mid$. Таким образом, момент обращается в нуль при $\Phi_1 = \Phi_2$. Если бы во время прецессии сохранялась строгая антипараллельность векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, то это означало бы, что для каждой подрешетки (без учета анизотропии и размагничивания) резонансная частота выражалась бы ларморовским соотношением (5.1). Однако эти частоты для обоих векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ должны быть одинаковы;

следовательно, условие $\Phi_1 = \Phi_2$ может строго выполняться только при $\gamma_1 = \gamma_2$. Если же $\gamma_1 \neq \gamma_2$, то антипараллельность векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ несколько нарушается. Тогда возникающий момент обменных сил будет выравнивать частоты прецессии обеих подрешеток (фиг. 5.29). Величина угла между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ зависит от разности между обменными полями $H_1^{обм}$ и $H_2^{обм}$, т. е. от величины $\nu (M_1 - M_2)$. Если эта разность велика, т. е. если выполняется неравенство (5.54), то достаточно очень небольшого угла между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ для того, чтобы скомпенсировать различие между $\gamma_1 H$ и $\gamma_2 H$. Если же, наоборот, $M_1 \approx M_2$, то угол между векторами $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ приблизительно одинаково влияет на резонансные частоты обеих подрешеток, и для выравнивания ларморовских частот $\gamma_1 H$ и $\gamma_2 H$ углы Φ_1 и Φ_2 должны сильно различаться по величине. В первом случае, т. е. при выполнении условия (5.54), углы Φ_1 и Φ_2 могут быть примерно одинаковыми.



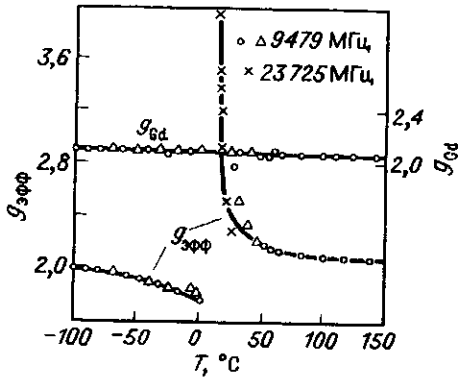
Фиг. 5.29. Взаимная ориентация векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$, вытекающая из условия равенства частот прецессии подрешеток.

В данном случае, когда $M_1 > M_2$ и $\gamma_1 < \gamma_2$, момент обменных сил направлен противоположно моменту, обусловленному полем H.

Рассмотрим теперь более подробно поведение резонансных частот обоих типов прецессии в окрестности точки компенсации. Необходимо обратить внимание на то, что, кроме точки компенсации намагниченности ($M = 0$), имеется другая точка, в которой обращается в нуль результирующий момент количества движения J. Эти точки совпадают только при $\gamma_1 = \gamma_2$; если же $\gamma_1 \neq \gamma_2$, то они лежат при различных, хотя обычно и очень близких температурах. Если речь идет о «ферромагнитном» типе прецессии, которому при достаточном удалении от обеих точек компенсации соответствует частота (5.55), то его особенности можно понять на основе представления об эффективном гиромагнитном отношении $\gamma_{эфф}$. Хотя выражение (5.56), определяющее $\gamma_{эфф}$, несправедливо в окрестности точки компенсации, его можно использовать для качественного описания изменения резонансной частоты прецессии такого типа при подходе к точке компенсации. Как следует из (5.56), величина $\gamma_{эфф}$, положительная вне области компенсации, проходит через нуль при температуре, при которой $M_1 = M_2$ и, следовательно, $\mathbf{M} = 0$, и становится бесконечной в точке, где $J_1 = J_2$ (т. е. $\mathbf{J} = 0$). Это означает, что если мы измеряем резонансное поглощение при постоянной частоте, то в точке $\mathbf{J} = 0$ резонанс имеет место в нулевом внешнем поле, а при подходе к точке $\mathbf{M} = 0$ положение максимума поглощения смещается в сторону очень высоких полей. Как показывает детальный расчет, гиромагнитное отношение $\gamma_{эфф}$ остается конечным в точке $\mathbf{J} = 0$, хотя и достигает в ней большой величины. На фиг. 5.30 показана зависимость $\gamma_{эфф}$ от температуры,

полученная в результате измерений на гранате $Gd_3Fe_5O_{12}$ [71] с точкой компенсации $T_k = 13$ °С в предположении, что резонансное условие (5.55) остается формально справедливым [1]).

«Обменный» резонанс, который при выполнении неравенства (5.54) обычно попадает в инфракрасную область спектра, также ведет себя аномально в окрестности точек компенсации. Из выражения (5.56) для $\omega_{обм}$, которое справедливо при внешнем поле



Фиг. 5.30.

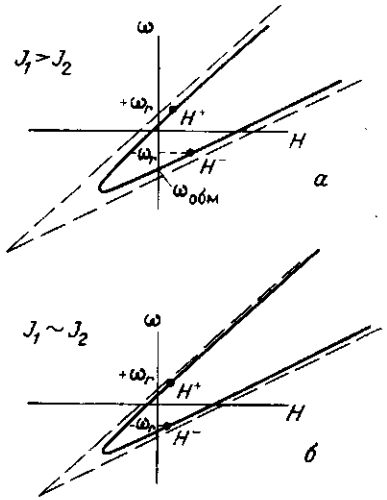
$H = 0$[2]), видно, что при $\mathbf{J} \to 0$, т. е. при подходе к точке компенсации момента количества движения, частота $\omega_{обм}$ стремится к нулю. Как показывает более точный расчет, при $H \neq 0$ величина $\omega_{обм}$ не обращается в нуль в точке компенсации и зависит от H. Однако и в этом случае частота «обменного» типа прецессии существенно снижается, так что второй резонанс при благоприятных условиях может наблюдаться при обычных резонансных экспериментах в сантиметровом диапазоне волн.

Таким образом, оба резонанса сближаются в области точек компенсации (при $\mathbf{J} = 0$ они должны практически совпадать). Соответственно различие между обоими типами колебаний стирается, так что теперь уже не имеет смысла говорить об «обменном» или «ферромагнитном» резонансе. Для обоих типов прецессии характерна теперь существенная неколлинеарность векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$. Единственным важным различием между обоими типами прецессии остается направление вращения. Это позволяет экспериментально раз-

[1]) Как показывает более точный расчет [8, 9, 72], резонансная частота и в точке $\mathbf{J} = 0$ зависит от внешнего поля, так что в первом приближении соотношение (5.55) может быть использовано для определения «экспериментального» значения гиромагнитного отношения.

[2]) При выполнении неравенства (5.54) внешнее поле может оказывать только очень слабое воздействие на $\omega_{обм}$, поэтому при выводе (5.56) мы его не принимали во внимание. Однако в окрестности точек компенсации учет внешнего поля необходим, и выражение (5.56) в этом случае дает величину $\omega_{обм}$ только для нулевого внешнего поля.

личить оба резонанса; при использовании высокочастотных полей с круговой поляризацией один резонанс возбуждается полем с правым вращением, а другой — полем с левым вращением [11]. Поведение обоих резонансов нетрудно понять, обращаясь к фиг. 5.31. Зависимость резонансной частоты от магнитного поля, согласно (5.51), представляет собой гиперболу. Если анизотропия и размагничивание не учитываются, то гипербола проходит через начало координат. Ее верхняя ветвь ($\omega > 0$) соответствует «ферромагнитному» типу прецессии с правым вращением, а нижняя ($\omega < 0$) — «обменному» с левым вращением. Фиг. 5.31 отвечает случаю $J_1 > J_2$, $\gamma_1 > \gamma_2$: физический смысл имеют только части гипербол, для которых $H > 0$. Если в эксперименте используется линейно поляризованное высокочастотное поле с частотой $\omega = \omega_r$, то могут быть возбуждены типы прецессии как с правым, так и с левым вращением с частотами $+\omega_r$ и $-\omega_r$; первому типу прецессии соответствует магнитное поле H^+, второму — поле H^-. При достаточном удалении от точки компенсации поля H^+ и H^- в общем случае лежат далеко друг от друга, $H^+ \ll H^-$ (фиг. 5.31, *а*). По мере приближения к точке компенсации форма гиперболы и ее положение относительно осей координат постепенно изменяются таким образом, что резонансы приближаются друг к другу: H^- уменьшается, а H^+ возрастает, так что вблизи точки компенсации $H^+ \approx H^-$ (фиг. 5.31, *б*). В случае $J_1 = J_2$ гипербола касается прямой $H = 0$ в начале координат, что соответствует значению $\omega_{обм} = 0$ при нулевом магнитном поле.



Фиг. 5.31.

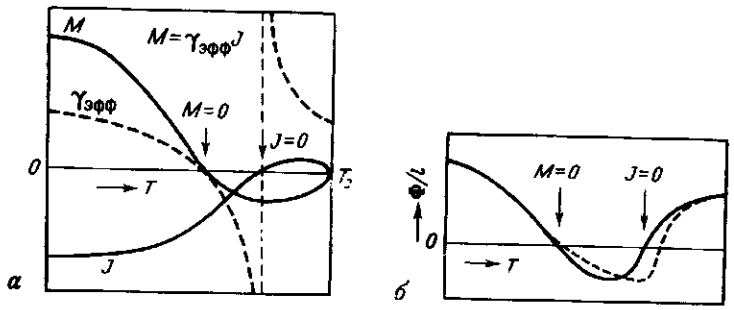
В действительности поведение обоих типов прецессии в области точек компенсации оказывается более сложным главным образом по двум причинам. Прежде всего, необходимо учесть магнитную кристаллографическую анизотропию, влияние которой на резонансную частоту возрастает по мере приближения к точке компенсации. Это видно из выражения для результирующего эффективного поля анизотропии, которое (с учетом эквивалентности типа прецессии с правым вращением ферромагнитному резонансу) может быть записано в виде [1])

$$H_A^{эфф} \approx \frac{2K}{M} = \frac{2(K^{(1)} + K^{(2)})}{M_1 - M_2} = \frac{H_A^{(1)} M_1 + H_A^{(2)} M_2}{M_1 - M_2}. \qquad (5.63)$$

Отсюда видно, что при приближении к точке компенсации поле $H_A^{эфф}$ возрастает, поскольку $M \to 0$, в то время как числитель в (5.63)

[1]) Для простоты мы рассматриваем либо одноосный кристалл, намагниченный вдоль оси, либо кубический кристалл, намагниченный вдоль осей [100] или [111]; в противном случае необходимо учитывать множитель, зависящий от направления магнитного поля (см. табл. 52).

остается конечным. Другая причина более сложного поведения связана с зависимостью намагниченностей подрешеток от внешнего поля. Эта зависимость, которую мы пока не принимали во внимание, объясняется, во-первых, нормальным парапроцессом (см. § 3.1), а во-вторых, возможным нарушением антипараллельности векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ под влиянием сильного постоянного поля. Такое нарушение обусловлено тем, что меньшая из намагниченностей, которая направлена антипараллельно магнитному полю, имеет тенденцию повернуться также по полю. Как было показано в § 3.1 (см. т. 1, стр. 218), это происходит, когда поле достигает критического значения $H_1 = \nu (M_1 - M_2)$ [1]). Очевидно, что в области



Фиг. 5.32. Температурная зависимость величин M, J и $\gamma_{эфф}$ (*а*) и удельного фарадеевского вращения Φ/l (*б*) для ферримагнетика с точкой компенсации (схематически).

На фиг. *б* штриховой линией показан результат точного расчета Уангснесса.

компенсации критическое поле становится малым, поэтому в эксперименте поле может превысить эту величину. Отклонение векторов $\mathbf{M}_1$ и $\mathbf{M}_2$ от антипараллельности необходимо учесть в уравнениях движения (5.46).

Подробное обсуждение условий резонанса с учетом анизотропии и влияния магнитного поля на намагниченности подрешеток можно найти, например, в работах [11, 72, 73]. Мы рассмотрим здесь только частный случай *антиферромагнетика*. В этом особенно простом случае $M_1 = M_2 = M_0$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$, $H_A^{(1)} = H_A^{(2)} = 2H_A$ и резонансные частоты обоих типов прецессии записываются следующим образом [73—75]:

$$\frac{\omega}{\gamma} \approx H \pm [H_A (H_A + 2\nu M_0)]^{1/2}. \qquad (5.64)$$

Оказывается, что для обоих типов прецессии снова $\Phi_1 \neq \Phi_2$, причем и при $H = 0$.

[1]) См. примечание на стр. 183. — *Прим. перев.*

В заключение рассмотрим, какое влияние оказывает приближение к точкам компенсации на фарадеевское вращение, причем особое внимание уделим интервалу температур между «магнитной» ($\mathbf{M} = 0$) и «механической» ($\mathbf{J} = 0$) точками компенсации. В этом интервале, как следует из (5.55), $\gamma_{эфф} < 0$ и, следовательно, векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{J}$ ориентированы одинаково(фиг. 5.32, *а*). Если мы воспользуемся приближенным выражением (5.25) для угла поворота Φ/l в слабых полях, то увидим, что при изменении знака гиромагнитного отношения меняется и направление фарадеевского вращения. Температурная зависимость удельного угла поворота Φ/l, который вне области компенсации с точностью до константы определяется произведением $\gamma_{эфф} M$, показана на фиг. 5.32, *б*. Исследование, проведенное Уангснессом [76], показало, что величина Φ/l остается конечной в точке $\mathbf{J} = 0$ и что при определенных условиях Φ/l может два раза переходить через нуль в интервале между двумя точками компенсации.

Фактор спектроскопического расщепления

До сих пор мы ничего не говорили о фактическом значении гиромагнитного отношения γ, которое входит в уравнение движения вектора намагниченности. Это связано с тем, что мы использовали формальное определение величины γ. Теперь уместно дополнить проведенные выше рассуждения, рассмотрев соотношения между макроскопической величиной γ при ферромагнитном резонансе и соответствующими атомными константами. Это даст вам возможность извлекать из резонансных экспериментов важную информацию о состояниях магнитных ионов в исследуемых веществах.

Гиромагнитное отношение γ формально определялось выражением (см. стр. 142)

$$\gamma = \frac{ge}{2mc}, \qquad (5.65)$$

из которого мы и будем в дальнейшем исходить. Выяснение физического смысла величины γ эквивалентно выяснению смысла g-фактора. В вводной главе (см. § 1.3) мы дали два определения g-фактора. Выражение (1.39) представляет собой определение так называемого фактора Ланде для свободного иона (атома), момент количества движения которого характеризуется полным квантовым числом J. Соотношение (1.49) определяет так называемый фактор спектроскопического расщепления для ионов с замороженным орбитальным моментом. Второе определение g-фактора пригодно прежде всего для ионов группы железа, для которых влияние кристаллического поля преобладает над спин-орбитальным взаимодействием. В отличие от этих ионов для редкоземельных ионов про-

блема g-фактора более сложна. При определении магнитных моментов насыщения часто решающее значение имеет фактор Ланде (1.39) (см. табл. 1.9). В то же время при расчете, например, свободной энергии ионов или квантовых переходов между уровнями энергетического спектра, когда существенно расщепление в кристаллическом поле, определить соответствующий эффективный g-фактор гораздо сложнее. Для простоты мы ограничимся ионами группы железа, для которых имеет смысл определение (1.49), и покажем, что g-фактор, который с помощью соотношения (5.65) вводится в условия ферромагнитного резонанса, по существу совпадает с фактором спектроскопического расщепления.

Рассмотрим магнитную систему, представляющую собой единицу объема намагниченного до насыщения ферромагнетика с намагниченностью **M** и моментом количества движения **J**. Как указывалось в § 5.1, если пренебречь эффектами размагничивания и кристаллографической анизотропией, то при возбуждении ферромагнитного резонанса происходят квантовые переходы магнитной системы между зеемановскими уровнями, расстояния между которыми равны величине резонансного кванта

$$\hbar\omega_r = -\Delta M_z H = \frac{ge}{2mc}\,\Delta J_z H. \tag{5.66}$$

Здесь ΔM_z и ΔJ_z представляют собой изменения z-компоненты (в направлении поля **H**) полной намагниченности **M** и полного момента количества движения **J** при переходах между соседними уровнями, т. е. при поглощении резонансного кванта, а g есть «макроскопический» g-фактор, физический смысл которого мы и стремимся выяснить. Вообще говоря, величины ΔM_z и ΔJ_z содержат три вклада, а именно спиновых и орбитальных моментов магнитных ионов и моментов остальной решетки. Для рассматриваемых квантовых переходов всегда должно выполняться соотношение

$$\Delta J_z = \hbar. \tag{5.67}$$

Как показывает квантовомеханический расчет [77], в случае замороженного орбитального момента ориентация спинов в первом приближении не зависит от спин-орбитального взаимодействия. Тогда спиновый момент $\mathbf{J}^{\text{сп}}$ квантуется так же, как полный момент количества движения **J**, поэтому при рассматриваемых переходах всегда

$$\Delta J_z^{\text{сп}} = \hbar. \tag{5.68}$$

С другой стороны, для полного изменения намагниченности имеем

$$\Delta M_z \approx \Delta M_z^{\text{сп}} + \Delta M_z^{\text{орб}}, \quad \Delta M_z^{\text{реш}} \approx 0. \tag{5.69}$$

Согласно (5.67) и (5.68), $\Delta J_z^{\text{орб}} + \Delta J_z^{\text{реш}} = 0$. Подставляя величины ΔM_z и ΔJ_z в (5.66), получаем

$$\gamma = \frac{ge}{2mc} = -\frac{\Delta M_z}{\Delta J_z} \approx -\frac{\Delta M_z^{\text{сп}} + \Delta M_z^{\text{орб}}}{\Delta J_z^{\text{сп}}}. \tag{5.70}$$

Сравнивая это выражение с определением (1.49) фактора спектроскопического расщепления, мы видим, что они имеют одинаковый смысл. Таким образом, если рассматриваемый ферромагнитный материал содержит магнитные ионы одного сорта, то ферромагнитный резонанс позволяет непосредственно найти для них величину фактора спектроскопического расщепления.

Если с помощью (5.70) определить g-факторы или соответствующие им гиромагнитные отношения γ_i отдельных подрешеток ферримагнетика, то нетрудно убедиться, что эффективное гиромагнитное отношение $\gamma_{\text{эфф}}$, которое выражается формулами (5.55) или (5.60), также удовлетворяет соотношению (5.70), и следовательно, имеет такой же физический смысл, как величина γ для ферромагнетика с $\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{M}_i$ и $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i$. Для «обменного» резонанса ситуация более сложна, поскольку в этом случае обменная энергия не сохраняется.

Величина фактора спектроскопического расщепления зависит от вклада орбитального момента и, следовательно, от константы спин-орбитального взаимодействия λ. Если мы положим $J^{\text{орб}} = 2\varepsilon J^{\text{сп}}$, где $\varepsilon \approx -\lambda/\Delta$, то получим в соответствии с (1.50) $g \approx 2(1+\varepsilon)$. Для ионов в S-состоянии (например, Fe^{3+}, Gd^{3+}), которые не имеют орбитального момента, значение g близко к значению для спина свободного электрона, равному 2,0023 [1]). Значения g-факторов некоторых ферритов со структурой шпинели, найденные из резонансных опытов, приведены в табл. 5.3. Для граната $Gd_3Fe_5O_{12}$ удалось не только определить общий эффективный g-фактор, но и найти отношение g-факторов подрешеток ионов Fe^{3+} и ионов Gd^{3+} из измерений вблизи точки компенсации, где доступны наблюдению оба типа прецессии [78] [2]).

В так называемых гиромагнитных опытах (например, в опытах Эйнштейна — де Гааза или Барнетта) также измеряется g-фактор, но он принципиально отличается от фактора спектроскопического расщепления. Чтобы избежать путаницы, его обычно обозначают g'. В гиромагнитных опытах измеряется по существу

---

[1]) Эта величина отличается от значения 2,0000 за счет поправки, которая дается квантовой электродинамикой.

[2]) Отношение $g_{Fe^{3+}}/g_{Gd^{3+}}$ составляет 1,0103, если постоянное магнитное поле параллельно оси [111], и 1,0122, если оно направлено по оси [100].

Таблица 5.3

Состав	T, К	λ, см	g	Литература
Fe_3O_4	130 293	3,35 1,25 3,35 1,25	2,08 2,09 2,17 2,13	[81]
$MnFe_2O_4$	4,2 77 300	3,2 3,2 3,2	2,060 2,019±0,003 2,004±0,002	[38]
(Mn, Zn) Fe_2O_4	4,2—300	1,25—10	2,00	[49]
$CoFe_2O_4$	363 473	1,25 1,25	2,7±0,3 2,27	[48]
$NiFe_2O_4$	293	1,25	2,19	[82]
$Ni_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	4,2 85 290	1,25 1,25 1,25	2,2 2,2 2,2	[83]
$Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	4,2 85 290	1,25 1,25 1,25	2,16 2,19 2,13	[83]
$CuFe_2O_4$	77 300	1,25 1,25	2,44 2,09	[84]
$MgFe_2O_4$	77 473	1,25 1,25	2,04 2,005	[85]
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	300	1,25	2,005	[86]

$\Delta J^{\text{реш}}$ при условии, что полный момент количества движения сохраняется, т. е. $\Delta J = 0$. Тогда получаем

$$\frac{g'e}{2mc} = \frac{\Delta M}{\Delta J^{\text{реш}}} \approx -\frac{\Delta (M^{\text{сп}} + M^{\text{орб}})}{\Delta (J^{\text{сп}} + J^{\text{орб}})},$$

откуда видно, что g'-фактор пропорционален отношению полного магнитного момента иона (атома) к *полному моменту количества движения*. Теория [79] приводит к выражению $g' \approx 2\,(1-\varepsilon)$, так что g и g' связаны приближенным соотношением

$$g - 2 \approx 2 - g'. \qquad (5.71)$$

Экспериментальное определение g' для различных ферро-, а также ферримагнетиков было выполнено Скоттом [80]; некоторые его результаты приведены наряду с результатами других авторов в табл. 5.4. Эти данные позволяют проверить выполнение соотношения (5.71). Как видно из табл. 5.4, значения ε, вычисленные

Таблица 5.4

Состав	g	g'	ε		Литература
			вычисл. из выражения $g = 2\,(1+\varepsilon)$	вычисл. из выражения $g' = 2\,(1-\varepsilon)$	
Fe_3O_4	2,13—2,17	1,93	0,065—0,09	0,04	[81, 87]
$NiFe_2O_4$	2,19	1,85	0,1	0,075	[80, 82]
Fe	2,09	1,92	0,045	0,04	[80, 88]
Co	2,18	1,85	0,09	0,075	[80, 88]
Ni	2,17	1,84	0,085	0,08	[80, 88]

из резонансных опытов, как правило, несколько превышают величины, найденные из гиромагнитных опытов. Указанное расхождение еще не нашло полного объяснения.

Резонанс в редкоземельных ферритах со структурой граната

В заключение нашего рассмотрения резонанса в ферримагнетиках остановимся кратко на резонансных явлениях в гранатах, содержащих редкоземельные ионы. Редкоземельные ферриты со структурой граната можно обычно считать ферримагнетиками с двумя подрешетками, образованными соответственно ионами Fe^{3+} и редкоземельными ионами R^{3+} (см. § 3.1). Эти подрешетки связаны друг с другом сравнительно слабым ферримагнитным взаимодействием. Поэтому такие гранаты особенно удобны для наблюдения и изучения обменных резонансов, частоты которых сдвигаются в данном случае в далекую инфракрасную область спектра, т. е. в субмиллиметровый диапазон. В этом диапазоне решеточное поглощение уже сильно уменьшается и вещество становится прозрачным, так что легче обнаружить сравнительно слабое «магнитное» поглощение. Кроме того, в редкоземельных гранатах «ферромагнитные» типы прецессии обладают некоторыми характерными особенностями, на которых тоже целесообразно остановиться.

Начнем с «ферромагнитного» резонанса. Особенности, которые нас интересуют, связаны, с одной стороны, с сильным затуханием однородной прецессии, вызванным наличием редкоземельных ионов. С другой стороны, речь идет об аномалиях резонансного поля $H_{рез}$, которые возникают вследствие быстрых изменений энергии анизотропии при «пересечении» энергетических уровней ионов при некоторых ориентациях намагниченности (см. § 4.2, стр. 68). В обоих случаях упомянутые явления возникают уже при очень малых концентрациях редкоземельных ионов, так что можно говорить об индивидуальном влиянии на резонанс каждого из этих ионов [1]).

Выше при рассмотрении ферримагнитного резонанса мы либо вообще пренебрегали затуханием, либо считали, что оно мало и не оказывает заметного влияния на резонансную частоту. Такое допущение хорошо выполняется, в частности, для большинства ферримагнитных окислов со структурой шпинели и для феррита-граната иттрия, в котором затухание особенно мало. Однако оно несправедливо для гранатов, содержащих редкоземельные ионы. Наличие таких ионов приводит к столь сильному затуханию, что оно начинает существенно влиять на условие резонанса. Исключение составляют лишь ионы в S-состоянии (например, Gd^{3+}), которые не вызывают сильного затухания [2]).

Будем рассматривать гранат как ферримагнитную систему, состоящую из двух подрешеток: подрешетки A, которая образована ионами железа в $[a]$- и (d)-узлах и характеризуется сильным внутренним обменным взаимодействием, и подрешетки B, которая образована редкоземельными ионами в $\{c\}$-узлах и связана слабым обменным взаимодействием с подрешеткой A. Из свойств граната $Y_3Fe_5O_{12}$ ясно, что релаксация ионов Fe^{3+} является очень медленной [89], и ее поэтому не обязательно принимать во внимание. Наоборот, время релаксации редкоземельных ионов τ_B следует считать очень малым. $\tau_B \ll \omega_r^{-1}$; для простоты можно принять, что $\tau_B \to 0$. В этом случае магнитный момент подрешетки B будет вести себя так, как будто он не обладает гиромагнитными свойствами, т. е. мгновенное значение $\mathbf{M}_B$ всегда параллельно эффективному полю $\mathbf{H} - \nu\mathbf{M}_A$:

$$\frac{\mathbf{M}_B}{M_B} = \frac{\mathbf{H} - \nu\mathbf{M}_A}{|\mathbf{H} - \nu M_A|} \approx \frac{\mathbf{H} - \nu\mathbf{M}_A}{\nu M_A}, \quad \nu > 0. \tag{5.72}$$

[1]) Заметим, что большинство резонансных экспериментов, особенно при низких температурах, было проведено на образцах феррита-граната иттрия, в которых небольшая часть (до 10%) ионов Y^{3+} была замещена редкоземельными ионами. «Индивидуальное» воздействие этих ионов на резонансное поглощение находится в согласии с одноионной моделью анизотропии (см. § 4.2).

[2]) Причины сильного затухания, обусловленного редкоземельными ионами, и связанные с этим механизмы будут рассмотрены в § 5.5.

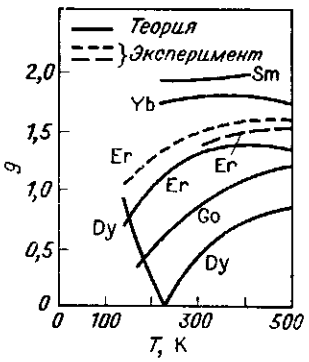
Тогда намагниченность $\mathbf{M}_A$ будет удовлетворять следующему уравнению [90, 91], аналогичному уравнениям (5.48):

$$\frac{\dot{\mathbf{M}}_A}{\gamma_A} = -\left(1 - \frac{M_B}{M_A}\right)\mathbf{M}_A \times \mathbf{H}; \tag{5.73}$$

здесь учтено также, что $\mathbf{M}_A \times \mathbf{M}_A = 0$. Уравнение движения (5.73) формально совпадает с уравнением движения для ферромагнетика с эффективным гиромагнитным отношением

$$\gamma_{эфф} = \gamma_A \frac{M_A - M_B}{M_A} = \frac{M}{J_A}. \tag{5.74}$$

Полученное выражение отличается от выражения (5.55) для $\gamma_{эфф}$. Причина различия заключается в том, что в данном случае ионы подрешетки B вносят вклад только в изменение намагниченности, но не в изменение момента количества движения системы [аналогично орбитальному движению в (5.70)]. Таким образом, сильное затухание в одной из подрешеток существенно влияет на эффективный g-фактор, что приводит к заметному сдвигу резонансного поля $H_{рез}$.



Фиг. 5.33. Теоретическая температурная зависимость g-факторов редкоземельных гранатов. (По Киттелю [90, 91].)

Штриховыми линиями показаны экспериментальные результаты двух различных авторов для феррита-граната эрбия.

В действительности время релаксации τ_B не равно в точности нулю, а имеет конечную, хотя и малую величину. Постулированное Киттелем [90—92] в первоначальной теории ферромагнитного резонанса в редкоземельных гранатах соотношение $\tau_B\omega_{обм} \approx 1$ представляет собой условие так называемой «быстрой» релаксации. Поскольку из самых общих соображений следует, что время релаксации должно возрастать при понижении температуры, выполнения этого условия следует скорее ожидать при высоких температурах. Рассчитанные Киттелем на основе теории быстрой релаксации кривые температурной зависимости эффективного g-фактора представлены на фиг. 5.33; там же приведены и экспериментальные величины. Для Er- и Ho-гранатов теория удовлетворительно согласуется с экспериментом, во всяком случае при достаточно высоких температурах. Для Sm- и Yb-гранатов экспериментальные температурные зависимости существенно отличаются от предсказываемых теорией быстрой релаксации.

В отличие от теории быстрой релаксации в теории так называемой «медленной» релаксации [93—101] время релаксации τ сопо-

ставляется с частотой ω электромагнитной волны, падающей на образец; эта частота лежит в диапазоне СВЧ и обычно значительно ниже, чем $\omega_{обм}$. Поскольку теория «медленной» релаксации выходит за рамки феноменологического описания диссипации и требует детального анализа процессов релаксации, мы проведем ее обсуждение в § 5.5.

Аномальный характер анизотропии редкоземельных гранатов вблизи пересечений энергетических уровней ионов редких земель уже упоминался в § 4.2. Для возникновения таких аномалий не нужно, чтобы уровни действительно пересекались; достаточно, как уже отмечалось выше, чтобы они были расположены близко друг к другу при некоторой ориентации намагниченности. Воспользуемся эквивалентностью ферромагнитного и ферримагнитного резонансов и применим резонансную формулу (5.38); последнюю можно еще упростить, предположив, что поле имеет такую ориентацию, при которой в равновесии $(\partial^2 f/\partial\Phi_x\,\partial\Phi_y)_0 = 0$. Тогда в случае сферического образца выражение для резонансной частоты можно записать в форме

$$\frac{\omega_r}{\gamma_{эфф}} = [(H_{рез} + H_A^x)(H_{рез} + H_A^y)]^{1/2}, \qquad (5.75)$$

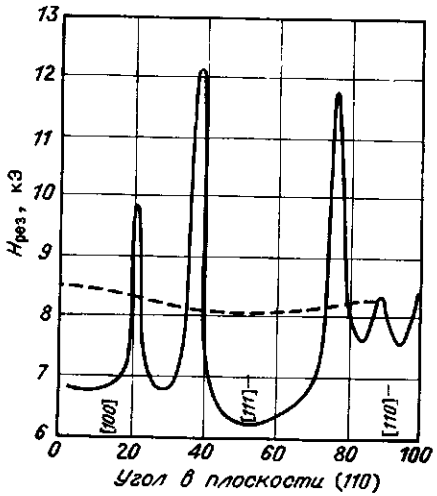
где

$$H_A^x = M_s^{-1}\left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\Phi_x^2}\right), \quad H_A^y = M_s^{-1}\left(\frac{\partial^2 f_K}{\partial\Phi_y^2}\right),$$

а f_K представляет собой плотность энергии анизотропии. В рамках однононной теории анизотропии свободную энергию редкоземельных ионов можно считать аддитивной составной частью энергии анизотропии. Когда при повороте кристалла достигается такая ориентация намагниченности, при которой энергетические уровни ионов пересекаются (см. фиг. 4.29), величины H_A^x или H_A^y или, возможно, обе принимают большие отрицательные значения; это приводит к появлению острых максимумов на кривой зависимости резонансного поля от угла поворота. Высота максимумов, которые экспериментально впервые наблюдались Диллоном [102], может достигать 5000 Э (фиг. 5.34). Их величина растет при понижении температуры. Было установлено также, что при высоких частотах ω (т. е. в сильных магнитных полях) на величину и положение этих максимумов влияет магнитное поле (или частота). Последний эффект можно объяснить (по крайней мере частично) зависимостью энергетических уровней от магнитного поля; см. выражение (4.51). Подобные аномалии наблюдаются при очень малых концентрациях рассматриваемых ионов и, вероятно, могут быть использованы для их обнаружения. Причину возникновения максимумов $H_{рез}$ объяснил Киттель [103, 104], а количественное сравнение теории с экспериментом провели Диллон и Уокер

[105—107] для случая ионов Tb^{3+}. Аномалии в феррите-гранате иттрия с добавкой Yb были приписаны [97—99] ионам Yb^{3+} в октаэдрических узлах.

Тинхэм [108, 109] и другие авторы исследовали *обменный резонанс* в гранатах [110, 111]; особенно подробно был изучен $Yb_3Fe_5O_{12}$. Результаты измерений показывают, что, кроме обменного резонанса, который обусловливает максимум поглощения на частоте



Фиг. 5.34. Зависимость резонансного поля для феррита-граната иттрия с 0,2% Tb от угла между внешним полем и направлением [001] в плоскости (110). (По Диллону и Уокеру [105—107].)

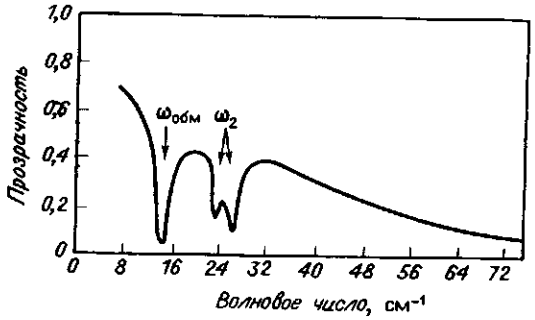
Температура 1,5 К. Штриховая линия соответствует чистому $Y_3Fe_5O_{12}$.

$\omega_{обм}$, определяемой соотношением (5.56), в этом диапазоне имеются и другие максимумы поглощения. В то время как собственно обменный резонанс представляет собой коллективный тип прецессии, при котором магнитные моменты обеих подрешеток прецессируют с одинаковыми фазами, дополнительные пики поглощения, согласно Тинхэму [109], соответствуют возбуждению только подрешетки редкоземельных ионов. Если мы ограничимся ионами с нечетным числом «магнитных» электронов (Sm^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}), для которых и были проведены измерения, то такие возбуждения можно интерпретировать как квантовые переходы между уровнями основного дублета (см. § 4.2, стр. 65), расщепленными за счет обменного взаимодействия с подрешеткой ионов Fe^{3+}. Эти переходы соответствуют поворотам эффективного спина S′ в обменном поле. Обозначая через γ_2 гиромагнитное отношение редко-

земельных ионов и через M_1 — намагниченность подрешетки ионов Fe^{3+}, получим для частоты рассматриваемых пиков поглощения

$$\omega_2 = \gamma_2 \nu M_1. \tag{5.76}$$

Поскольку как γ_2, так и ν анизотропны (см. § 4.2, стр. 62), эти частоты будут различаться для ионов, находящихся в неэквивалентных (по отношению к направлению $\mathbf{M}_1$) додекаэдрических узлах. В простейшем случае, когда вектор $\mathbf{M}_1$ направлен по оси [111], имеются в согласии с экспериментом две различные частоты ω_2.



Фиг. 5.35. Спектр поглощения граната $Y_3Fe_5O_{12}$ в далекой инфракрасной области при 2 К. (По Сиверсу и Тинхэму [111].)

В качестве иллюстрации на фиг. 5.35 представлена кривая частотной зависимости поглощения в инфракрасной области для $Yb_3Fe_5O_{12}$. Вблизи обменного резонанса видны оба дополнительных максимума поглощения с частотами ω_2. В табл. 5.5 приведены получен-

Таблица 5.5

ВЕЛИЧИНЫ $\omega_{обм}$ И ω_2 ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГРАНАТОВ $R_3Fe_5O_{12}$

R	$\omega_{обм}$, см⁻¹	ω_2, см⁻¹	Литература
Yb^{3+}	14,1	23,4; 26,4	[67]
Er^{3+}	10,0	18,2; 21,6	[67]
Sm^{3+}	33,5		[67]
Ho^{3+}	38,5		[65]

ные к настоящему времени значения частот $\omega_{обм}$ и ω_2 для различных редкоземельных гранатов. Заметим, что вследствие различия температурных зависимостей M_1 и M_2 величины $\omega_{обм}$ и ω_2 поразному изменяются с температурой; это обстоятельство облегчает

их идентификацию. Необходимо также отметить, что, кроме упомянутых, могут существовать еще другие линии поглощения, связанные в некоторых случаях с возбуждением более высокого дублета в спектре редкоземельных ионов (см. фиг. 4.28).

§ 5.4. НЕОДНОРОДНАЯ ПРЕЦЕССИЯ

В предыдущих рассуждениях, касающихся собственных типов прецессии ферромагнитных или же ферримагнитных образцов, делались два предположения: а) размеры образца считались достаточно малыми по сравнению с длиной электромагнитной волны, поэтому можно было не учитывать эффекты распространения; б) прецессия считалась однородной, т. е. принималось, что ее амплитуда и фаза одинаковы во всем объеме образца. При этом второе предположение, строго говоря, теряет смысл, если не выполняется первое. Откажемся теперь от предположения об однородности прецессии и сохраним лишь требование относительно малых размеров образца. Наличие подрешеток мы не будем пока принимать во внимание. Для неоднородной прецессии мгновенное значение вектора намагниченности зависит не только от времени, но и от координат:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}_0 + \mathbf{m}(\mathbf{r}, t). \tag{5.77}$$

Нас интересует, существуют ли неоднородные, характеризующиеся пространственным распределением динамической намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ типы прецессии, которые можно было бы считать *собственными типами колебаний* образца, каков характер этих колебаний и каковы их частоты. Для этого необходимо с самого начала четко представить себе основное отличие от случая однородной прецессии: при неоднородной прецессии магнитные моменты в образце не параллельны друг другу и воздействуют друг на друга посредством дипольных магнитных сил и обменных сил [1]). Эти взаимодействия приводят к появлению дополнительных моментов сил, действующих на вектор $\mathbf{M}$, которые должны быть некоторым образом учтены, например путем введения соответствующих эффективных полей в уравнение движения.

Для того чтобы результирующие типы прецессии были собственными колебаниями, такие эффективные поля должны удовлетворять определенным граничным условиям на поверхности образца. Для магнитных полей, обусловленных дипольным взаимодействием, такими условиями являются обычные граничные усло-

[1]) Дипольное взаимодействие имеет место и при параллельности магнитных моментов, но при этом оно сводится к размагничивающему действию поверхности образца и приводит к известной зависимости частоты однородного ферромагнитного резонанса от формы образца (см. § 5.2). — *Прим. перев.*

вия магнитостатики, т. е. постоянство тангенциальной компоненты магнитного поля и нормальной компоненты магнитной индукции. При наличии обменных полей иногда приходится вводить дополнительные граничные условия [112] [1]).

При решении уравнений движения для неоднородных типов прецессии можно использовать различные приближения в зависимости от того, насколько быстро изменяется ориентация вектора намагниченности в пространстве. Если эти изменения происходят достаточно быстро, можно пренебречь влиянием поверхности образца на прецессию, так что вообще отпадает необходимость в учете граничных условий [2]). В таких случаях решение может быть записано в виде ряда Фурье

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{M}_{\mathbf{k}}(t) \exp(j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \tag{5.78}$$

что соответствует распространению плоских волн с волновыми векторами $\mathbf{k}$. Длина волны этих волн $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$ много меньше размеров образца (практически она не должна превышать $\sim 1/10$ этих размеров). При более медленном изменении намагниченности в пространстве необходимо учитывать магнитостатические граничные условия; соответствующие типы прецессии, так называемые магнитостатические или уокеровские моды существенно отличаются от плоских волн. Рассмотрим теперь оба случая несколько подробнее.

Магнитостатические типы прецессии

В этом случае можно полностью пренебречь обменным взаимодействием, потому что $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$ изменяется в пространстве достаточно медленно, и спины соседних атомов остаются практически коллинеарными. Таким образом, на вектор намагниченности действует, кроме эффективного поля анизотропии, только *внутреннее магнитное поле*. Если для простоты пренебречь анизотропией, то уравнение движения для вектора намагниченности в каждой точке имеет вид

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}^i, \tag{5.79}$$

[1]) Можно, например, предположить, что вследствие влияния поверхностной анизотропии магнитные моменты (спины) закреплены на поверхности образца [113]. Очень часто поверхностными эффектами при учете обменного взаимодействия можно пренебречь.

[2]) Под быстрым изменением вектора $\mathbf{M}$ в пространстве понимают такое, когда расстояния, на которых $\mathbf{M}$ существенно изменяется, малы по сравнению с размерами образца во всех измерениях. Если это условие не выполняется, как, например, в случае стоячих спиновых волн в тонких пленках [123, 124, 128], учет граничных условий необходим. — *Прим. перев.*

где $\mathbf{H}^i$ и $\mathbf{M}$ удовлетворяют также уравнениям магнитостатики

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = \operatorname{div}(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}) = 0 \tag{5.80}$$

и соответствующим граничным условиям на поверхности образца. Поле $\mathbf{H}^i$ включает в себя наряду со статическими полями [1]) динамическое размагничивающее поле, которое вызывается переменной составляющей намагниченности как на поверхности образца, так и внутри его, потому что теперь и внутри образца $\operatorname{div}\mathbf{m} \neq 0$ [2]).

Задача определения собственных типов прецессии заключается, следовательно, в нахождении таких $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$, т. е. $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$, которые удовлетворяют уравнениям (5.79) и (5.80) и граничным условиям.

Линеаризированное уравнение (5.79) [которое совпадает с уравнением (5.5)] устанавливает связь между переменной составляющей намагниченности $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ и высокочастотным полем $\mathbf{h}^i = \mathbf{h}^i(\mathbf{r}, t)$ в произвольной точке $\mathbf{r}$ внутри образца. Эта связь может быть записана в виде (5.8) и (5.9) или (5.11), но вследствие эффектов размагничивания поле $\mathbf{h}^i$ теперь само зависит от намагниченности согласно второму уравнению (5.80). Если подставить в это уравнение выражения (5.8) для компонент $\mathbf{m}$ и выражения для компонент поля $\mathbf{h}^i$, полученные из соотношения $\mathbf{h}^i = \operatorname{grad}\Psi$ (где Ψ — магнитный потенциал), то в предположении, что постоянное магнитное поле однородно внутри образца и направлено по оси z, придем к следующему дифференциальному уравнению для потенциала Ψ внутри образца:

$$(1 + 4\pi\chi)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = 0. \tag{5.81}$$

Вне образца потенциал Ψ должен удовлетворять уравнению Лапласа $\Delta\Psi = 0$. Решения этих уравнений, удовлетворяющие граничным условиям на поверхности образца, определяют искомые типы прецессии; исходя из них, можно найти функции $\mathbf{m} = \mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$, описывающие распределения амплитуд и фаз прецессии в образце. Эти решения соответствуют определенным дискретным значениям параметра χ в уравнении (5.81). В то же время χ представляет собой диагональную компоненту тензора восприимчивости и зависит, как видно из (5.9), от частоты ω и величин ω_H и ω_M, т. е. от поля H^i и статической намагниченности. Каждое решение (т. е.

[1]) Поскольку мы рассматриваем собственные (не вынужденные) колебания, внешнее переменное поле можно считать равным нулю.

[2]) В случае однородной прецессии внутри образца (эллипсоида) $\operatorname{div}\mathbf{m} = 0$, поэтому для выполнения условия (5.80) достаточно учесть размагничивающее действие поверхности.

каждый тип прецессии) характеризуется, таким образом, определенной собственной частотой

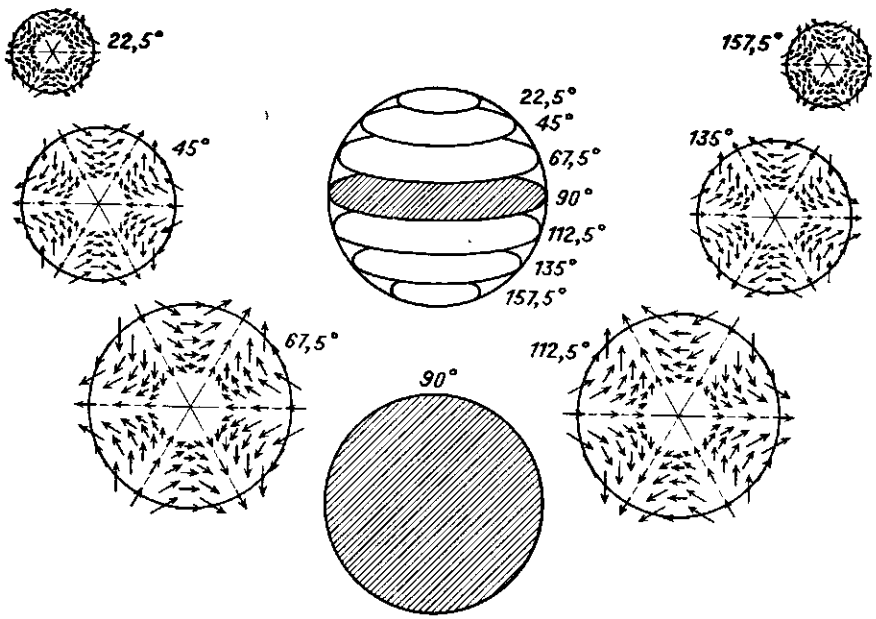
$$\omega_0 = \omega_0 (H^i, M_0). \qquad (5.81а)$$

Эта частота, так же как и в случае однородной прецессии, определяется по существу из условия разрешимости уравнений движения. Решение рассматриваемой задачи довольно сложно; для частных случаев эллипсоида оно было проведено Уокером [114, 115], Флетчером и Беллом [116] и некоторыми другими авторами.

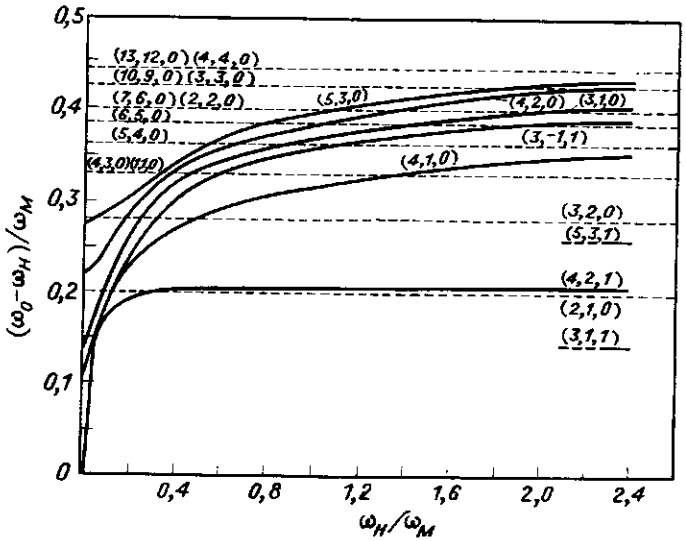
Поскольку теперь речь идет о *пространственном распределении* амплитуд прецессии в образце, для обозначения каждого типа колебаний необходимы, как правило, три индекса (n, m, r), которыми определяется, в частности, число и распределение узловых точек в образце. Распределение амплитуд прецессии $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ для одного из рассматриваемых типов колебаний, а именно типа (4, 3, 0) в сферическом образце, показано на фиг. 5.36. На фиг. 5.37 представлены кривые, характеризующие зависимость собственных частот различных типов прецессии от внутреннего магнитного поля H^i и намагниченности образца M_0. Можно показать, что все эти частоты лежат в полосе между γH^i и $\gamma (H^i + 2\pi M_0)$.

Экспериментально неоднородные магнитостатические типы прецессии впервые наблюдались Уайтом и Солтом [117]; в дальнейшем их исследовали Диллон [118] и Флетчер и др. [119]. Поскольку намагниченность и поле в образце связаны друг с другом уравнением (5.80), каждому неоднородному типу прецессии соответствует определенное неоднородное внутреннее поле $\mathbf{h}^i(\mathbf{r}, t)$. Поэтому неоднородные типы прецессии не могут быть возбуждены непосредственно однородным высокочастотным полем, которое имеет место в обычных устройствах для исследования ферромагнитного резонанса. Для возбуждения таких типов прецессии приложенное высокочастотное поле должно быть неоднородным в месте расположения образца. При этом будут возбуждаться типы прецессии, симметрия которых соответствует симметрии высокочастотного поля. Чтобы создать в образце неоднородное поле определенной геометрии, можно либо поместить образец в соответствующую точку резонатора, либо использовать образец, форма которого несколько отличается от эллипсоидальной [1]). На фиг. 5.38, *а* и *б*

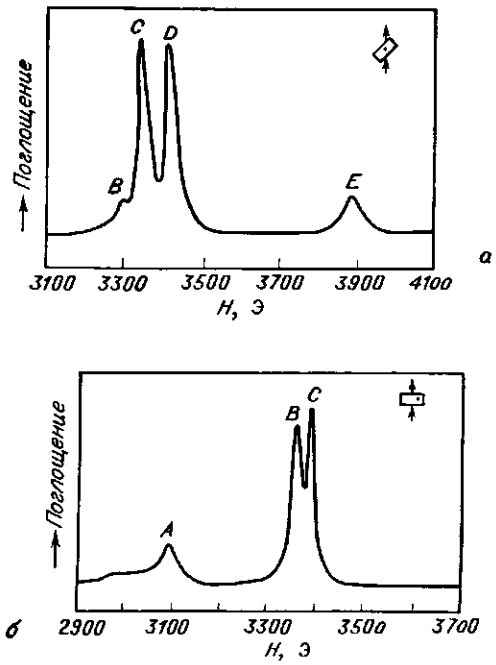
[1]) В последнем случае рассмотренные выше — уокеровские — типы прецессии (как и однородная прецессия) не являются уже собственными типами колебаний. Возбуждение в таком неэллипсоидальном образце неоднородных типов прецессии в однородном внешнем переменном поле следует трактовать либо (в терминах нормальных колебаний) как возбуждение сложных неоднородных типов колебаний данного образца, либо (в терминах связанных колебаний) как появление связи между различными уокеровскими типами колебаний, вследствие наличия которой неоднородные типы могут возбудиться однородным *внешним* полем. — *Прим. перев.*



Фиг. 5.36. Мгновенное распределение поперечных компонент намагниченности для типа прецессии (4, 3, 0) в сферическом образце в плоскостях, перпендикулярных внешнему постоянному полю H. (По Уокеру [114, 115].)



Фиг. 5.37. Зависимость разности $\omega_0 - \gamma H^i$ от $\gamma H^i = \omega_H$ для некоторых магнитостатических типов прецессии в сфере (обе величины в единицах $\omega_M = 4\pi\gamma M_0$). (По Уокеру [114, 115].)



Фиг. 5.38. Магнитостатические типы прецессии, наблюдавшиеся в сфере из MnZn-феррита. (По Уайту и Солту [117].)

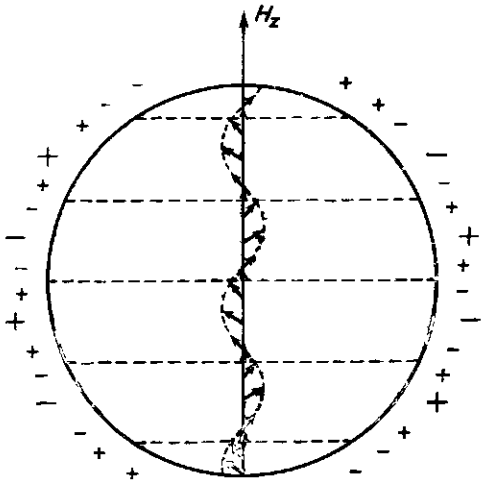
показаны экспериментальные спектры типов прецессии, полученные Уайтом и Солтом для сферического образца MnZn-феррита, который располагался в двух различных точках резонатора.

Плоские волны прецессии; спиновые волны

Каждый магнитостатический тип прецессии характеризуется определенным распределением узлов, т. е. таких точек, в которых амплитуда прецессии обращается в нуль. Эти точки заполняют некоторые поверхности, и их расстояние друг от друга имеет такой же смысл, как длина волны. Когда число таких узловых поверхностей увеличивается [1]) и расстояния между ними уменьшаются, типы прецессии все больше приближаются по своему характеру к стоячим плоским волнам. Когда их длины волн в указанном выше смысле достигают величины, меньшей приблизительно 1/10 размеров образца, плоские волны становятся хорошей аппроксимацией для собственных типов прецессии. В этом случае уже не нужно учитывать граничные условия на поверхности образца, так как влияние флуктуирующих магнитных «зарядов» на поверхности, образованных переменной намагниченностью, практически не будет сказываться.

[1]) Это имеет место при переходе к типам прецессии с бо́льшими индексами (m, n, r).

Это наглядно видно из фиг. 5.39, на которой показана плоская волна в сферическом образце и соответствующее ей распределение



Фиг. 5.39. Распределение переменных магнитных полюсов на поверхности сферического образца при возбуждении спиновой волны с достаточно большим k.

магнитных полюсов на поверхности. При достаточно малой длине волны полюсы с противоположными знаками располагаются так близко друг к другу, что их размагничивающее действие компенсируется уже на малых расстояниях от поверхности образца. Остается лишь внутреннее размагничивающее поле, которое можно найти из условия $\operatorname{div}(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}) = 0$.

Для плоской волны $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{M}_{\mathbf{k}}(t)\exp(j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ размагничивающее поле определяется следующим выражением:

$$\mathbf{H}_{d,\mathbf{k}} = -\frac{4\pi}{k^2}\,\mathbf{k}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{M}_{\mathbf{k}})\exp(j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \qquad (5.82)$$

Кроме этого поля и внешнего магнитного поля, на спиновые моменты действуют еще эффективное обменное поле, которое необходимо принимать во внимание в случае больших $|\mathbf{k}|$. Вклад в момент сил, действующий на спины, вносит неоднородный член

обменного поля $\mathbf{H}'_{\text{обм}}$, который определяется выражением (4.25) [1]) и отражает изменение обменного поля, обусловленное неколлинеарностью спинов. Для волны с волновым вектором $\mathbf{k}$ имеет место выражение [37]

$$\mathbf{H}'_{\text{обм},\,\mathbf{k}} = -C\nabla^2\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = -a^2\nu k^2\mathbf{M}_{\mathbf{k}}(t)\exp(j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \qquad (5.83)$$

Если теперь записать уравнение движения

$$\frac{\partial\mathbf{M}}{\partial t} = -\gamma\mathbf{M}\times(\mathbf{H}+\mathbf{H}_d+\mathbf{H}'_{\text{обм}}) \qquad (5.84)$$

и искать его решение в виде (5.78), то необходимо положить $\mathbf{H}_d = \sum_{\mathbf{k}}\mathbf{H}_{d,\,\mathbf{k}}$ и $\mathbf{H}'_{\text{обм}} = \sum_{\mathbf{k}}\mathbf{H}'_{\text{обм},\,\mathbf{k}}$. Если принять, что $\mathbf{M}_{\mathbf{k}}(t)$ зависит от времени по закону $\exp(j\omega t)$, то линеаризированное уравнение (5.84) распадается на систему пар уравнений для фурье-компонент $\mathbf{M}_{\pm\mathbf{k}}$, причем уравнения для $\mathbf{M}_{+\mathbf{k}}$ и $\mathbf{M}_{-\mathbf{k}}$ уже нельзя разделить. Однако эти уравнения допускают преобразование, которое переводит их в систему уравнений для независимых осцилляторов, соответствующих собственным волновым типам прецессии ферромагнитного образца. Эти волны представляют собой классический аналог спиновых волн (которые мы рассматривали в § 3.1) и полностью им эквивалентны. Их закон дисперсии, т. е. зависимость частоты $\omega_{\mathbf{k}}$ от волнового вектора $\mathbf{k}$, описывается выражением [12]

$$\omega_{\mathbf{k}} = \gamma\left[(H^i + H_{\text{обм}}a^2k^2)(H^i + H_{\text{обм}}a^2k^2 + 4\pi M\sin^2\Theta)\right]^{1/2}, \qquad (5.85)$$

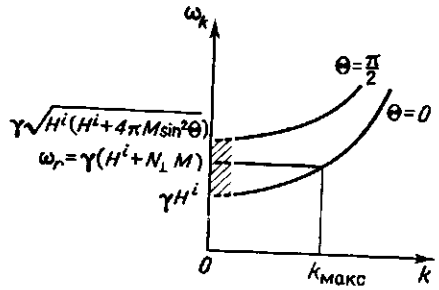
в котором $H^i = H_z - N_zM$ представляет собой статическое поле внутри образца [2]), $H_{\text{обм}} = \nu M$, а Θ есть угол, который вектор $\mathbf{k}$ образует с осью z, т. е. с направлением поля $\mathbf{H}^i$.

Спектр спиновых волн, который определяется выражением (5.85), показан на фиг. 5.40. Для очень больших k член $4\pi M\sin^2\Theta$, который отражает влияние магнитных дипольных сил на прецессию, становится мало существенным, и зависимость $\omega_{\mathbf{k}}$ от k приближается к параболической. Однако при уменьшении k роль этого члена возрастает по сравнению с $H_{\text{обм}}a^2k^2$. В результате в спектре появляется целая полоса частот, простирающаяся от $\omega_{\text{мин}}$ (при $\Theta = 0$) до $\omega_{\text{макс}}$ (при $\Theta = \pi/2$). При $k \to 0$ спиновые

[1]) Это выражение справедливо для кубического кристалла. В случае одноосного кристалла соответствующее выражение можно было бы получить из (4.4). Заметим, что при этом мы не принимаем во внимание наличия подрешеток. Для ферримагнетика такое обменное поле также можно рассматривать как эффективное поле, противодействующее нарушению коллинеарности спинов.

[2]) Мы предполагаем, что образец представляет собой эллипсоид, который намагничен вдоль оси z, совпадающей с одной из главных осей. Обычно принимают, что речь идет об эллипсоиде вращения и ось вращения совпадает с осью z.

волны, как отмечалось, перестают быть собственными типами прецессии, и эту часть спектра необходимо заменить спектром магнитостатических типов прецессии. Однородную прецессию можно рассматривать как спиновую волну с $\mathbf{k} = 0$, т. е. с бесконечно большой длиной волны. Однако ее частота, которая определяется обычной резонансной формулой Киттеля, лежит внутри экстраполированного к $k = 0$ спин-волнового спектра лишь в том случае,



Фиг. 5.40. Спектр спиновых волн в эллипсоиде вращения. (По Сулу [12].)

когда внутреннее поле H^i имеет достаточно большую величину. Используя (5.85) и резонансное условие для эллипсоида вращения

$$\omega_r = \gamma\left[H_z - (N_z - N_\perp)M\right],$$

нетрудно убедиться, что ω_r лежит внутри полосы ($\omega_{\text{мин}} \leqslant \omega_r \leqslant \omega_{\text{макс}}$), если выполняется условие

$$H_z \geqslant \frac{M}{N_z}(N_\perp^2 + N_z^2). \qquad (5.86)$$

В частности, для сферы [$N_z = N_\perp = (4/3)\pi$] условие (5.86) переходит в условие $H_z \geqslant (2/3)4\pi M$, которое можно записать в виде

$$\gamma H_z = \omega_r \geqslant \frac{2}{3}\omega_M. \qquad (5.87)$$

Если условие (5.86) или (5.87) не выполняется, то ω_r превышает $\omega_{\text{макс}}$, т. е. частота однородной прецессии лежит выше полосы частот спиновых волн [1]). Как видно из фиг. 5.40, всегда существует множество спиновых волн, собственные частоты которых равны ω_r (исключение составляет предельный случай $\omega_r = \omega_{\text{мин}}$, когда резонансная частота однородной прецессии совпадает с нижним краем спин-волновой полосы частот [2])). Спиновые волны, имеющие частоту ω_r, вырождены с однородной прецессией; последнее обстоя-

[1]) Условие $\omega_r \geqslant \omega_{\text{мин}}$ всегда выполняется.

[2]) Этот случай имеет место для бесконечно тонкой пластинки, намагниченной перпендикулярно ее поверхности, когда $N_z = 4\pi$, а $N_\perp = 0$.

тельство, как мы увидим, очень важно для понимания механизмов затухания и нелинейных эффектов при ферромагнитном резонансе. Вырождение имеет место и при $\omega_r > \omega_{\text{макс}}$, однако ясно, что число спиновых волн, для которых выполняется условие вырождения, $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_r$, а также соответствующая область значений волнового вектора $\mathbf{k}$ зависят в общем случае от положения частоты ω_r по отношению к полосе частот спиновых волн. Число вырожденных спиновых волн имеет наибольшую величину при $\omega_r = \omega_{\text{макс}}$; оно убывает при отклонении от этого условия в обе стороны и обращается в нуль при $\omega_r = \omega_{\text{мин}}$[1]). Заметим, что вырождение спиновых волн с однородной прецессией является следствием ограниченности образца; на это впервые указали Сул и Андерсон [120]. Для бесконечно протяженного ферромагнетика всегда выполнялось бы равенство $\omega_r = \omega_{\text{мин}}$, и вырождение не имело бы места.

Спиновые волны в линейной цепочке

Поскольку спиновые волны имеют существенное значение для понимания не только ферромагнитного резонанса, но и других явлений, связанных вообще с магнитным состоянием вещества, рассмотрим подробнее их возникновение и свойства на простейшей модели [121]. Представим себе линейную модель ферромагнетика, имеющую вид цепочки из $N+1$ спинов (фиг. 5.41). Если пренебречь дипольным взаимодействием между спинами и считать их классическими векторами, то уравнение движения магнитного момента i-го спина $\boldsymbol{\mu}_i$ имеет вид

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}_i}{dt} = -\gamma\boldsymbol{\mu}_i \times [\mathbf{H} + \nu(\boldsymbol{\mu}_{i+1} + \boldsymbol{\mu}_{i-1})], \tag{5.88}$$

где ν обозначает эффективную константу обменного взаимодействия двух соседних спинов ($\nu > 0$). Будем считать, что ось z, которой соответствует единичный вектор $\mathbf{k}_z$, параллельна внешнему магнитному полю, и запишем

$$\boldsymbol{\mu}_i = \mathbf{k}_z\mu_{iz} + \boldsymbol{\mu}_{i\perp}.$$

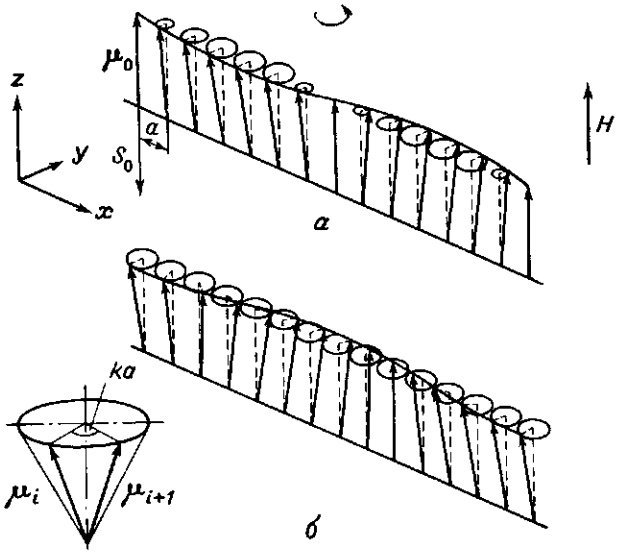
Если принять, что $|\boldsymbol{\mu}_{i\perp}| \ll \mu_{iz} \approx |\boldsymbol{\mu}_i|$, то можно упростить уравнение (5.88), введя циркулярные компоненты $\mu_{i\pm} = \mu_{ix} \pm j\mu_{iy}$. Граничные условия выберем, например, так, чтобы крайние спины были закреплены ($\boldsymbol{\mu}_1 = \boldsymbol{\mu}_{N+1} = \boldsymbol{\mu}_0$). Тогда можно

[1]) Поскольку спиновые волны, как мы в дальнейшем увидим, представляют собой квантовые состояния спиновой системы, их число имеет смысл плотности состояний с энергией $\hbar\omega_r$.

показать, что решение системы уравнений (5.88) для случая малых амплитуд будет иметь вид

$$\mu_{i\pm}(t) = \mu_\pm \sin kx_i \exp(j\omega t), \tag{5.89}$$

где величины $\mu_\pm$ представляют собой максимальные амплитуды циркулярных (соответственно с правым и левым вращением)



Фиг. 5.41. Стоячая (*а*) и бегущая (*б*) спиновые волны в линейной цепочке. В случае *а* соседние спины прецессируют в фазе друг с другом, в случае *б* разность фаз прецессии соседних спинов составляет $2\pi a/\lambda = ak$.

компонент магнитных моментов, а x_i — координата i-го спина. Величина k удовлетворяет следующему условию[1])

$$kNa = l\pi, \qquad l = 1,\ 2,\ \ldots\ N$$

(a — расстояние между соседними спинами в цепочке). Решение (5.89) описывает прецессию векторов $\boldsymbol{\mu}_i$ вокруг оси z с амплитудой, изменяющейся вдоль цепочки по закону $\sin kx$, т.е. представляет стоячую волну с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$ (фиг. 5.41, *а*). Из условия, что (5.89) действительно является решением уравнений (5.88), следует выражение для собственных частот

$$\omega_k = \gamma\{H + 2\nu\mu(1 - \cos ka)\} = \gamma\left[H + 4\nu\mu\sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right], \tag{5.90}$$

[1]) При таких граничных условиях однородная прецессия ($k = 0$) не является собственным типом колебаний. Однако она будет являться таковой, если предположить, что спины на обоих концах цепочки свободны.

где μ — величина векторов μ_i. При $H \to 0$ и $ka \ll 1$ оно переходит в квадратичное соотношение

$$\omega_k \approx \gamma\nu\mu a^2 k^2. \tag{5.91}$$

Всего имеется N дискретных значений ω_k ($k = l\pi/Na$, $l = 1, 2, \ldots, N$), которые образуют спектр собственных частот рассматриваемой линейной цепочки. Если число спинов в цепочке возрастает, то частоты сближаются и при $N \to \infty$ образуют континуум. Однако наивысшая частота, соответствующая $k = \pi/a$, остается при этом неизменной и равной $4\gamma\nu\mu$. Общее решение представляет собой суперпозицию решений (5.89) с различными k.

Стоячую волну (5.89) можно представить как суперпозицию двух бегущих волн с волновыми числами $k = \pm k_N$, распространяющихся в противоположных направлениях. Амплитуды прецессии для этих бегущих волн, в отличие от стоячей волны, постоянны вдоль всей цепочки, и волновой характер прецессии проявляется лишь в сдвигах фаз между соседними спиновыми моментами (фиг. 5.41, *б*). Решение уравнений движения в виде бегущих волн можно получить с помощью «циклического» граничного условия $\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_{N+i}$. Однородную прецессию можно считать частным случаем бегущей волны с $\lambda = \infty$ ($k = 0$).

Такие бегущие волны представляют собой классический аналог спиновых волн [121], которые были кратко рассмотрены в § 3.1. В основном состоянии (т. е. при абсолютном нуле) полный спин практически направлен по оси z, а его величина определяется выражением (1.52). Поэтому в классическом приближении (см. т. 1, стр. 72) отдельные спины $\mathbf{S}_i$ можно рассматривать как обычные векторы с длиной $S\hbar$, параллельные полному спину $\mathscr{S}$. Именно такое допущение было сделано при записи уравнения (5.88). При переходе спиновой системы в какое-либо возбужденное состояние компонента полного спина в направлении оси z уменьшается на величину, являющуюся целым кратным $\hbar$; для этого необходимо, чтобы по крайней мере некоторые из отдельных векторов $\mathbf{S}_i$ отклонились от своего первоначального направления. Однако вследствие эквивалентности спинов в цепочке спиновые отклонения не локализованы: их можно с одинаковой вероятностью приписать любому спину $\mathbf{S}_i$, так что средние значения z-компонент всех спинов равны друг другу и составляют

$$\langle S_{iz}\rangle = -\left(S - \frac{n}{N}\right)\hbar. \tag{5.92}$$

Здесь величина n представляет собой изменение $\mathscr{S}_z$, выраженное в единицах $\hbar$, т. е. число спиновых отклонений. В классической модели мы считаем $\langle S_{iz}\rangle \equiv S_z$, т.е. предполагаем, что все спины в возбужденном состоянии образуют с осью z одинаковые углы и прецессируют вокруг этой оси при любом отличном от нуля

поле $H \equiv H_z$. Таким образом, величина угла прецессии зависит от S, N и n. Собственные типы прецессии, суперпозицией которых является любое возбужденное состояние с n спиновыми отклонениями, можно получить как допустимые состояния с $n = 1$. Эти состояния соответствуют волнам, показанным на фиг. 5.41, *б*, и их можно интерпретировать как элементарные коллективные возбуждения спиновой системы, т. е. спиновые волны. При возбуждении одной спиновой волны величина $\mathscr{S}_z$ изменяется на $\hbar$, так что для изменения $\mathscr{S}_z$ на $n\hbar$ необходимо возбудить n спиновых волн. Таким образом, число существующих спиновых волн (наряду с величинами S и N) определяет амплитуду прецессии, в то время как величина k задает сдвиг фаз между прецессионными колебаниями соседних спинов (см. фиг. 5.41, *б*).

Для возбуждения спиновой волны необходим квант энергии ε_k. Если, в частности, $k = 0$, то прецессия однородна, и $\varepsilon_k = \varepsilon_0$ представляет собой ларморовский квант $\hbar\omega_0 = \hbar\gamma H$. При $k \neq 0$ возбуждение спиновой волны связано с возрастанием обменной энергии системы. Величину ε_k можно найти, умножая на $\hbar$ угловую частоту ω_k, которая определяется выражениями (5.90) или (5.91) [1]). Если вместо обменной константы ν использовать обменный интеграл J, связанный с ней соотношением

$$\nu = \frac{2J}{g^2\mu_B^2} = \frac{2J}{\gamma^2\hbar^2},$$

и учесть, что $\mu = \gamma\hbar S$, то мы придем к более употребительному выражению для ε_k:

$$\varepsilon_k = \hbar\omega_k \approx 2JSa^2k^2. \tag{5.93}$$

В действительности при однородной прецессии отдельные спины не в точности параллельны. Согласно квантовой механике z-компоненты спинов S_{iz} в отличие от квадратов спинов $\mathbf{S}_i^2$ не могут быть измерены (т. е. не могут иметь определенных значений) одновременно с $\mathscr{S}^2$ и $\mathscr{S}_z$. Аналогично векторной модели атома, можно на этом основании считать, что векторы $\mathbf{S}_i$ (и в основном состоянии) прецессируют вокруг направления полного спина $\mathscr{S} \approx \langle\mathscr{S}\rangle$. При этом их фазы коррелированы таким образом, что $|\Sigma\mathbf{S}_i| = |\mathscr{S}| \approx \mathscr{S}_z$. Отсюда в самом общем случае следует, что отдельные спины не параллельны ни вектору $\langle\mathscr{S}\rangle$, ни друг другу. Это приводит в свою очередь к появлению флуктуирующих поперечных компонент спинов. Они вызывают так называемые нулевые колебания спинов, которые, так же как и нулевые колебания решетки, представляют собой чисто квантовый эффект.

---

[1]) Этот спектр энергий спиновых волн не вырожден, так как мы не учли эффектов размагничивания на концах цепочки, т. е. получили решение для неограниченной среды.

Если число возбужденных спиновых волн не очень велико, мы можем рассматривать их как независимые друг от друга. Полная энергия спиновой системы (цепочки) равна тогда сумме энергий (5.93) отдельных спиновых волн:

$$E_{\text{сп}} = \sum_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2}\right) \omega_{\mathbf{k}} \hbar \approx \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}} \hbar. \qquad (5.94)$$

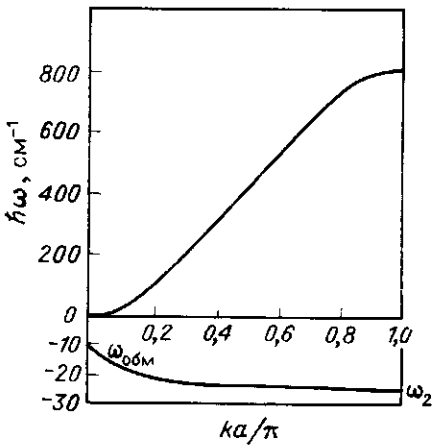
Здесь $n_{\mathbf{k}}$ обозначает число возбужденных спиновых волн с волновым вектором $\mathbf{k}$, а $^1/_2\ \omega_{\mathbf{k}}\hbar$ представляет собой энергию нулевых колебаний. Выражение (5.94) справедливо и для неограниченного трехмерного кристалла; вектор $\mathbf{k}$ при этом определяет направление распространения в трехмерном пространстве. Из вида выражения (5.94) следует, что оно представляет собой сумму энергий независимых осцилляторов бозе-типа. На этом основании можно считать, что спиновым волнам соответствуют квазичастицы — *магноны*, подобно тому как квазичастицы — фононы соответствуют колебаниям решетки. При решении некоторых задач такое описание элементарных возбуждений спиновой системы с помощью представления о квазичастицах оказывается более удобным, чем волновое описание.

Рассмотренную простую модель возникновения спиновых волн в линейной цепочке можно непосредственно применить к исследованию так называемого «спин-волнового резонанса» в тонких ферромагнитных пленках. Как показал Валента [122], монокристаллическую пленку можно рассматривать как систему плоских подрешеток неелевского типа, намагниченности которых $\mathbf{M}_1, \ldots, \mathbf{M}_n$ связаны друг с другом вейссовским молекулярным полем с константой ν. При этом мы имеем полную аналогию с рассмотренной выше цепочкой; достаточно лишь отождествить намагниченности плоскостей $\mathbf{M}_i$ с магнитными моментами $\boldsymbol{\mu}_i$. Спин-волновой резонанс сводится тогда к возбуждению в такой «цепочке» стоячих спиновых волн с волновым вектором, перпендикулярным поверхности пленки. Как показал Киттель [123, 124], эти волны можно возбудить однородным высокочастотным полем. Применению теории Валенты к спин-волновому резонансу посвящены работы [125—127]. Спин-волновой резонанс изучался до сих пор главным образом в металлических пленках [1]) и использовался для определения эффективной константы обменного взаимодействия [128, 129].

В антиферромагнитных и ферримагнитных кристаллах также существуют элементарные коллективные возбуждения, которые носят характер спиновых волн [130—133]. Однако для них обычно не удается использовать такую простую и наглядную модель, как в случае ферромагнетика. Точное решение задачи об определении спектра спиновых волн для конкретных ферримагнитных структур весьма трудоемко (см., например, [133]) вследствие сложности таких структур и возникающих из-за этого математических трудностей. Некоторые результаты все же были получены, а именно, для шпинелей [134, 135], а также для феррита-граната иттрия [136]. Однако в подавляющем большинстве работ, посвященных спин-волновой теории резонансных явлений в ферримагнетиках, наличие подрешеток не учитывается и используется выражение (5.85) для спектра спиновых волн.

[1]) Спин-волновой резонанс в ферритовых пленках исследовался в работах [225*—227*].— *Прим. перев.*

Простое приближение, которое можно рассматривать как прямое обобщение исследованной выше одномерной модели, было применено Тинхэмом [109] для редкоземельных гранатов. Он рассматривал как основную цепочку подрешетку ионов Fe^{3+}, связанных эффективным ферромагнитным взаимодействием (в действительности имеются две подрешетки ионов Fe^{3+}, антиферромагнитно связанные друг с другом). Кроме того, рассматривалась вторая цепочка, образованная редкоземельными ионами R^{3+}. Эффективную константу обменного взаимодействия между двумя цепочками мы обозначим ν, а слабым обменным взаимодействием между ионами R^{3+} пренебрежем. Полученный таким образом спектр для случая $H = 0$ показан на фиг. 5.42. Он имеет две ветви, начинающиеся при значении $k = 0$, которому соответствуют резонансные частоты ω_r и $\omega_{\text{обм}}$ двух типов однородной прецессии [1]) (см. § 5.3). При $k = \pi/a$ эти ветви соответствуют колебаниям магнитного момента в каждой из подрешеток в отдельности. В частности, обменная ветвь соответствует прецессии моментов подрешетки ионов R^{3+}, и частота ω_2 определяется расщеплением нижнего уровня энергетического спектра ионов R^{3+} в обменном поле ионов Fe^{3+} [см. § 5.3, выражение (5.76)].



Фиг. 5.42. Спектр спиновых волн ферримагнитных редкоземельных гранатов согласно приближенной двухподрешеточной модели при $H = 0$. (По Тинхэму [109].)

В общем случае число ветвей в спектре спиновых волн равно числу магнитных ионов в элементарной ячейке. Например,

[1]) Эти ветви аналогичны «акустической» и «оптической» ветвям колебаний решетки.

в $Y_3Fe_5O_{12}$ число ветвей, т.е. независимых типов колебаний, достигает 40 [136]. Заметим, что в задачах магнитного резонанса в ферримагнетиках наибольшую роль играет «акустическая» ветвь, которую при определенных условиях можно отождествлять со спиновыми волнами в ферромагнетике [133].

§ 5.5. РЕЛАКСАЦИЯ И ШИРИНА РЕЗОНАНСНОЙ КРИВОЙ

Когда в предыдущих разделах мы касались затухания прецессии, то рассматривали его чисто феноменологически, как некий процесс, вызывающий приближение вектора намагниченности к его равновесному направлению. Такой процесс мы характеризовали параметром диссипации (постоянной затухания) α или временем релаксации τ; при математическом описании прецессии ему соответствовал член вида (5.6а) или (5.6б) в правой части уравнения движения вектора намагниченности. Включение диссипативного члена в уравнение движения (для малых амплитуд прецессии обе формы эквивалентны) приводит к некоторому изменению выражений для компонент тензора восприимчивости [см. (5.12)] и, в частности, приводит к конечной ширине резонансной кривой ΔH, которая связана с параметром α соотношением (5.33). Используя это соотношение, можно, исходя из экспериментально найденной величины ΔH, определить параметр диссипации α или время релаксации τ.

В этом параграфе мы займемся выяснением физических причин затухания. Процессы, которые к нему приводят, весьма сложны, и их анализ требует более глубокого знания квантовой теории, чем это необходимо для чтения остальных частей этой книги. Поэтому нам придется ограничиться качественным разъяснением основных аспектов проблемы. Такое ограничение представляется оправданным еще и потому, что до сих пор окончательно не изучены ни детали механизмов некоторых процессов релаксации, ни величина их относительного вклада в затухание. Тем, кто захочет глубже познакомиться с проблемами ферромагнитной релаксации, мы рекомендуем обратиться к ряду очень хороших обзорных работ [17, 137—139] [1]) или непосредственно к оригинальным работам, ссылки на которые приведены в указанных обзорах.

Ферромагнитная релаксация и ее физический смысл

Как видно из табл. 5.6, в которой приведены характерные значения ширины резонансной кривой ΔH для различных ферримагнитных окислов, экспериментальные данные для ΔH разли-

[1]) См. также [228* — 230*]. — *Прим. перев.*

Таблица 5.6

Состав	T, К	λ, см	ΔH, Э (в направлении [111])	Литература	Примечание
$Y_3Fe_5O_{12}$	300	3,2	0,3—10	[140—142]	В зависимости от степени полировки поверхности
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	134 300	6 6	0,88 1,68	[143]	Упорядоченное состояние (см. т. 1, стр. 185)
$Mn_{0,9}Mg_{0,44}Fe_{1,775}O_4$	300	3,2	16 *)	[144]	*) В направлении [100]
$MnFe_2O_4$	20 210 300	1,25 1,25 1,25	20 80 80	[145]	
$Mn_{0,45}Zn_{0,55}Fe_2O_4$	290	1,25	35	[146]	
$CuFe_2O_4$	77 300	1,25 1,25	120 60	[84]	
$NiFe_2O_4$	290	1,25	35	[82]	
$Ni_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	4,2 85 290	1,25 1,25 1,25	30 55 50	[83]	
$Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	4,2 85 290	1,25 1,25 1,25	40 120 140	[83]	
Fe_3O_4	290	1,25	4300 *)	[148]	*) В направлении [100]
$Gd_3Fe_5O_{12}$	77 195	3 3	170 206	[71] [149]	
$Sm_3Fe_5O_{12}$	195 298	3 3	5000 2400	[149]	
$Er_3Fe_5O_{12}$	195 298	3 3	4400 1180	[149]	
$Yb_3Fe_5O_{12}$	77 195 298	3 3 3	5000 1404 304	[128]	

чаются на четыре порядка — от $\sim 0{,}1$ Э для очень чистых и совершенных монокристаллов феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ до величин порядка 10^3 Э для магнетита и некоторых редкоземельных гранатов. Если принять, что $\gamma \sim 10^7$ $c^{-1}\cdot Э^{-1}$ (для спина электрона $\gamma = 1{,}76\cdot 10^7$ $c^{-1}\cdot Э^{-1}$ и $\omega \sim 10^{11}$ c^{-1}), то приведенным значениям ΔH, согласно (5.33), соответствуют величины параметра диссипации α, лежащие в пределах от 10^{-5} до 10^{-1}, т.е. времена релаксации от 10^{-6} до 10^{-10} с. Такой широкий диапазон значений времен релаксации показывает, что вряд ли имеется универсальный механизм релаксации для всех ферримагнетиков; скорее существует значительное число различных механизмов, возникновение и вклады которых в релаксацию определяются свойствами данного материала (его химическим составом, кристаллической и магнитной структурой и пр.).

На основании данных, приведенных в табл. 5.6, все ферримагнитные окислы в соответствии с значением ΔH можно разделить на три группы. В первую группу входят гранаты редких земель, а из других ферритов — те, которые содержат ионы Fe^{2+}; для них значения ширины резонансной кривой лежат в пределах от сотен до тысяч эрстед. Вторая группа, к которой принадлежат прежде всего ферриты со структурой шпинели, не содержащие (или содержащие в очень малых количествах) ионы Fe^{2+}, характеризуется значениями ΔH порядка $10—10^2$ Э. Наконец, к третьей группе следует отнести ферриты с шириной линии порядка 1 Э или меньше. В настоящее время известны два вещества, удовлетворяющие этому требованию: феррит-гранат иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$, у которого $\Delta H < 1$ Э, и упорядоченный литиевый феррит $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, у которого значение ΔH составляет ~ 1 Э[1]). Гранат $Y_3Fe_5O_{12}$, благодаря исключительно узкой резонансной линии, оказался особенно удобным для исследования механизмов релаксации. Мы увидим, что такое деление имеет и некоторый физический смысл, поскольку в разных группах преобладающий вклад в ширину резонансных кривых вносят различные механизмы. Однако, прежде чем перейти к обсуждению этих механизмов, попытаемся понять сущность процессов релаксации с общей точки зрения.

Для понимания процессов ферромагнитной релаксации важное значение имеют рассмотренные в предыдущем разделе спиновые волны или соответствующие им квазичастицы — магноны. Они представляют собой коллективные возбуждения магнитной системы.

---

[1]) Значения $\Delta H \sim 1$ Э наблюдаются и у литиевого феррита в неупорядоченном состоянии [231*]. Значения ΔH порядка 1—2 Э получены также для совершенных монокристаллов некоторых других ферритов со структурой шпинели, в частности магниевого [232*] и никелевого [233*] ферритов. — *Прим. перев.*

Возбуждение каждой спиновой волны связано с поглощением кванта энергии. Таким образом, полная энергия магнитной системы квантована; она однозначно определена, если известно полное число возбужденных спиновых волн и их распределение в **k**-пространстве. При этом одновременно определяется и состояние магнитной системы, поскольку число и распределение спиновых волн дает величину магнитного момента $|\mathbf{M}|$ и его z-компоненту M_z. А именно, при возбуждении одной спиновой волны с произвольным **k** величина z-компоненты полного спинового момента $\mathcal{J}_z$ уменьшается на $\hbar$ и, следовательно, M_z уменьшается на $\gamma\hbar$. Таким образом, имеем

$$M_z = M_0 - n\gamma\hbar, \tag{5.95}$$

где n есть число возбужденных спиновых волн, а M_0 — магнитный момент насыщения. В отличие от M_z величина $|\mathbf{M}|$ зависит только от числа спиновых волн с $\mathbf{k} \neq 0$; спиновые волны с $\mathbf{k} = 0$, соответствующие однородной прецессии, при которой все спины прецессируют с одинаковыми амплитудами и фазами, не влияют на величину $\mathcal{J}^2$ и, следовательно, на $|\mathbf{M}|$. Если обозначить число спиновых волн с $\mathbf{k} \neq 0$ через n', то

$$|\mathbf{M}| = M_0 - n'\gamma\hbar. \tag{5.96}$$

Магнитная система[1]), состоящая из магнитных моментов (в основном спиновых) атомов или ионов ферро- или ферримагнетика, не является, однако, изолированной. Она связана с кристаллической решеткой теми же взаимодействиями, которые ответственны за магнитную кристаллографическую анизотропию и магнитострикцию. Наличие таких взаимодействий приводит к возникновению обмена энергией между магнитной системой и решеткой, так что решетка с термодинамической точки зрения становится тепловым резервуаром для магнитной системы. Если поддерживать определенную температуру этого резервуара, то через некоторое время установится равновесие, которое определяется равенством скоростей переноса энергии в обоих направлениях или же — если приписать магнитной системе собственную «спиновую температу-

---

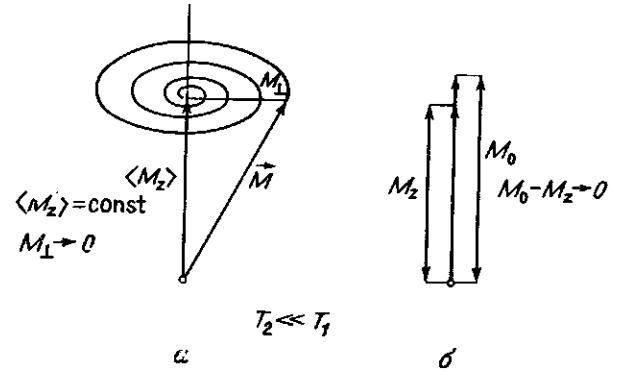
[1]) Понятие «магнитной системы», при котором мы абстрагируемся от всех свойств кристалла, не связанных с магнитным состоянием, уже было использовано нами ранее. Это понятие настолько очевидно, что не требует дальнейшего разъяснения. Обычно принимают, что кристалл состоит из двух систем, взаимодействующих друг с другом: «магнитной системы» и «решетки», на каждую из которых приходится определенная часть полной энергии кристалла.

ру» [1]) — равенством температур обеих систем. Такому равновесию соответствует некоторое равновесное распределение спиновых волн (магнонов), которым в свою очередь определяются полная энергия, величина магнитного момента и его z-компонента.

Предположим теперь, что мы нарушили это равновесие, например, путем мгновенного изменения ориентации магнитного поля $\mathbf{H}$ (фиг. 5.1). Как мы видели в § 5.1, такое изменение приведет к возникновению прецессии намагниченности вокруг нового равновесного ее направления и поэтому связано с увеличением числа магнонов с $\mathbf{k} = 0$. Под ферромагнитной релаксацией мы понимаем совокупность элементарных процессов, посредством которых вновь устанавливается равновесие магнитной системы. При этом речь идет собственно о двух равновесиях, а именно о равновесии внутри магнитной системы и о равновесии ее с решеткой. В первом случае магноны с $\mathbf{k} = 0$, возникшие при мгновенном изменении магнитного поля, превращаются в магноны с $\mathbf{k} \neq 0$, пока не будет достигнуто равновесное распределение магнонов. Такой тип релаксации (при котором энергия передается от однородной прецессии спиновым волнам) носит название *спин-спиновой релаксации*. Второй тип релаксации — *спин-решеточная релаксация* — приводит к выравниванию температур магнитной системы и решетки; она связана, таким образом, с передачей избыточной энергии магнитной системы в решетку. Может иметь место спин-решеточная релаксация как однородной прецессии ($\mathbf{k} = 0$), так и магнонов с $\mathbf{k} \neq 0$. Если теплоемкость решетки считать бесконечно большой, то конечное состояние, которое устанавливается после выравнивания температур обеих систем, совпадает с начальным состоянием. Это означает, что полное число магнонов и их распределение в конечном состоянии будут такими же, как и до возбуждения прецессии, и величины $|\mathbf{M}|$ и M_z в соответствии с (5.95) и (5.96) примут первоначальные значения.

Элементарные процессы, посредством которых осуществляются оба типа релаксации, могут иметь различную природу. Важнейшие из них будут рассмотрены в дальнейшем в связи с выяснением механизмов релаксации в трех упомянутых выше группах ферримагнитных окислов. Бо́льшую часть таких процессов можно трактовать либо как столкновение магнонов друг с другом или другими квазичастицами, прежде всего — с фононами, представляющими собой кванты колебаний решетки [1]), либо как процессы рассеяния магнонов (спиновых волн) на неоднородностях [138, 139]. Для интересующей нас релаксации магнитного момента имеет существенное значение, изменяется ли при таких элементарных процессах полное число магнонов. Как видно из выражений (5.95) и (5.96), простое превращение спиновой волны с $\mathbf{k} = 0$ в спиновую волну с $\mathbf{k} \neq 0$ без изменения полного числа магнонов недостаточно

[1]) Если рассматривать изолированную магнитную систему, находящуюся в равновесии, то каждой температуре соответствует определенное статистическое распределение магнонов, которое определяется числами $n_{\mathbf{k}}$ магнонов с волновыми векторами $\mathbf{k}$. Наоборот, каждое такое равновесное распределение определяет температуру системы. Введенная таким образом температура магнитной системы, как мы увидим, не может быть, вообще говоря, отождествлена с температурой решетки.



Фиг. 5.43. Поперечная и продольная релаксация в предположении, что время продольной релаксации T_1 много больше времени поперечной релаксации T_2.

Сначала происходит релаксация поперечной компоненты $M_\perp \to 0$ (*а*) и лишь затем z-компонента намагниченности релаксирует к ее максимальному значению M_0 (*б*).

для релаксации z-компоненты магнитного момента, для которой необходимо, чтобы полное число магнонов уменьшилось до первоначального равновесного значения. На величину магнитного момента $|\mathbf{M}|$ и, следовательно, его поперечной компоненты

$$M_\perp = (|\mathbf{M}|^2 - M_z^2)^{1/2}, \tag{5.97}$$

наоборот, влияют и такие процессы, при которых сохраняется полное число магнонов. Поскольку различным процессам соответствуют, вообще говоря, различные времена релаксации, компоненты M_z и $M_\perp$ релаксируют с разными скоростями, как это схематически показано на фиг. 5.43. Указанное обстоятельство можно учесть в макроскопическом уравнении движения при помощи дис-

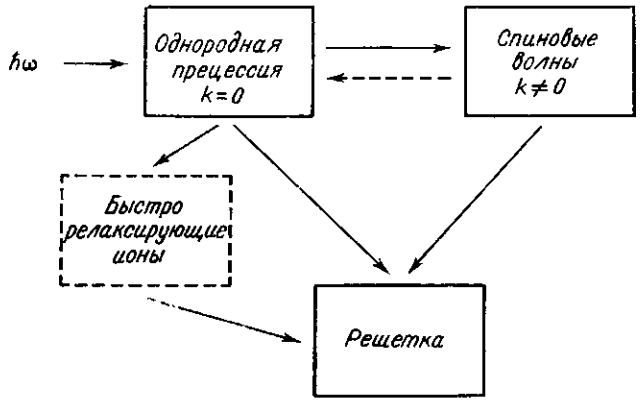
[1]) Колебания атомов решетки можно описывать с помощью простых гармонических колебаний или, вернее, волн с определенными волновыми векторами. Энергия этих волн квантуется, и к ним, так же как и к спиновым волнам или электронным волнам в кристалле, применим формализм квазичастиц.

сипативного члена блоховского типа (5.6б) с двумя различными временами релаксации — одним для M_z и другим для $M_\perp$, т. е. для M_x и M_y.

Прежде чем приступить к обсуждению механизмов релаксации, рассмотрим, как изменится характер ферромагнитной релаксации, если от свободной затухающей прецессии перейти к прецессии, непрерывно возбуждаемой высокочастотным полем, как это имеет место в обычных резонансных экспериментах. В этом случае мы имеем стационарное состояние, при котором кванты высокочастотного поля $\hbar\omega$ возбуждают магноны однородной прецессии ($\mathbf{k} = 0$); одновременно энергия магнонов передается посредством различных процессов релаксации другим спиновым волнам и решетке. Поскольку имеет место стационарное состояние, в образце сохраняется постоянное число магнонов с $\mathbf{k} = 0$ (т. е. постоянный угол прецессии), а потери их восполняются высокочастотным полем. В обычных экспериментальных установках (см. § 5.2, стр. 159) при малых углах прецессии измеряется поглощенная в образце мощность высокочастотного поля или же поперечная компонента намагниченности $M_\perp$. Полученная в результате таких измерений ширина резонансной линии характеризует поперечную релаксацию, т. е. релаксацию поперечной компоненты $M_\perp$. В принципе можно одновременно измерить изменение магнитной индукции в направлении постоянного магнитного поля и определить таким образом время продольной релаксации. Однако практически такие измерения осуществимы только при достаточно большой мощности (при больших углах прецессии), т. е. в нелинейной области [1]), о чем более подробно мы будем говорить в § 5.6 (см. [150]).

Участие спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в резонансном поглощении энергии в ферромагнитном образце показано схематически на фиг. 5.44. Если процессы релаксации следуют один за другим, то ширина линии определяется в основном самым медленным процессом; если же процессы релаксации протекают одновременно, то определяющим является самый быстрый процесс.

Как видно из фиг. 5.44, энергия однородной прецессии поглощается частично вследствие прямой спин-решеточной релаксации, а частично — косвенно, путем спин-спиновой релаксации через магноны с $\mathbf{k} \neq 0$. Прямая релаксация обычно играет роль в тех случаях, когда имеются ионы, которые благодаря своим специфическим свойствам ускоряют этот процесс; времена релаксации становятся при этом, как правило, малыми, т. е. величины ΔH — большими. Такой вид релаксации характерен, например, для гранатов, содержащих редкоземельные ионы. При косвенной релаксации, когда энергия однородной прецессии передается сначала спиновым волнам с $\mathbf{k} \neq 0$ и лишь от них в результате подчас сложных взаимодействий переходит в решетку, самым медленным и поэтому определяющим ширину линии процессом является обычно первый этап релаксации, а именно переход $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$. При этом главную роль играют два механизма: во-первых, так



Фиг. 5.44. Схема процессов релаксации при ферромагнитном резонансе.

называемое двухмагнонное рассеяние на неоднородностях, а во-вторых, особенно в однородных, совершенных образцах (например, в $Y_3Fe_5O_{12}$) — многомагнонные процессы. Рассмотрим теперь кратко упомянутые три типа механизмов релаксации, в основном ответственных за большое различие значений ΔH разных ферримагнитных окислов (см. табл. 5.6). Подробный обзор и обсуждение механизмов релаксации можно найти в работах [17, 58, 230 *].

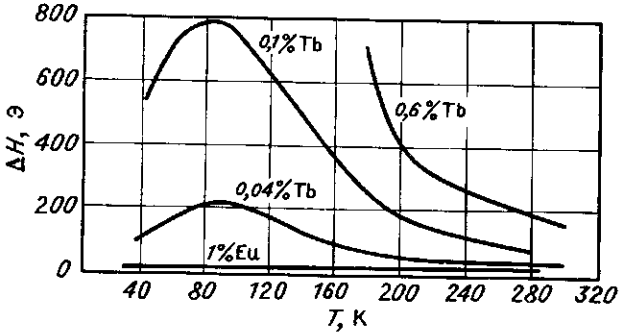
Быстро релаксирующие ионы

Для ионов, орбитальный момент которых не полностью заморожен в кристаллическом поле, можно ожидать сильного взаимодействия спинов с колебаниями решетки (фононами) и быстрой спин-решеточной релаксации. Поэтому мы говорим о быстро релаксирующих ионах; к ним принадлежат редкоземельные ионы, за исключением $4f^7$-ионов (Gd^{3+}, Eu^{2+}) с $L = 0$, а из числа $3d^n$-ионов — ионы Fe^{2+}, Co^{2+} (в октаэдрическом окружении) и некоторые другие. Изучение парамагнитной релаксации в различных солях, содержащих эти ионы, подтверждает предположение о малых временах релаксации. Если такие ионы находятся в ферримагнитном кристалле и связаны обменным взаимодействием со

---

[1]) Следует заметить, что любое изменение постоянной намагниченности M_z под воздействием высокочастотного поля является нелинейным эффектом. — *Прим. перев.*

пинами других магнитных ионов, то благодаря им энергия однородной прецессии передается решетке, что приводит к расширению резонансных линий. В этом смысле быстро релаксирующие ионы служат своего рода мостом между спиновой системой и решеткой. Эксперименты показали, что уже очень малые добавки редкоземельных элементов к ферриту-гранату иттрия приводят к существенному расширению резонансной кривой (фиг. 5.45). Таким



Фиг. 5.45. Температурная зависимость величины ΔH для феррита-граната иттрия с малыми добавками редкоземельных элементов. (По Диллону и Нильсену [78].)

образом было подтверждено, что редкоземельные ионы действительно играют решающую роль в релаксации в этом случае. Для такого механизма релаксации характерно наличие максимума температурной зависимости ΔH, положение которого существенно зависит от конкретного механизма релаксации (см. фиг. 5.45—5.47).

«Быстрая» и «медленная» релаксации. Для объяснения механизмов, с помощью которых ионы осуществляют передачу энергии прецессионных типов колебаний в решетку, были предложены две различные теории; их стали называть, может быть, не очень удачно, теориями «быстрой» и «медленной» релаксации. Первая теория основывается на работе Де Женна, Киттеля и Портиса [92], которую мы уже упоминали выше. Основная идея теории заключается в следующем. Время релаксации подрешетки ионов Fe^{3+} очень велико, на что указывает, например, малая ширина резонансной линии $Y_3Fe_5O_{12}$. Следовательно, его можно не учитывать, так как время релаксации редкоземельных ионов, согласно предположению, мало. Быстро релаксирующие редкоземельные ионы, с одной стороны, связаны обменным взаимодействием с прецессирующими спинами подрешетки Fe^{3+}, с другой стороны, они связаны сильным взаимодействием с решеткой. Энергия однородной прецессии передается решетке посредством этих двух взаимодействий, так что процесс релаксации представляет собой два следующих

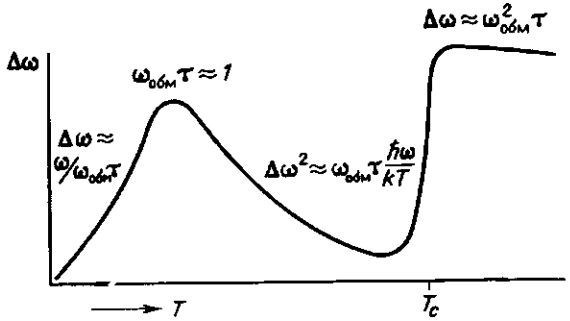
друг за другом процесса. Скорость передачи энергии зависит в этом случае от обменной частоты $\omega_{обм}$, которая определяется соотношением (5.56), и от времени релаксации редкоземельных ионов τ_B.

Для расчета ΔH можно использовать феноменологические уравнения движения намагниченностей двух подрешеток, но в отличие от случая, который рассматривался на стр. 202, следует принять $\tau_B \neq 0$. В двух предельных случаях получаем [92]

$$\frac{\Delta H}{H} \approx (\omega_{обм}\tau_B)^{-1}\frac{\gamma_A M_B}{\gamma_B M_A} \approx \frac{N_R}{N_{Fe}}(\omega_{обм}\tau_B)^{-1}, \quad \omega_{обм}\tau_B \gg 1, \tag{5.98}$$

$$\frac{\Delta H}{H} \approx \gamma_A \nu M_B \tau_B \approx \frac{N_R}{N_{Fe}}\omega_{обм}^2\tau_B, \quad \omega_{обм}\tau_B \ll 1. \tag{5.99}$$

Здесь N_R и N_{Fe} — концентрации соответственно редкоземельных ионов и ионов Fe^{3+}. В последнем выражении принято, что намагниченность подрешетки редкоземельных ионов (подрешетки B),



Фиг. 5.46. Зависимость величины $\Delta\omega = \gamma\Delta H$ от температуры согласно теории быстрой релаксации (схематически). (По Киттелю [90—92].)

имеющая малую величину в области высоких температур (где справедливо это выражение), определяется законом Кюри $M_B \approx \approx N_R\mu_B^2\nu M_A/kT$; было учтено также, что $\omega_{обм} \approx \nu\gamma_A M_A$. Для промежуточных значений $\omega_{обм}\tau_B \approx 1$ теория предсказывает максимум температурной зависимости ΔH, как это видно из фиг. 5.46. Вблизи точки Кюри можно ожидать сильного роста ΔH, который обусловлен «разрушением» спонтанной намагниченности подрешетки Fe^{3+} (подрешетки A).

С микроскопической точки зрения передача энергии от спиновой системы ионов Fe^{3+} редкоземельным ионам означает возбуждение этих ионов квантами $\hbar\omega_r$. Возбуждение может быть коллективным, что молчаливо предполагалось при феноменологическом решении задачи, но может также затрагивать лишь отдельные ионы. Поскольку расстояние между уровнями, между которыми осуществляются переходы при таком возбуждении, много больше чем $\hbar\omega_r$ ($\omega_{обм} \gg \omega_r$), возбуждение может происходить только тогда,

когда уровни сильно «размазаны» вследствие быстрой спин-решеточной релаксации, т. е. когда $\omega_{обм}\tau \leqslant 1$. Поэтому можно ожидать, что рассматриваемая теория должна быть справедлива только в области достаточно высоких температур. Однако возбуждение ионов резонансными квантами облегчается при наличии «пересечений» их энергетических уровней, которые могут происходить при некоторых ориентациях обменного поля (см. фиг. 4.28). Вблизи таких пересечений (которые, как мы знаем, являются причиной аномалий резонансного поля $H_{рез}$, см. стр. 204) расстояние между основным и первым возбужденным уровнями может уменьшиться до величины, равной резонансному кванту $\hbar\omega_r$. Тогда возбуждение оказывается возможным и при низких температурах. С этим выводом согласуются результаты наблюдений Диллона [93, 94], который обнаружил существенное расширение резонансных кривых при сближениях уровней иона Tb^{3+} в феррите-гранате иттрия с малыми добавками тербия [1]). Об аналогичных эффектах сообщили также Гуревич и др. [95, 96]. Недавно были обнаружены аномалии угловых зависимостей ΔH и $H_{рез}$ в феррите-гранате иттрия, содержащем Yb^{3+}, которые удалось объяснить быстрой релаксацией находящихся в октаэдрических позициях ионов Yb^{3+} при сближении их энергетических уровней [97—99] [2]).

Вторая теория, известная под названием теории медленной релаксации, основана на другой физической модели. Снова рассматриваются две системы: основная система (А) без потерь, т. е. с очень большим временем релаксации, и дополнительная система (В), связанная с первой обменным взаимодействием и характеризующаяся сильной спин-решеточной релаксацией. Предполагается, что быстро релаксирующая дополнительная система В (каковой в гранатах является подрешетка редкоземельных ионов) имеет анизотропный энергетический спектр, зависящий от мгновенного направления намагниченности системы А (в гранатах подрешетки ионов Fe^{3+}). В случае редкоземельных ионов анизотропия спектра вызывается непосредственно анизотропией обменного взаимодействия, а в случае переходных элементов группы железа обусловлена влиянием спин-орбитальной связи на уровни энергии ионов, расщепленные в кристаллическом и обменном полях (см. § 4.2). Релаксирующие ионы с анизотропным энергетическим спектром образуют в кристалле статистическую подсистему, равновесное состояние которой при данной температуре и заданном направлении намагниченности определяется заселенностью ее энергетических уровней. Если меняется направление намагниченности, то меняются относительные положения уровней энергии,

[1]) Результаты работ [93, 94], так же как и работ [95, 96], и ряда других исследований влияния редкоземельных ионов на релаксацию в феррите-гранате иттрия, не могут быть объяснены на основе представления о быстрой релаксации, а находятся в согласии с теорией медленной релаксации (см. ниже). Этот вопрос подробно рассмотрен в книге [230*], где приведены и ссылки на упомянутые работы.— *Прим. перев.*

[2]) Следует заметить, что влияние ионов Yb^{3+} в *додекаэдрических* позициях на релаксацию в феррите-гранате иттрия описывается на основе представления о медленной релаксации (см. ниже). Однако для ионов Pr^{3+} в додекаэдрических позициях [230*] вклад быстрой релаксации, по-видимому, существен.— *Прим. перев.*

а вследствие этого и равновесное распределение по ним ионов. Для установления нового равновесного состояния, т. е. новых заселенностей уровней, необходимо время τ_B, которым определяется время релаксации системы В в состояние, соответствующее мгновенному направлению намагниченности системы А. Это время зависит в основном от вероятностей переходов между уровнями в процессе превращения неравновесного распределения заселенностей, возникающего сразу после изменения направления намагниченности, в равновесное (соответствующее новому направлению). Если ион имеет несколько анизотропных уровней вблизи основного состояния, процесс может характеризоваться несколькими значениями времени релаксации, а сам ход релаксации будет более сложным. Переходы обусловливаются взаимодействием В-ионов с фононами, т. е. с решеткой, и величина τ_B, так же как и в случае «быстрой» релаксации, определяется спин-решеточной релаксацией В-ионов. Однако оба механизма, как мы сейчас увидим, отличаются друг от друга способом перехода энергии из системы (А) в систему (В).

При ферромагнитном резонансе происходит периодическое изменение направления намагниченности с частотой ω_r, причем система (В) вынуждена следовать за этим изменением и релаксирует к состоянию, непрерывно изменяющемуся по мере движения вектора намагниченности. Очевидно, что затухание однородной прецессии намагниченности системы (А) зависит от соотношения между величинами ω_r и τ_B^{-1}. Если $\omega_r\tau_B \ll 1$, то система (В) мгновенно следует за изменениями намагниченности системы (А), и затухания прецессии практически не происходит. Затухание отсутствует и в другом предельном случае $\omega_r\tau_B \gg 1$, когда изменения намагниченности происходят слишком быстро, чтобы вызывать заметные изменения заселенностей энергетических уровней. При таких условиях энергия системы (В) изменяется «адиабатически», т. е. не происходит необратимого перехода энергии из системы (А) в систему (В). Только при условии $\omega_r\tau_B \approx 1$ равновесные заселенности уровней ионов системы (В) устанавливаются с запозданием, что проявляется в потерях энергии системы (А) и затухании прецессии намагниченности.

Согласно теории «медленной» релаксации, можно, таким образом, снова ожидать появления максимума на кривой температурной зависимости величины ΔH, но его положение теперь определяется не величиной обменной частоты $\omega_{обм}$, а резонансной частотой ω_r. Так как обычно $\omega_r \ll \omega_{обм}$, из условия $\omega_r\tau_B \approx 1$ следует совсем другая оценка скорости релаксации ионов, образующих систему (В). Если интерпретировать экспериментально наблюдаемый температурный максимум ΔH в редкоземельных гранатах (см. фиг. 5.45) один раз на основе механизма «быстрой» релаксации, а другой раз на основе «медленной» релаксации, то получим

во втором случае (поскольку $\omega_{обм}/\omega_r \approx 10^2$) в 100 раз бо́льшие времена релаксации. Отсюда и возникли термины «быстрая» и «медленная» релаксация.

Теория «медленной» релаксации была первоначально разработана Клогстоном [151] для частного случая, когда затухание обусловлено перескоками электронов между ионами одинакового элемента с разной валентностью, например ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в ферритах. Обмен валентностями ($Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$) между ионами, находящимися в энергетически неэквивалентных узлах решетки, играет в механизме Клогстона роль квантовых переходов, посредством которых в соответствии с нашими предыдущими рассуждениями осуществляется изменение заселенностей энергетических уровней системы (B). Среднее время, необходимое для такого обмена валентностями, непосредственно равно времени релаксации τ_B [1]). Выражения для ширины резонансной линии ΔH и сдвига резонансного поля $\delta H_{рез}$, полученные Клогстоном, имеют вид [2])

$$\Delta H = -\frac{P}{M_A}\frac{\omega_r\tau_B}{1+(\omega_r\tau_B)^2},$$

$$\delta H_{рез} = \frac{P}{2M_A}\frac{(\omega_r\tau_B)^2}{1+(\omega_r\tau_B)^2}, \tag{5.100}$$

$$P = \sum_i \left[\left(\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\vartheta}\right)\left(\frac{\partial N_{i\infty}}{\partial\vartheta}\right)+\left(\frac{\partial\varepsilon_i}{\partial\varphi}\right)\left(\frac{\partial N_{i\infty}}{\partial\varphi}\right)\right]<0.$$

Эти выражения остаются в силе и для механизма «медленной» релаксации, заключающегося в изменении равновесных заселенностей $N_{i\infty}$ энергетических уровней ε_i системы локализованных ионов (B) с неизменными валентностями (см. [101]). Согласно этим выражениям, «медленная» релаксация должна наблюдаться при следующих условиях: 1) уровни ε_i при соответствующей температуре (при которой $\omega_r\tau_B \approx 1$) достаточно заселены; 2) обусловленное анизотропией изменение положений уровней не слишком мало по сравнению с расстояниями между ними. Указанные условия выполняются как для редкоземельных ионов, для которых теорию Клогстона применили Диллон [93, 94], Тил и Туидэйл [101] и Кларк [152], так и для некоторых ионов переходных элементов (Fe^{2+}, Co^{2+} и др.) [177], которые выше были отнесены к быстро релаксирующим ионам. В последнее время механизм «медленной»

[1]) Рассмотренный механизм в основном идентичен механизму возникновения наведенной анизотропии и магнитного последействия (см. § 4.4 и 6.3). Как было показано в § 4.4, в кристалле может происходить перераспределение ионных валентностей в соответствии с направлением намагниченности, приводящее к уменьшению свободной энергии. Таким образом возникает эффективная связь между намагниченностью и движением электронов, которые вынуждены следовать за изменениями намагниченности.

[2]) Производные берутся для равновесного направления намагниченности $\mathbf{M}_A$, которое характеризуется углами ϑ_0 и φ_0.

релаксации был применен для объяснения релаксационных явлений в ферритах со структурой шпинели, содержащих такие ионы [86, 145, 154, 155]. Квантовый вариант теории «медленной» релаксации в редкоземельных гранатах был предложен Ван Флеком и Орбахом [100], а соотношение между «медленной» и «быстрой» релаксациями теоретически рассмотрено в работах Арман-Бутрон [156] и Ван Флека [157].

Феноменологическое описание медленной релаксации, основанное на рассмотрении релаксационного поведения констант наведенной анизотропии F и G (см. § 4.4), предложил Тил [158]. Такое описание можно считать эквивалентным микроскопической модели Клогстона, если расстояния между уровнями ε_i, ε_j, ответственными за релаксацию, малы по сравнению с kT. Значения величины $-P$ в (5.100) (которая определяет высоту максимумов ΔH) для основных кристаллографических направлений приведены в табл. 5.7.

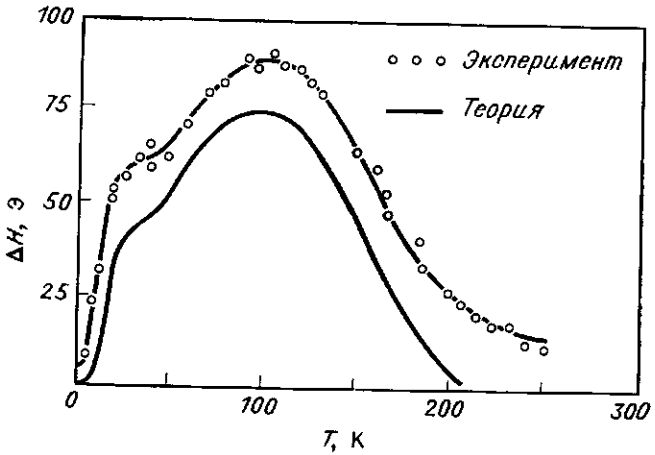
Таблица 5.7

Равновесное направление намагниченности	[100]	[111]	[110]
$-P$	$2G$	$\frac{2}{3}(4F+G)$	$2\left(F+\frac{1}{2}G\right)$

Мы видим, что в случае $G = 0$ максимум в направлении [100] отсутствует, в то время как при $F = 0$, $G \neq 0$ максимум в этом направлении имеет наибольшую величину. В частном случае $2F = G$ величины P, а следовательно, и ΔH одинаковы для всех трех основных направлений. Приведенные феноменологические выражения применимы без каких-либо существенных ограничений, за исключением отмеченного выше условия $w \ll kT$, где w — максимальное расстояние между соседними анизотропными уровнями ε_i, ε_j, принимающими участие в релаксации. Тем не менее рассмотренный способ наиболее пригоден для описания релаксации, обусловленной обменом валентностями. Если предположить, что в этом случае $\varepsilon_i = w\cos^2\Theta_i$ [151], где Θ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — углы между намагниченностью и четырьмя неэквивалентными направлениями [111], то получим $F = 0$ и $G = (4/9)\,Nw^2/kT$. Если же характеристическими направлениями являются ребра элементарного куба — направления [100], а Θ_i ($i = 1, 2, 3$) — углы между этими направлениями и намагниченностью, то $G = 0$ и $F = Nw^2/3kT$ (N обозначает число электронов в 1 см^3, участвующих в релаксационных перескоках).

Как показали Тил и Туидэйл [101], величина P в (5.100), рассматриваемая как функция температуры, имеет экстремум (минимум) в области температур, в которой расстояние между участвующими в релаксации уровнями сравнимо с kT. Поэтому температурная зависимость величины ΔH должна иметь, вообще говоря, два максимума, один из которых определяется минимумом P, а другой — условием $\omega_r\tau_B = 1$. В некоторых случаях оба максимума могут, конечно, лежать так близко друг к другу, что их уже нельзя разделить; при этом особенно сильно проявляется

«медленная» релаксация. Температурную зависимость ΔH в феррите-гранате иттрия с малым содержанием ионов Y , представленную на фиг. 5.47, можно интерпретировать как результат частичного перекрытия двух упомянутых максимумов. Поскольку множитель P влияет на температурный ход ΔH и $\delta H_{рез}$, представ-



Фиг. 5.47. Температурная зависимость величины ΔH для граната $(Yb_{0,021}Y_{0,979})_3Fe_5O_{12}$, измеренная в направлении [111] при частоте 9,6 ГГц. (По Тилу и Туидэйлу [101].)

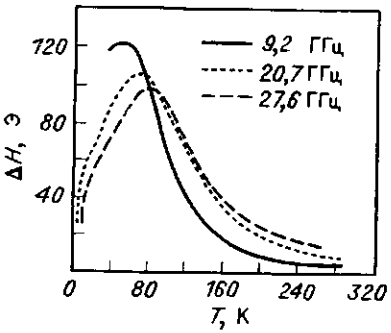
Теоретическая зависимость соответствует механизму медленной релаксации.

ляется целесообразным определять параметр релаксации τ_B не из положения максимума ΔH, а из соотношения

$$\omega_r\tau_B = -\frac{2\delta H_{рез}}{\Delta H}, \qquad (5.101)$$

которое можно получить, взяв отношение выражений (5.100) для $\delta H_{рез}$ и ΔH.

Сравнение с экспериментом. Для выяснения вопроса, какой механизм, «медленной» или «быстрой» релаксации в действительности играет роль в каждом данном случае, необходимо сравнить с экспериментом некоторые следствия обеих теорий; обсуждение этой проблемы см., например, в [159, 230 *]. Теория *быстрой релаксации* приводит к следующим выводам [159]: а) положение максимума температурной зависимости ΔH, которое определяется условием $\omega_{обм}\tau_B \approx 1$, не зависит от частоты, б) время релаксации τ_B в области максимума должно быть порядка 10^{-12} с и, наконец, в) при измерении температурной зависимости времени релаксации T_1 при ядерном резонансе (например, на ядрах Fe^{57}) величина $(T_1T)^{-1}$ как функция температуры T имеет максимум при такой же температуре, как и ΔH. Последний вывод справедлив в предположении, что ядерная релаксация также определяется быстро релаксирующими ионами, причем действует тот же механизм «быстрой» релаксации. Если сравнить эти предсказания теории «быстрой» релаксации с экспериментальными данными, например, для феррита-граната иттрия с добавкой редкоземельных элементов, то оказывается, что в противоречии с теорией: а) положение максимума ΔH зависит от частоты (см. фиг. 5.48) [93, 94, 101], б) время релаксации τ_B имеет порядок 10^{-10} с, в) максимум величины $(T_1T)^{-1}$ лежит при более низкой температуре, чем максимум ΔH [161]. С другой стороны, все эти результаты совпадают с выводами теории «медленной» релаксации и, таким образом, убедительно доказывают, что эта теория позволяет объяснить релаксационные процессы в феррите-гранате иттрия с малой добавкой редкоземельных ионов.



Фиг. 5.48. Влияние частоты на температурную зависимость величины ΔH для феррита-граната иттрия с добавкой 0,02% Tb. (По Диллону [93, 94].)

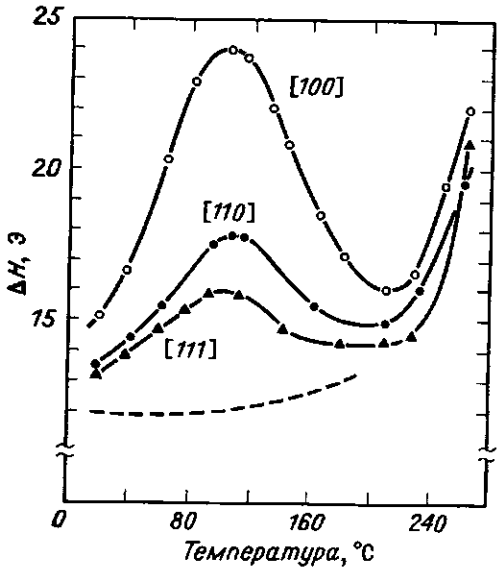
В некоторых случаях, а именно для феррита-граната иттрия с Yb^{3+} [101, 152], феррита-граната иттрия с Nd^{3+} [162] и феррита-граната иттрия с Ce^{3+} [163], на основе теории медленной релаксации удалось добиться количественного совпадения вычисленной и экспериментальной кривых температурной зависимости величины ΔH и определить значения фундаментальных параметров релаксационных процессов. Однако результаты Зейдена [164] для образцов феррита-граната иттрия, содержащих в различных концентрациях ионы Sm, Er, Dy, Ho, Pr и Yb, не удалось полностью объяснить с помощью теории медленной релаксации. Исходя из своих результатов, Зейден [164] приводит эмпирическое соотношение

$$\Delta H = \nu M_B\left[\frac{\omega_r\tau_B}{1+(\omega_r\tau_B)^2}\right]. \qquad (5.102)$$

Оно отличается от выражения (5.100) для ΔH тем, что множитель $-P/M_A$ заменен на эффективное обменное поле νM_B, описывающее воздействие редкоземельных ионов на подрешетку Fe^{3+} (A). Однако теоретического обоснования соотношения (5.102) не удалось получить.

В целом же принципиальный вопрос о вкладах быстрой и медленной релаксации в низкотемпературный максимум ΔH в гранатах, содержащих редкоземельные ионы, можно считать решенным в основном в пользу медленной релаксации.

Из ионов группы $3d^n$ быстро релаксирующими в настоящее время принято считать ионы Co^{2+}, Fe^{2+} и, с некоторой неопределенностью, также ионы Mn^{3+} и Fe^{4+}. Неопределенность связана с трудностями надежного определения *валентности* ионов, в особенности в некоторых шпинелях. На основе теории медленной

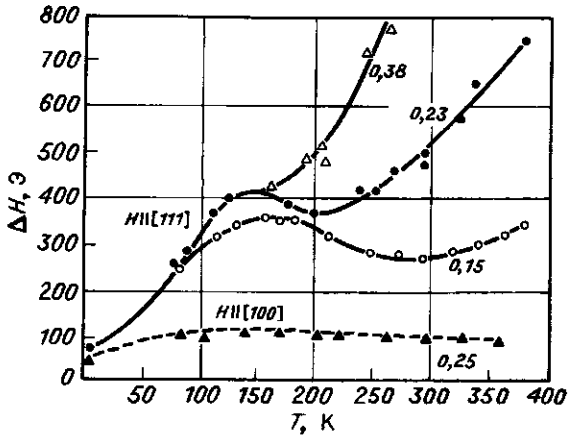


Фиг. 5.49. Температурная зависимость величины ΔH в окрестности высокотемпературного максимума для феррита-граната иттрия с добавкой кремния ($Y_3Fe_{5-\delta}Si_\delta O_{12}$, $\delta = 0.06$. частота 13,4 ГГц). (По Эпштейну и Ванасу, не опубликовано.)

Штриховой линией показана остаточная величина ΔH, которая получается после вычитания ширины релаксационного максимума, обусловленного ионами Fe^{2+}.

релаксации было однозначно интерпретировано поведение ионов Co^{2+} в $Co{:}MnFe_2O_4$ [154, 155], которое приводит к появлению характерного максимума температурной зависимости ΔH и к аномалии резонансного поля, что связано с пересечением или сближением анизотропных энергетических уровней.

Релаксационные явления, связанные с наличием ионов Fe^{2+}, были исследованы в феррите-гранате иттрия с добавкой Si и в NiFe-, MnFe- и MgFe-ферритах со структурой шпинели. Для феррита-граната иттрия были обнаружены два максимума ΔH, один в области низких температур (~40 К) и другой при сравнительно высоких температурах (~380 К) [164—167]. Весьма вероятно, что низкотемпературный максимум соответствует медленной релаксации *локализованных* ионов Fe^{2+}, в то время как второй максимум при ~380 К связан с механизмом обмена валентностями $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$. Из анизотропии второго максимума (фиг. 5.49), которую можно сравнить с данными, приведенными в табл. 5.7, следует, что $F \approx 0$, $G \neq 0$, так что перескоки происходят между октаэдрическими узлами, обладающими аксиальной симметрией с осью [111]. Исходя из величины максимумов и их формы,



Фиг. 5.50. Температурная зависимость величины ΔH для NiFe-феррита. (По Егеру и др. [83].)

Влияние размеров образцов на величину ΔH, заметное при высоких температурах ($T > 100$ К), связано с проводимостью. Цифры у кривых указывают диаметр сфер в мм.

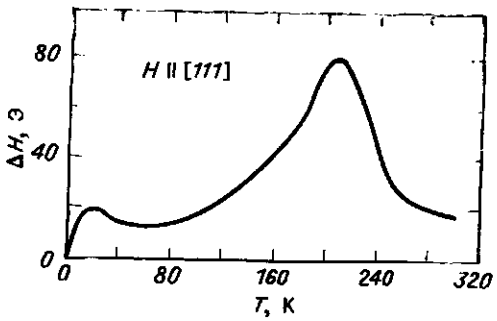
Эпштейн и Ванас [1]) нашли связанную с перескоками энергию анизотропии $w \approx 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ эВ, а для энергии активации перескоков получили значение $\mathscr{E} = 0{,}25$ эВ. Микроскопическая модель, разработанная Хартвиком и Смитом [168, 169], базируется на предположении, что основным состоянием ионов Fe^{2+} в тригональном кристаллическом поле октаэдрических узлов структуры граната является орбитальный дублет (см. § 4.2). Такой вывод был ранее сделан Хантом [170, 171] на основании его опытов по отжигу в магнитном поле.

В первоначальной работе Клогстона [151] наличие максимума температурной зависимости ΔH в NiFe-феррите [83] (фиг. 5.50) связывалось с релаксационными эффектами при перескоках электронов $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$. Последующие измерения, выполненные на том же феррите Голтом и Спенсером [147], свидетельствуют в поль-

[1]) *D. J. Epstein, M. A. Wanas*, неопубликованная работа.

зу теории «медленной» релаксации такого типа [1]). Два аналогичных максимума, связанные с двумя различными типами релаксации ионов Fe^{2+}, наблюдались в MgFe-феррите [172].

В MnFe-шпинели $Mn_xFe_{3-x}O_4$ были также обнаружены два максимума температурной зависимости ΔH, один в области температур ~ 20 К, а другой — при температурах от ~ 150 К до ~ 300 К (в зависимости от химического состава). Первоначальную интерпретацию такой зависимости для случая стехиометрического марганцевого феррита ($x = 1$), когда имеются оба максимума (фиг. 5.51), дали Хигер и др. [145]. Согласно этой интерпретации,



Фиг. 5.51. Два максимума температурной зависимости ΔH для Mn-феррита. (По Хигеру и др. [145].)

низкотемпературный максимум связан с медленной, а высокотемпературный — с быстрой релаксацией локализованных ионов Fe^{2+}. Дальнейшие измерения на большом числе образцов с $x \geqslant 1$ [154, 155, 173, 174] показали, однако, что, в то время как наличие высокотемпературного максимума связано с повышенным содержанием ионов Fe^{2+}, величина низкотемпературного максимума в образцах с $x \geqslant 1$ пропорциональна концентрации ионов Mn^{3+}. Поэтому второй максимум Кларк [154, 155] приписал влиянию ионов Mn^{3+}, которое осуществляется посредством механизма медленной релаксации. Что же касается высокотемпературного максимума, явно связанного с наличием ионов Fe^{2+}, то ответственный за него механизм релаксации до сих пор не ясен. В опубликованных работах обсуждаются все три возможности: быстрая релаксация [145], медленная релаксация локализованных ионов [154, 155] и релаксация, связанная с перескоками $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ [174]. Положение усложняется скин-эффектом, который для соединений с $x < 1$ и температур $T \geqslant 80$ К играет важную роль в резонанс-

[1]) Температурные максимумы ΔH в работах [83] и [147] объясняются медленной релаксацией ионов Fe^{2+}, не связанной с перескоком электронов. — *Прим. перев.*

ных явлениях и может также вызвать появление температурного максимума ΔH [175, 223]. Ионы Fe^{4+} присутствуют в феррите-гранате иттрия с добавкой Ca; Чернев [176] наблюдал в этом кристалле релаксационный максимум ΔH (расщепленный) при низких температурах.

В заключение остановимся очень кратко на механизмах релаксации, посредством которых быстро релаксирующие ионы передают энергию решетке. Этот процесс представляет большой интерес, потому что им определяется параметр релаксации τ_B. Не останавливаясь на механизме обмена валентностями, который тесно связан с наведенной анизотропией (см. § 4.4) и магнитным последействием (см. § 6.3) и подробно рассматривается в гл. VII [1]), отметим, что в случае медленной релаксации локализованных ионов главную роль играют два механизма [164]. Один из них, который мы можем назвать «прямым», заключается в том, что переход иона из возбужденного состояния в основное сопровождается возникновением фонона, энергия которого равна разности энергий обоих состояний. Соответствующее время релаксации зависит от температуры, согласно выражению [177],

$$\tau_{\text{пр}} = A_1 \operatorname{th} \frac{\Delta E}{2kT}, \tag{5.103}$$

которое при $\Delta E \ll 2kT$ приводит к зависимости $\tau_{\text{пр}} \sim T^{-1}$. Константа A_1 характеризует данный ион в данной решетке. Второй (орбаховский) процесс является «непрямым», поскольку фонон поглощается релаксирующим ионом, который переходит при этом в состояние с большей энергией, и лишь затем испускает фонон с энергией, равной сумме энергий поглощенного фонона и первоначальной энергии возбуждения иона. Температурная зависимость времени релаксации в этом случае [177] имеет вид

$$\tau_0 = A_2 \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right); \tag{5.104}$$

при некоторых предположениях ее можно представить в следующей форме [164]:

$$\tau_0 = A_2' \operatorname{sh}^2\left(\frac{\Delta}{2kT}\right). \tag{5.105}$$

Здесь A_2' представляет собой характеристическую константу иона, а Δ обозначает расстояние от основного энергетического уровня

[1]) Релаксационный эффект, связанный с перескоками электронов, не следует путать с прямым влиянием электропроводности, которое приводит к затуханию прецессии намагниченности (см. [234*]). Последним механизмом релаксации мы пренебрегали во всех предыдущих рассуждениях. Но при наличии одновременно ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} электропроводность может настолько возрасти, что ее влияние будет наблюдаться при достаточно высоких температурах.

до возбужденного уровня, на который переходит система после поглощения первого фонона. Следует заметить, что механизм обмена валентностями, который характеризуется такой же температурной зависимостью времени релаксации, как и орбаховский процесс, имеет с ним и ту общую черту, что электрон при термическом возбуждении переходит сначала в состояние с большей энергией, необходимой для преодоления энергетического барьера при перескоке. Затем его энергия (в конечном счете — разность энергий исходного и конечного состояний) передается в виде фононов решетке. В отличие от орбаховского процесса здесь имеет место многофононный процесс.

Двухмагнонное рассеяние

Для осуществления двухмагнонного процесса, при котором исчезает магнон с $\mathbf{k} = 0$ и вместо него возникает магнон с $\mathbf{k} \neq 0$, должны выполняться два условия: 1) сохранение энергии (оба магнона должны иметь одинаковые энергии), 2) неоднородность образца (действующее на прецессирующий магнитный момент поле не должно быть совершенно однородно). Первое условие выполняется в образцах конечных размеров для определенного класса магнонов, а именно тех, частота которых совпадает с ω_r (см. фиг. 5.40), т. е. для магнонов, вырожденных с однородной прецессией. Такие магноны иногда называются суловскими магнонами или S-магнонами [12, 137]. Второе условие означает, что превращение магнона с $\mathbf{k} = 0$ в магнон с $\mathbf{k} \neq 0$ не может происходить в идеальном образце. Неоднородности могут представлять собой, например, нарушения строго периодического расположения ионов или магнитных моментов, включения других фаз, дислокации и другие дефекты решетки или же неоднородности внутреннего магнитного поля, вызванные, например, отклонениями формы образца от эллипсоидальной. Очень эффективны с этой точки зрения неоднородности размагничивающего поля, вызванные шероховатостями поверхности образцов (ямками и неровностями). Такие нарушения являются источниками локальных вариаций эффективного внутреннего магнитного поля и играют роль центров рассеяния однородной прецессии.

В том, что для превращения магнонов с $\mathbf{k} = 0$ в магноны с $\mathbf{k} \neq 0$ необходимо наличие неоднородностей, очень просто убедиться следующим образом. В неоднородном образце эффективное поле, действующее на магнитные моменты, изменяется от точки к точке. Если разложить его на фурье-компоненты и подставить в уравнение движения, то оказывается, что результирующее стационарное решение будет содержать компоненты с $\mathbf{k} \neq 0$. Это можно рассматривать как смешивание однородной прецессии со спиновыми волнами с $\mathbf{k} \neq 0$ или же как появление отличной от нуля вероятности переходов $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$. Истинная физическая причина необходимости неоднородностей для двухмагнонного рассеяния заключается в том, что при подобном рассеянии импульс не сохраняется ($\mathbf{k}$ изменяется), а такой процесс невозможен в кристалле с полной трансляционной симметрией.

Поскольку при двухмагнонном рассеянии полное число магнонов сохраняется, этот механизм может быть ответствен только за релаксацию поперечной компоненты намагниченности $M_\perp$. Он представляет собой лишь начальную стадию всего процесса ферромагнитной релаксации. В последующих стадиях происходит взаимодействие S-магнонов с другими магнонами с $\mathbf{k} \neq 0$, в результате чего энергия, отданная однородной прецессией, сравнительно быстро статистически распределяется по спин-волновому спектру. Последняя стадия процесса релаксации заключается обычно в передаче энергии от магнитной системы решетке. Двухмагнонное рассеяние вносит особенно существенный вклад в ширину резонансной линии в следующих случаях: а) когда кристалл не обладает полной трансляционной симметрией, что, например, имеет место в обращенных или смешанных ферримагнитных шпинелях, б) в случае шероховатой, не идеально полированной поверхности образца (вклад таких неоднородностей преобладает в монокристаллах феррита-граната иттрия, не содержащих редкоземельных примесей); в) в поликристаллических образцах, намагниченность которых не мала по сравнению с эффективным полем анизотропии (см. стр. 176). Если двухмагнонный процесс является преобладающим, то ширина линии монокристаллов достигает приблизительно десяти, а поликристаллов — ста эрстед и определяется вероятностью $\lambda_{0\mathbf{k}}$ переходов $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$.

Влияние неоднородностей в каждом из перечисленных случаев можно представить себе как действие некоторого флуктуирующего (в пространстве) эффективного поля $\mathbf{H}_p(\mathbf{r}_i)$, которое является суперпозицией фурье-компонент с амплитудами $\mathbf{H}_p(\mathbf{k})$ [17]. При заданном $\mathbf{k}$ вероятность перехода $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$ пропорциональна квадрату соответствующей амплитуды $|\mathbf{H}_p(\mathbf{k})|^2$. Если мы обратимся к спектру магнонов, заданному соотношением (5.85) и представленному на фиг. 5.40, то увидим, что волновые числа S-магнонов (вырожденных с однородной прецессией) ограничены сверху некоторой величиной $k_{\text{макс}}$, которая зависит от формы образца, величины намагниченности и ориентации магнитного поля. Отсюда следует, что при двухмагнонном рассеянии проявляются те компоненты $\mathbf{H}_p(\mathbf{k})$ возмущающего поля, у которых во всяком случае $|\mathbf{k}| \leqslant k_{\text{макс}}$.

Если поле $\mathbf{H}_p(\mathbf{r}_i)$ изменяется не коррелировано от иона к иону, то, как показали Хааз и Каллен [17], величина $|\mathbf{H}_p(\mathbf{k})|^2$ не зави-

сит от $\mathbf{k}$ и равна среднему значению квадрата флуктуирующего поля $\mathbf{H}_p(\mathbf{r}_i)$:

$$|\mathbf{H}_p(\mathbf{k})|^2 = \overline{H_p^2}. \tag{5.106}$$

В этом случае большая часть компонент $\mathbf{H}_p(\mathbf{k})$ вообще не эффективна, и поэтому, для того чтобы двухмагнонное рассеяние вносило существенный вклад в ширину резонансной линии, значение $(\overline{H_p^2})^{1/2}$ должно быть сравнительно большим. Например, чтобы получить $\Delta H \approx 10$ Э, Хааз и Каллен [17] приняли $(\overline{H_p^2})^{1/2} = 10^5$ Э. С другой стороны, если спектр вариаций поля концентрируется в окрестности некоторой величины $\mathbf{k}$, удовлетворяющей условию $|\mathbf{k}| \leqslant k_{\text{макс}}$, то бо́льшая часть компонент $\mathbf{H}_p(\mathbf{k})$ принимает участие в двухмагнонном рассеянии, что приводит к резкому снижению необходимой средней величины флуктуирующего поля. Для типичного феррита со структурой шпинели, согласно Хаазу и Каллену, $k_{\text{макс}} \approx 2\pi/200a$, где a — расстояние между соседними ионами. Если спектр $\mathbf{H}_p(\mathbf{k})$ имеет максимум при $|\mathbf{k}| \approx \approx k_{\text{макс}}$, а ширина его — такого же порядка величины, то, согласно оценке, $(\overline{H_p^2})^{1/2}$ составляет только ~ 100 Э.

Наконец, двухмагнонное рассеяние зависит от спектра магнонов, а именно, от числа состояний с $\mathbf{k} \neq 0$, вырожденных с однородной прецессией. Как показано в § 5.4, число таких состояний зависит от положения частоты однородной прецессии ω_r относительно полосы частот спин-волнового спектра. Оно достигает максимума при $\omega_r = \omega_{\text{макс}}$, т. е. в частном случае сферического образца (см. стр. 215) — при

$$\omega_r = \omega_{\text{макс}} = \frac{2}{3}\omega_M = \frac{8\pi}{3}\gamma M. \tag{5.107}$$

Исходя из приведенных общих соображений, можно составить представление о том, какой должна быть природа неоднородностей в каждом из перечисленных выше случаев, чтобы они давали заметный вклад в ширину резонансной линии. В случае «а» (см. стр. 243) положение пока наименее ясно. Из спиновых взаимодействий, флуктуирующих благодаря влиянию неоднородностей решетки, необходимо исключить изотропное обменное взаимодействие [1]). Вариации дипольного взаимодействия, обусловленные пространственными флуктуациями магнитного момента, также мало эффективны в данном случае. Причина заключается в том, что дипольные силы действуют на больших расстояниях, поэтому локальные изменения намагниченности в значительной мере компенсируются. Такой вывод находится в согласии с экспериментом.

[1]) Причина этого заключается в том, что оператор обменной энергии коммутирует с оператором полного спина и поэтому не может вызвать его изменения.

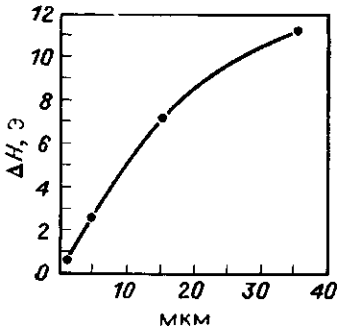
Например, замещение части ионов Fe^{3+} в феррите-гранате $Y_3Fe_5O_{12}$ немагнитными ионами оказывает очень малое влияние на ΔH [178, 179]; в ферритах со структурой шпинели замещение магнитных ионов цинком также не приводит к расширению линии. Таким образом, остаются лишь взаимодействия, которые носят анизотропный характер и участвуют в возникновении магнитной кристаллографической анизотропии, например спин-орбитальная связь и другие взаимодействия, учитываемые так называемым псевдодипольным взаимодействием.

В работе Клогстона, Сула, Уокера и Андерсона [13], в которой резонансная линия ферритов впервые была объяснена при помощи механизма релаксации типа двухмагнонного рассеяния, в качестве причины переходов $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$ рассматривались вариации псевдодипольного взаимодействия. Позднее, когда удалось глубже понять природу магнитной кристаллографической анизотропии и точнее был установлен ее в значительной мере одноионный характер, оказалось необходимым пересмотреть указанную точку зрения. Псевдодипольное взаимодействие, величина которого в большинстве случаев недостаточна для того, чтобы им можно было объяснить магнитную анизотропию, оказалось слишком малым и для объяснения наблюдаемых значений ΔH. Согласно Каллену и Питтелли [180], главный вклад в ΔH в данном случае должно вносить спин-орбитальное взаимодействие. При этом влияние пространственных вариаций спин-орбитального взаимодействия нельзя путать с влиянием вариаций поля анизотропии, потому что вклады спин-орбитального взаимодействия в ширину линии и в анизотропию появляются в разных порядках теории возмущений. Основная трудность заключается в том, что все эти взаимодействия имеют малый радиус действия. Поэтому их вариации от иона к иону в таких веществах, как неупорядоченная обращенная шпинель, практически не коррелированы и, согласно рассмотренной выше общей теории, должны иметь очень большую абсолютную величину. По-видимому, это требование может выполняться лишь в некоторых частных случаях, например для ионов Co^{2+} в решетке шпинели [180—182]. Для феррита-граната иттрия с добавкой Co предсказание Хааза и Каллена [181, 182] относительно величины уширения резонансной линии при 0 К, обусловленного ионами Co^{2+}, не подтвердилось [183, 184].

С другой стороны, здесь мы имеем дело, как правило, с быстро релаксирующими ионами, поэтому передача энергии однородной прецессии решетке посредством таких ионов оказывается в большинстве случаев более эффективной, чем двухмагнонное рассеяние [86]. Коррелированные вариации, которые, как отмечалось выше, более эффективны, могут возникать [185—189] за счет влияния магнитострикции вблизи немагнитных включений, скоплений примесных атомов, дислокаций и т. п., а также вблизи

зародышей новой фазы, в частности при распаде монокристаллов на области с более низкой симметрией. В целом можно сказать, что экспериментальные данные, относящиеся главным образом к различным неупорядоченным шпинелям (см., например, [17]), пока не дают однозначного ответа на вопрос о вкладе двухмагнонного рассеяния в ширину резонансных линий в этих веществах.

Роль двухмагнонного рассеяния была четко продемонстрирована в случае «б» для феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$, ширина резонансной линии которого сильно зависит от шероховатости поверхности образца (фиг. 5.52). Эффективность влияния поверхностных ямок на релаксацию связана с тем, что их размеры сравнимы с длинами спиновых волн, участвующих в двухмагнонном рассеянии (эти длины волн малы по сравнению с размерами образцов, но велики по сравнению с межатомными расстояниями). Для ширины резонансной линии, обусловленной шероховатостями поверхности, расчет дает следующую оценку [138]:



Фиг. 5.52. Зависимость величины ΔH для феррита-граната иттрия от среднего размера зерна абразивного материала. (По ЛеКроу и др. [140].)

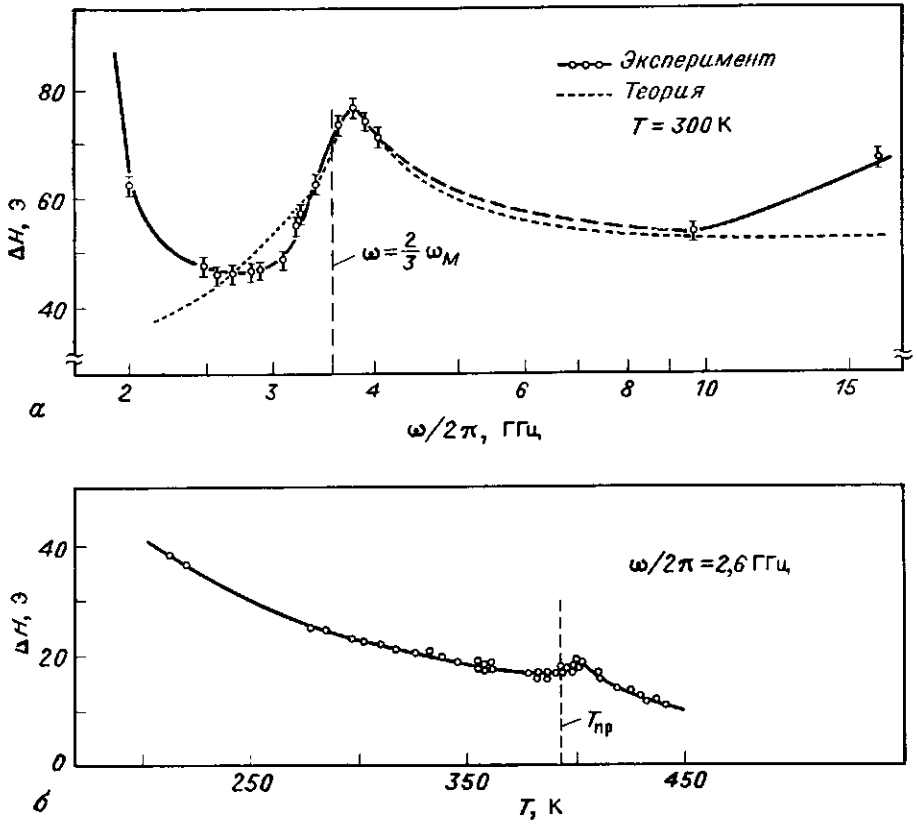
$$\Delta H \approx M_s \frac{R}{2r_0}, \qquad (5.108)$$

где M_s — спонтанная намагниченность, r_0 — радиус сферического образца, а R — радиус ямок (который составляет приблизительно $^2/_3$ размера зерна абразивного материала, использованного для обработки поверхности).

О резонансе в поликристаллах мы уже говорили в § 5.2 (стр. 176), где указывалось, что следует различать два предельных случая в зависимости от того, велики или малы по сравнению с дипольным полем вариации поля анизотропии, обусловленные случайной ориентацией кристаллитов. В первом случае можно использовать приближение «независимых зерен». Во втором же случае вследствие сильных дипольных взаимодействий между отдельными кристаллитами имеет место резонанс всего образца в целом. Только во втором случае ширина резонансной линии определяется двухмагнонным рассеянием.

Преобладание дипольных сил над вариациями анизотропии можно охарактеризовать условием $M_s \gg H_A \approx 2\,|\,K_1\,|\,/M_s$. Ради простоты пренебрежем пористостью материала, т. е. примем, что поле анизотропии H_A является единственной флуктуирующей величиной. Обозначим через H_p ее среднеквадратичное отклонение. Из условия $M_s \gg H_A$ следует, что резонансные частоты

отдельных зерен лежат вблизи резонансной частоты образца (полученной без учета анизотропии) в полосе, ширина которой мала по сравнению с шириной спектра спиновых волн. При таких условиях величина H_p представляет собой малое возмущение,



Фиг. 5.53. Максимумы ΔH для феррита-граната иттрия в области, где выполняется условие $\omega = \omega_{\text{макс}} = {}^2/_3\omega_M = {}^8/_3\pi\gamma M$. (По Баффлеру [192].)
а — в зависимости от частоты ($4\pi M = \text{const} = 1800$ Гс); *б* — в зависимости от температуры ($\omega/2\pi = \text{const} = 2600$ МГц).

которое приводит к смешиванию однородной прецессии с вырожденными спиновыми волнами (либо с магнитостатическими типами прецессии) или, что то же самое, к появлению отличной от нуля вероятности перехода магнонов $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$. Учет других флуктуирующих величин, в частности внутренних размагничивающих полей, обусловленных наличием пор в материале, не меняет характера процесса релаксации; лишь увеличивается вероят-

ность превращения магнонов с $\mathbf{k} = 0$ в вырожденные S-магноны [1]). Выражения для величины ΔH, обусловленной двухмагнонным рассеянием в поликристаллах, были получены Гешвиндом и Клогстоном [191, 198], а также Шлёманном [52, 53] и здесь приводиться не будут.

Из общей теории двухмагнонных процессов следует, что при таких процессах в поликристаллах возбуждаются спиновые волны, длины волн которых сравнимы с размерами зерен, составляющими обычно несколько микрометров. Энергия таких «длинных» спиновых волн определяется практически только дальнодействующими магнитными дипольными силами [132], вклад же обменных сил пренебрежимо мал. Как видно из фиг. 5.40, такие спиновые волны вырождены с однородной прецессией только тогда, когда ω_r лежит внутри экстраполированной к $\mathbf{k} = 0$ полосы спектра спиновых волн, т. е. когда выполняется условие (5.86) или (5.87).

Отсюда следует, что рассмотренный механизм вносит вклад в ширину линии ΔH поликристаллического образца, если ω_r попадает в указанную полосу, и «выключается» при $\omega_r > \omega_{\text{макс}}$. Вблизи предельной частоты (5.107) величина ΔH должна иметь максимум. Этот вывод был экспериментально подтвержден Баффлером [192]. С той же целью он исследовал и температурную зависимость величины ΔH; при соответствующим образом выбранной постоянной частоте ω существует предельная температура $T_{\text{пр}}$, такая, что $\omega < \omega_{\text{макс}}$ при $T > T_{\text{пр}}$ и $\omega > \omega_{\text{макс}}$ при $T < T_{\text{пр}}$.

Измерения, проведенные на поликристаллическом феррите-гранате иттрия, показали (фиг. 5.53), что вблизи предельной температуры, так же как и вблизи предельной частоты, действительно имеются максимумы ΔH. Правильность такой интерпретации подтверждается тем, что аналогичное поведение ΔH наблюдалось для монокристаллов того же вещества, поверхность которых была обработана абразивным материалом с крупным зерном [193]. Для относительно совершенных, хорошо полированных образцов указанные выше максимумы ΔH отсутствуют.

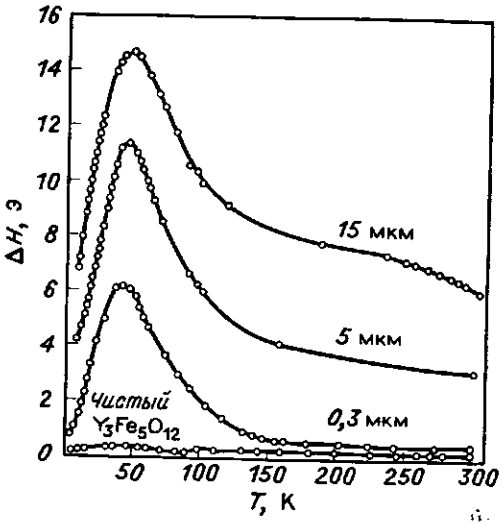
Заметим, что приведенные рассуждения справедливы при условии, что ширина резонансной линии монокристаллов значительно меньше среднеквадратичной вариации поля H_p. В противном случае главный вклад в ширину линии поликристалла вносят такие же механизмы, как и в монокристалле (как, например, в редкоземельных гранатах).

---

[1]) Влияние внутренних размагничивающих полей на ширину резонансной линии аналогично влиянию размагничивающих полей, вызванных неровностями поверхности, которое наблюдается в монокристаллах.

Многомагнонные процессы; собственная ширина линии феррита-граната иттрия

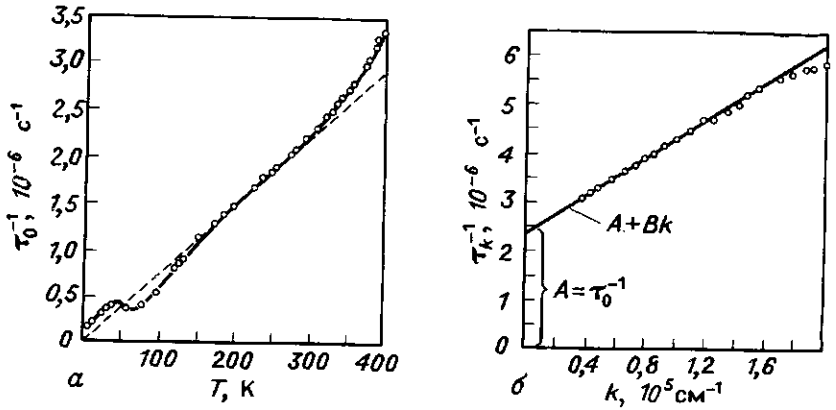
Если мы изготовим образец из монокристалла чистого феррита-граната иттрия и по возможности тщательно отполируем его поверхность, то ширина линии при комнатной температуре будет меньше 1 Э, а при низких температурах — всего несколько сотых эрстеда [194—196]. Благодаря такой узкой резонансной линии гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ занимает выдающееся, можно сказать, уникальное положение при изучении релаксационных процессов. Истинная причина особых свойств феррита-граната иттрия заключается



Фиг. 5.54. Влияние шероховатости поверхности образцов и содержания примесей на температурную зависимость величины ΔH феррита-граната иттрия. (По Спенсеру и др. [197].)

уже в его структуре и химическом составе. В случае полной стехиометрии кристалл $\{Y_3^{3+}\}\,[Fe_2^{3+}](Fe_3^{3+})O_{12}^{2-}$ содержит только однородные магнитные подрешетки с одним сортом магнитных ионов (Fe^{3+}), которые к тому же очень слабо взаимодействуют с решеткой. Следует, конечно, отметить, что такие малые значения ΔH были получены не сразу, а лишь после многолетних усилий [194—196], направленных на изготовление возможно более совершенных монокристаллов с минимальным количеством дефектов и химически по возможности более чистых. Кривые на фиг. 5.54 иллюстрируют, например, какое влияние на температурную зависимость величины ΔH оказывают качество поверхности и чистота исходных материалов.

Значение совершенных монокристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ заключается в том, что при их исследовании впервые удалось исключить влияние неоднородностей и быстро релаксирующих парамагнитных примесей и наблюдать «собственную» релаксацию однородной прецессии (по крайней мере в некотором температурном интервале). Кроме того, благодаря исключительно узкой резонансной линии этого кристалла удалось исследовать релаксационные свойства некоторых типов спиновых волн, прежде всего



Фиг. 5.55. Температурная зависимость величины τ_0^{-1} для $Y_3Fe_5O_{12}$ (*а*) и способ определения τ_0 по зависимости времени релаксации спиновых волн τ_k от величины волнового вектора **k** (*б*). (По ЛеКроу и Спенсеру [198].)

в нелинейной области. Ценные результаты в этом направлении были получены главным образом благодаря основополагающим работам ЛеКроу и Спенсера и др. [140, 198].

Кривые, характеризующие зависимость обратного времени собственной релаксации феррита-граната иттрия от температуры и волнового числа, приведены на фиг. 5.55. Наиболее существенные вклады в собственную релаксацию вносят следующие процессы [139, 230 *].

а) Трехмагнонный процесс, при котором магнон с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ распадается на два магнона с волновыми векторами **k** и $-\mathbf{k}$ и частотой $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{-\mathbf{k}} = \omega_r/2$ [1]). При этом процессе,

[1]) Кроме этого процесса — «процесса расщепления» — важную роль в релаксации спиновых волн играет другой трехмагнонный процесс — «слияние», при котором релаксирующие магноны с волновым вектором $\mathbf{k}_1$ и частотой ω_1 сливаются с тепловыми магнонами (с $\mathbf{k}_2$ и ω_2), образуя магноны с волновым вектором $\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ и частотой $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Однако при $\mathbf{k}_1 = 0$, т. е. для однородной прецессии, этот процесс запрещен законами сохранения. — *Прим. перев.*

очевидно, сохраняются как энергия, так и импульс, так что он может происходить и в идеальном кристалле. Однако необходимо, чтобы частота $\omega_r/2$ лежала внутри спектра спиновых волн (см. фиг. 5.40) [1]). Поскольку в результате этого механизма число магнонов возрастает, он приводит к уменьшению величины вектора намагниченности $|\mathbf{M}|$ и его z-компоненты M_z. Соответствующее время релаксации пропорционально T^{-1}, поэтому этот процесс проявляется в основном в области низких температур. Заметим, что трехмагнонные процессы играют важную роль в нелинейных явлениях при ферромагнитном резонансе (см. § 5.6).

б) Четырехмагнонный процесс, при котором два магнона с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$ исчезают и вместо них возникают два других с волновыми векторами **k** и $-\mathbf{k} \neq 0$ и такой же частотой. Энергия и импульс при этом сохраняются, и, поскольку общее число магнонов не изменяется, процесс затрагивает только поперечную компоненту $M_\perp$. Вследствие квадратичной зависимости от температуры вклад четырехмагнонных процессов в ширину линии ΔH феррита-граната иттрия может быть существен лишь при достаточно высоких температурах [199].

Оба рассмотренные механизма «а» и «б» обусловлены дипольным взаимодействием между магнитными моментами [44, 45] [2]).

в) Третий процесс включает взаимодействие с фононами и представляет собой двухмагнонное рассеяние $\mathbf{k} = 0 \to \mathbf{k} \neq 0$ с одновременным поглощением или испусканием фонона; при этом сохраняются как энергия, так и импульс. Согласно Касуйя и ЛеКроу [198, 200] (см. также [44, 45]), этот процесс обусловлен сильной локальной одноосной магнитоупругой анизотропией, которая связана с неэквивалентностью отдельных узлов подрешетки ионов

[1]) Это возможно лишь при достаточно низких частотах ω_r, в частности, для сферы — при условии $\omega_r < \omega_{макс}$, где $\omega_{макс}$ определяется выражением (5.107). — *Прим. перев.*

[2]) Рассмотренный выше четырехмагнонный процесс является нелинейным. Он лежит в основе нелинейного эффекта — «насыщения основного резонанса» или спиновой нестабильности второго порядка при поперечной накачке (см. § 5.6), но не может вносить вклад в «линейную» ширину линии при малых амплитудах прецессии. Важную роль в релаксации спиновых волн (см., например, [235*, 236*]) играет другой четырехмагнонный процесс — процесс рассеяния, при котором релаксирующие магноны ($\mathbf{k}_1$), сталкиваясь с другими — тепловыми магнонами ($\mathbf{k}_2$), трансформируются в пары магнонов (с волновыми векторами $\mathbf{k}_3$ и $\mathbf{k}_4$). Этот процесс сравнительно эффективен, потому что он вызывается сильным обменным взаимодействием. Однако для однородной прецессии ($\mathbf{k}_1 = 0$) он запрещен. Другие четырехмагнонные процессы — слияние трех магнонов в один и расщепление одного на три — не могут быть вызваны обменным взаимодействием и очень мало вероятны. Таким образом, четырехмагнонные процессы не вносят непосредственного вклада в ширину линии однородной прецессии. Однако они наряду с трехмагнонными процессами участвуют в последующих стадиях релаксации, приводящих к перераспределению энергии в магнитной системе (см. стр. 226). — *Прим. перев.*

Fe^{3+} в структуре граната. Описанный магнитострикционный эффект макроскопически не проявляется, так как он компенсируется при усреднении по кристаллу с кубической симметрией.

§ 5.6. НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Рассмотрение резонансных явлений в предыдущих параграфах проводилось в предположении, что угол прецессии вектора намагниченности достаточно мал, поэтому в уравнении движения мы могли пренебречь членами, нелинейными по динамическим составляющим поля и намагниченности. Такому линейному приближению соответствует условие $M_z \approx |\mathbf{M}| = \text{const}$, $\dot{M}_z = \dot{m}_z \approx 0$. В общем случае уравнение (5.5), дополненное членами (5.6а) или (5.6б), учитывающими затухание, нелинейно. Поэтому полученные в результате его решения динамические компоненты намагниченности m_i ($i = x, y, z$) должны, вообще говоря, представлять собой нелинейные функции амплитуды высокочастотного магнитного поля. При этом диссипативные члены в форме Ландау и Лифшица (5.6а) и Блоха — Бломбергена (5.6б) становятся неэквивалентными. Когда диссипативный член взят в форме (5.6а), величина вектора намагниченности сохраняется, а для формы (5.6б) это в общем случае не имеет места. Мы видим, таким образом, что уже сама нелинейность классического уравнения движения приводит к нелинейной связи между динамической составляющей намагниченности $\mathbf{m} = \mathbf{m}(t)$ и высокочастотным полем даже в том случае, когда мы ограничиваемся решением, которое соответствует однородной прецессии.

Как видно из решения нелинейного уравнения движения [201], увеличение угла прецессии приводит к двум новым явлениям: уменьшению среднего значения z-компоненты намагниченности и появлению отличной от нуля динамической составляющей m_z. Первый эффект — уменьшение $\langle M_z \rangle$ — легко понять, если обратиться к фиг. 5.1; его можно трактовать как уменьшение статической составляющей намагниченности. Существование второго эффекта вытекает из следующего соотношения для мгновенных значений компонент намагниченности:

$$M_0^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = m_x^2 + m_y^2 + (m_z + \langle M_z \rangle)^2 \qquad (5.109)$$

при условии

$$|\mathbf{M}| = M_0 = \text{const}, \qquad (5.110)$$

которое выполняется при использовании диссипативного члена в форме Ландау и Лифшица (5.6а). Если сохранить в уравнении движения члены до второго порядка включительно, то для не очень больших амплитуд получим вместо (5.109) приближенное выражение

$$M_z = \langle M_z \rangle + m_z \approx M_0 - \frac{1}{2M_0}(m_x^2 + m_y^2). \qquad (5.111)$$

В том случае, когда прецессия вектора $\mathbf{M}$ является эллиптической (не круговой), $m_x^2 + m_y^2$ представляет собой периодическую функцию времени с круговой частотой 2ω; такой же функцией является и m_z [1]). При этом уменьшение статической составляющей намагниченности $\Delta M_z = M_0 - \langle M_z \rangle$ и амплитуда динамической составляющей m_z пропорциональны квадрату амплитуды высокочастотного поля h. Оба явления, таким образом, аналогичны обычным эффектам, наблюдающимся в нелинейных электронных цепях — детектированию и генерированию второй гармоники.

Большой физический интерес представляют такие нелинейные явления, которые связаны с возбуждением и взаимодействием *спиновых волн*. В § 5.5 мы видели, какое значение для затухания однородной прецессии имеет то обстоятельство, что уравнение движения вектора $\mathbf{M}$ допускает решения, представляющие собой неоднородные типы прецессии. В этом параграфе мы покажем, что такие типы прецессии, т. е. спиновые волны, оказывают решающее влияние и на ферромагнитный резонанс в нелинейной области, т. е. при больших высокочастотных полях. Наше рассмотрение делится на две части в соответствии с двумя основными экспериментальными ситуациями. В первой части исследуются нелинейные явления в поперечном высокочастотном поле ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ аналогично ферромагнитному резонансу в слабых полях; во второй части рассматриваются процессы в продольном переменном поле ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$).

Резонанс в поперечном высокочастотном поле

Рассмотрим прежде всего явления, связанные с «*насыщением*» однородной прецессии, которое наступает при достаточно больших амплитудах высокочастотного поля. Очевидно, что угол пре-

[1]) В магнитно-изотропном образце, который представляет собой эллипсоид вращения с осью, совпадающей с направлением постоянного магнитного поля, высокочастотное поле с круговой поляризацией возбуждает *круговую* прецессию намагниченности. В этом случае $m_z = 0$. В случае же эллиптической прецессии, которая возникает при любом нарушении такой симметрии (из-за кристаллографической магнитной анизотропии, анизотропии формы или же вследствие линейной поляризации высокочастотного поля), амплитуды компонент m_x и m_y отличаются друг от друга. Если при этом выполняется условие $|\mathbf{M}| = \text{const}$, то линия, описываемая концом вектора $\mathbf{M}$, не будет плоской, вследствие чего возникает отличная от нуля периодическая компонента m_z. С условием эллиптичности прецессии мы снова встретимся при рассмотрении возбуждения спиновых волн при так называемой параллельной (или продольной) накачке.

цессии вектора намагниченности не может неограниченно возрастать при увеличении высокочастотного поля. Когда угол прецессии приближается к 90°, должно наступить насыщение резонансного поглощения, что характеризуется уменьшением энергии, поглощаемой образцом, т. е. в соответствии с (5.31) уменьшением резонансного максимума мнимой части восприимчивости $\chi''_{\text{рез}}$. Одновременно уменьшается статическая составляющая намагниченности $\langle M_z \rangle$; решение классического уравнения движения [202] показывает, что эти две величины пропорциональны друг другу: $\chi''_{\text{рез}} \sim \langle M_z \rangle$.

Используя диссипативный член в форме Блоха, получаем для сферического образца [202]

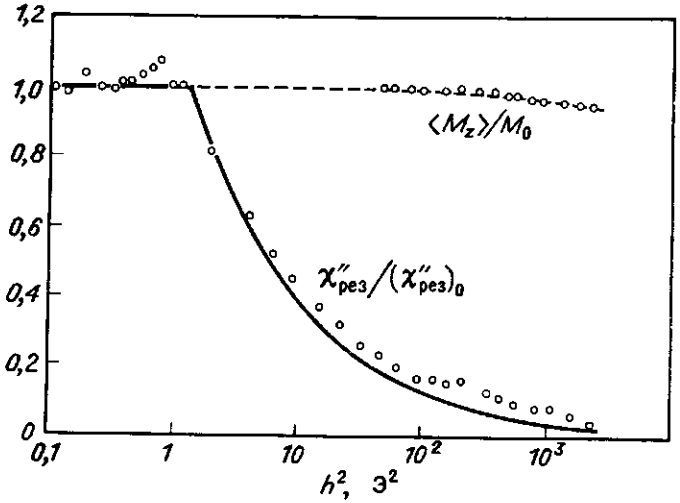
$$\frac{\langle M_z \rangle}{M_0} = \frac{\chi''_{\text{рез}}}{\chi''_0} = \left(1 + \frac{1}{4}\gamma^2 h^2 T_1 T_2\right)^{-1}, \qquad (5.112)$$

где $M_0 = |\mathbf{M}|$, χ''_0 — резонансное значение мнимой части восприимчивости в слабом высокочастотном поле ($h \to 0$), а T_1 и T_2 — времена релаксации продольной и поперечной компонент намагниченности. Отметим, что $T_2 = 2(\gamma \Delta H)^{-1}$. Если высокочастотное магнитное поле имеет круговую поляризацию, то физическая причина насыщения заключается в том, что при угле прецессии $\Theta = 90°$ вектор намагниченности движется в плоскости xy ($\langle M_z \rangle = 0$), оставаясь почти параллельным вращающемуся высокочастотному полю, т. е. наступает очевидное «насыщение» динамической намагниченности. Дальнейшее увеличение угла прецессии невозможно. Если высокочастотное поле линейно поляризовано, векторы намагниченности движутся уже не по круговой траектории, однако и теперь $\langle M_z \rangle = 0$ при $\langle \Theta \rangle = 90°$.

Если бы прецессия оставалась однородной и постоянная затухания α не зависела от величины высокочастотного поля, то угол прецессии достигал бы 90° при $h = \Delta H = 2\alpha H_{\text{рез}}$. Однако результаты экспериментов Бломбергена и др. [202, 203] показывают, что спад $\chi''_{\text{рез}}$ начинается при значительно более слабых полях, чем следует из этого условия, а именно при полях $h \approx (1/50)\,\Delta H$. В то же время при таких полях, вопреки требованию $\chi''_{\text{рез}} \sim \langle M_z \rangle$, величина $\langle M_z \rangle$ остается практически неизменной (фиг. 5.56). Одновременно возникают другие аномалии; прежде всего, появляется дополнительный максимум поглощения в области малых постоянных полей (фиг. 5.57). Отсюда ясно, что теория, основанная на учете только однородной прецессии, не может объяснить все эти явления.

В линейном приближении мы имели независимые уравнения движения для отдельных спиновых волн (если не вводились дополнительные возмущающие члены). В отличие от этого, если искать общее решение нелинейного уравнения движения в виде ряда Фурье (5.78), то оказывается, что после подстановки этого ряда в уравнение в нем появятся произведения амплитуд спиновых волн с различными $\mathbf{k}$. Следовательно, спиновые волны уже не могут существовать независимо друг от друга. В стационарном

решении нелинейного уравнения движения к однородному типу прецессии «подмешаны» спиновые волны с $\mathbf{k} \neq 0$. Этому соответствует отличная от нуля вероятность превращения магнонов с $\mathbf{k} = 0$ в магноны с $\mathbf{k} \neq 0$ и обратно. Таким образом, нелинейность уравнения движения приводит к тому, что и в отсутствие неоднородностей или других возмущений происходит возбуждение магнонов, которые оказывают влияние на характер прецессии.

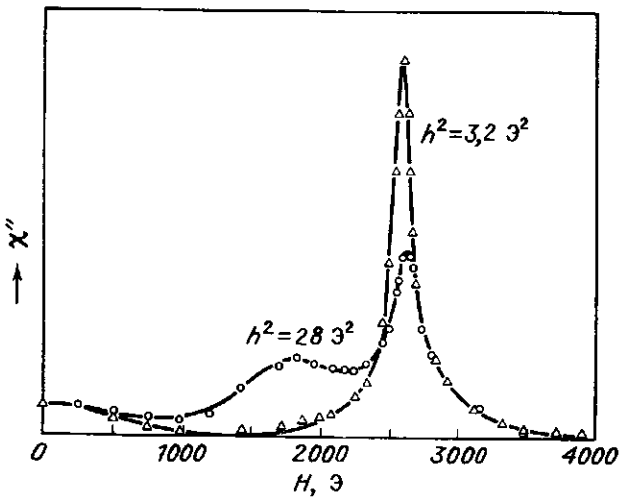


Фиг. 5.56. Зависимость величин $\chi''_{\text{рез}}/(\chi''_{\text{рез}})_0$ и $\langle M_z \rangle / M_0$ от квадрата амплитуды высокочастотного поля для монокристалла Ni-феррита. (По Бломбергену и Дэймону [203].)

Теория, которая позволила объяснить аномалии, возникающие при ферромагнитном резонансе в сильных высокочастотных полях, а именно *преждевременное насыщение* $\chi''_{\text{рез}}$ и появление *дополнительного максимума поглощения*, была разработана Сулом [12]. В этой теории оба упомянутых явления связываются с нестабильностью определенных спиновых волн, возникающей под воздействием однородной прецессии при больших углах ее. Нестабильность заключается в том, что спиновые волны, которые вследствие нелинейности уравнения движения связаны с однородной прецессией, при достижении некоторого критического значения угла прецессии начинают быстро нарастать. Они отнимают энергию от однородной прецессии и препятствуют, таким образом, дальнейшему росту угла прецессии. Если постепенно увеличивать амплитуду высокочастотного поля, то сначала угол прецессии возрастает пропорционально полю. Однако после достижения так называемого порогового значения высокочастотного поля, соответствующего критическому углу прецессии, рост угла прецессии

прекращается и стационарное движение магнитного момента складывается из однородной прецессии (с углом прецессии, равным критическому) и определенных спиновых волн. Число таких спиновых волн с $\mathbf{k} \neq 0$ гораздо больше того значения, которое соответствовало бы равновесному состоянию при температуре образца. Поэтому, когда поле достигает порогового значения, z-компонента и величина вектора намагниченности не остаются постоянными, а начинают уменьшаться [см. выражения (5.95) и (5.96)].

Согласно Сулу, существует два вида упомянутых нестабильностей, которые ответственны за разные эффекты: одни обусловли-



Фиг. 5.57. Ферромагнитное резонансное поглощение в монокристалле Ni-феррита для высокочастотных полей различной амплитуды. (По Дэймону [150].)

вают аномальный ход $\chi''_{\text{рез}}(h)$, другие — возникновение дополнительного максимума поглощения. Говоря о существовании двух различных видов нестабильности, мы имеем в виду, что существуют две сравнительно узкие группы спиновых волн, которые могут возрастать под воздействием однородной прецессии. Необходимая для такого возрастания передача энергии однородной прецессии спиновым волнам осуществляется в каждом из двух случаев при помощи разных механизмов. В одном случае она происходит посредством трехмагнонного процесса, при котором уничтожается магнон с $\mathbf{k} = 0$ и вместо него возникают два магнона с $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2 \neq 0$. Требование сохранения энергии и импульса (см. § 5.5) ведет к условиям

$$\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2 = \mathbf{k},$$
$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{-\mathbf{k}},$$

откуда следует, что

$$\omega_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\omega, \tag{5.113}$$

где ω обозначает частоту высокочастотного поля. Во втором случае имеет место четырехмагнонный процесс, при котором исчезают два магнона с $\mathbf{k} = 0$ и возникают два магнона с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$. Из условия сохранения энергии следует тогда, что

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega. \tag{5.114}$$

Нетрудно догадаться, что этот процесс соответствует основному максимуму резонансного поглощения, тогда как первый ответствен за дополнительный максимум. Заметим, что при четырехмагнонном процессе, ведущем к насыщению основного резонанса, возбуждаются спиновые волны с волновым вектором, параллельным постоянному магнитному полю ($\Theta_{\mathbf{k}} = 0$); при нестабильности же, связанной с дополнительным максимумом, возбуждаются спиновые волны, для которых $0 < \Theta_{\mathbf{k}} < \pi/4$ [12].

Чтобы понять причину возникновения дополнительного максимума, необходимо вспомнить, как выглядит спектр спиновых волн малого эллипсоида. Из дисперсионного соотношения $\omega = \omega(\mathbf{k})$ [выражение (5.85)] следует, что при заданном значении $|\mathbf{k}|$ частота является функцией формы образца, намагниченности $|\mathbf{M}|$ и внешнего постоянного поля H. Для данного образца $\omega_{\mathbf{k}}$ является возрастающей функцией H, поэтому можно считать, что с ростом постоянного поля весь спектр (см. фиг. 5.40) перемещается вверх. Если включить высокочастотное поле с заданной частотой ω, то, согласно теории Сула, в некоторых пределах изменения частоты ω и поля H будут существовать спиновые волны с определенным волновым вектором $\mathbf{k}$, удовлетворяющие условию (5.113) и способные к нестабильному росту. Так как частота приложенного поля ω существенно отличается от резонансной частоты однородной прецессии при том же значении H, такие спиновые волны могут явиться причиной возникновения дополнительного максимума поглощения. В другом случае дополнительный максимум сливается с основным, и тогда трехмагнонный процесс участвует в насыщении основного резонанса. Какой из этих случаев реализуется, зависит от того, будет частота высокочастотного поля ω больше или меньше характеристической частоты, совпадающей для сферы с (5.107)

$$\omega_{\text{пр}} = 2N_{\perp}\gamma M; \tag{5.115}$$

здесь $N_{\perp}$ — размагничивающий фактор в направлении, перпендикулярном оси эллипсоида вращения. Дополнительный максимум появляется только при $\omega > \omega_{\text{пр}}$, тогда как в случае $\omega < \omega_{\text{пр}}$ можно говорить только о насыщении основного резонанса.

Величина порогового высокочастотного поля, при котором возникает нестабильность, ведущая к появлению дополнительного максимума, в первом приближении определяется соотношением [12]

$$h'_{\text{пор}} \approx \frac{(\omega-\omega_r)\,\Delta H_k}{2\pi\gamma M}. \qquad (5.116)$$

Согласно Сулу, насыщение основного резонанса наступает тогда, когда амплитуда высокочастотного поля превышает пороговое значение

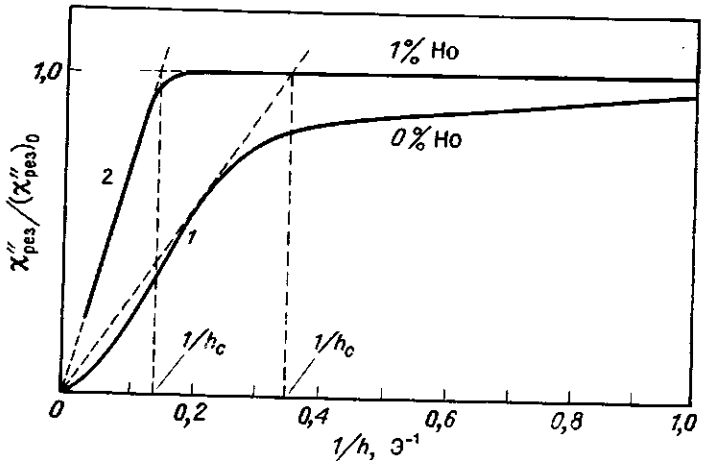
$$h_{\text{пор}} = \Delta H\left(\frac{\Delta H_k}{4\pi M}\right)^{1/2}. \qquad (5.117)$$

Величина ΔH_k в выражениях (5.116) и (5.117) представляет собой ширину резонансной линии спиновых волн, в то время как ΔH есть ширина линии, измеренная при ферромагнитном резонансе. Выражение (5.116) получено в предположении, что на кривой $\chi''(H)$ имеется самостоятельный дополнительный максимум; при этом в насыщении основного резонанса принимают участие четырехмагнонные процессы. Такой случай часто встречается в экспериментах. Если предположить, что спиновая нестабильность является причиной насыщения резонанса, то величина $\chi''_{\text{рез}}$ должна оставаться постоянной при $h < h_{\text{пор}}$ и убывать, когда поле h превысит пороговое значение. Спад должен начинаться внезапно при $h = h_{\text{пор}}$ и, согласно теории, соответствовать зависимости $\chi''_{\text{рез}} \sim h^{-1}$. Однако результаты экспериментов, как правило, не подтверждают этих предсказаний: либо зависимость $\chi''_{\text{рез}}$ от h не имеет резкого излома при $h = h_{\text{пор}}$, либо, если даже наблюдается более или менее резкое изменение $\chi''_{\text{рез}}$ при $h = h_{\text{пор}}$, зависимость $\chi''_{\text{рез}} \sim h^{-1}$ не выполняется в широких пределах изменения h (фиг. 5.58). Чтобы устранить это расхождение, Сул, Шлёманн и др. [14, 28] ввели предположение о том, что в насыщении резонанса участвует процесс двухмагнонного рассеяния, вызванного неоднородностями.

Согласно этому предположению, двухмагнонное рассеяние, которое является одним из основных механизмов, определяющих ширину резонансной линии в слабых полях (см. § 5.5), усиливает возбуждение спиновых волн, возникающих в результате нелинейного четырехмагнонного процесса, и поэтому число возбужденных таким образом спиновых волн уже при $h < h_{\text{пор}}$ достигает значительной величины. Поэтому $\chi''_{\text{рез}}$ начинает постепенно уменьшаться уже в слабых полях, и возникновение нестабильности не сопровождается сколько-нибудь резким изломом кривой $\chi''_{\text{рез}}(h)$. В области слабых и средних полей, согласно этой теории, должна иметь место квадратичная зависимость $(\chi''_{\text{рез}})_0 - \chi''_{\text{рез}} \sim h^2$. Такая зависимость была экспериментально обнаружена в работе [14]

на поликристаллических образцах. Однако, как было показано в работах [204—206], для количественного объяснения зависимостей $\chi''_{\text{рез}}(h^{-1})$ необходимо учесть также линейные и нелинейные взаимодействия спиновых волн друг с другом [1]). Эти взаимодействия играют важную роль и при установлении стационарных значений угла прецессии при резонансе [204, 205].

С точки зрения теории и ее экспериментальной проверки очень большое значение имеет величина ΔH_k, которая характеризует



Фиг. 5.58. Зависимости величины $\chi''_{\text{рез}}/(\chi''_{\text{рез}})_0$ от h^{-1} для чистого $Y_3Fe_5O_{12}$ (кривая 1) и того же граната с 1% Ho^{3+} (кривая 2). (По Грину и Шлёманну [190].)

Штриховые линии соответствуют линейной зависимости, вытекающей из первоначальной теории Сула. Для феррита-граната иттрия с добавкой гольмия, которая приводит к увеличению вклада релаксации, связанной с примесными ионами, эксперимент лучше согласуется с теорией, чем в случае чистого феррита-граната иттрия, когда двухмагнонное рассеяние более заметно.

время релаксации спиновых волн. Для ее определения в принципе можно было бы использовать соотношение (5.117) для порогового поля. Однако зависимость $\chi''_{\text{рез}}(h^{-1})$ в точке $h = h_{\text{пор}}$ не имеет ожидаемого излома, и для определения величины $h_{\text{пор}}$ нужно, например, экстраполировать прямолинейную часть зависимости $\chi''_{\text{рез}}(h^{-1})$ (как показано на фиг. 5.58), либо совмещать (используя ΔH_k как подгоночный параметр) экспериментальную зависимость с кривой, следующей из теории Лооса [206].

[1]) Последовательная нелинейная теория явлений, происходящих за порогом возбуждения спиновых волн (при $h > h_{\text{пор}}$), которая строго учитывает взаимодействия спиновых волн между собой, развита в работах [237*, 238*] (см. также [239*]). Наиболее подробно в этой теории рассмотрен случай продольной накачки (см. ниже). — *Прим. перев.*

Продольная накачка

При $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ процесс возбуждения спиновых волн носил косвенный характер и осуществлялся при участии однородной прецессии намагниченности; при этом магноны с $\mathbf{k} = 0$ превращались в магноны с $\mathbf{k} \neq 0$. В отличие от этого, в случае $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ при выполнении определенных условий возникает возможность непосредственного возбуждения спиновых волн высокочастотным полем. Такой метод возбуждения спиновых волн, называемый обычно *продольной* (или параллельной) *накачкой*, был предложен Шлёманном [14, 207] и Моргенталером [208]. Изложение основ теории этого метода и его применений читатель может найти в работе Хаубенрайссера [209] [1]). Необходимым условием возбуждения спиновых волн высокочастотным магнитным полем $\mathbf{h}$, параллельным постоянному полю, является наличие связи между $\mathbf{h}$ и прецессией намагниченности спиновой волны. Для этого требуется, чтобы прецессия была не круговой, а эллиптической; намагниченность содержит тогда отличную от нуля компоненту, параллельную $\mathbf{h}$ (а следовательно, и $\mathbf{H}$) и осциллирующую с частотой, равной удвоенной частоте спиновой волны. Такое положение имеет место и в случае однородной прецессии с $\mathbf{k} = 0$ (см. стр. 253). Но если для появления эллиптичности однородной прецессии необходима анизотропия формы образца или какая-либо другая анизотропия (т. е. нарушение цилиндрической симметрии системы), то в случае спиновой волны с $\mathbf{k} \neq 0$ достаточно внутреннего размагничивающего поля (см. стр. 213), которое пропорционально $\sin \Theta_{\mathbf{k}}$ и поэтому не обращается в нуль, если $\sin \Theta_{\mathbf{k}} \neq 0$ ($\Theta_{\mathbf{k}}$ — угол между волновым вектором и направлением поля $\mathbf{H}$) [2]). Кроме того, для возбуждения стоячей спиновой волны с круговой частотой $\omega_{\mathbf{k}}$ продольным высокочастотным полем необходимо, чтобы частота поля удовлетворяла условию

$$\omega = 2\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}} + \omega_{-\mathbf{k}}. \tag{5.118}$$

При этом учтено, что стоячая волна представляет собой наложение двух бегущих волн с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$.

Если мы будем решать уравнение движения (5.5) для случая возбуждения продольным высокочастотным полем, то увидим, что само это возбуждение (в отличие от случая поперечного высокочастотного поля) является нелинейным. Причина заключается в том, что продольное высокочастотное поле входит в уравнение только в виде произведений с динамическими составляющими

[1]) См. также [240*].—*Прим. перев.*

[2]) Если мы запишем дисперсионное соотношение (5.85) для спиновых волн в виде, аналогичном (5.38а), $\omega_{\mathbf{k}}^2/\gamma^2 = H_{x\mathbf{k}}^{\text{эфф}} \cdot H_{y\mathbf{k}}^{\text{эфф}}$, то заметим, что для $0 < \Theta_{\mathbf{k}} < \pi$ имеет место неравенство $H_{x\mathbf{k}}^{\text{эфф}} \neq H_{y\mathbf{k}}^{\text{эфф}}$, которое представляет собой другую форму условия эллиптичности прецессии.

намагниченности. Это означает, что мощность, поглощаемая спиновой системой, растет не только пропорционально амплитуде поля h, но и пропорционально числу возбужденных спиновых волн. С другой стороны, мощность, передаваемая спиновой системой решетке путем релаксации, пропорциональна только числу магнонов. При увеличении амплитуды возбуждающего высокочастотного магнитного поля поглощаемая мощность растет быстрее, чем диссипируемая, вследствие чего возникает пороговое поле, т. е. максимальное поле, при котором вся поглощенная спиновой системой мощность еще может быть передана в решетку. При $h > h_{\text{пор}}$ это уже невозможно, и возникает нестабильность, заключающаяся в экспоненциальном росте во времени амплитуд спиновых волн (т. е. числа магнонов) [1]).

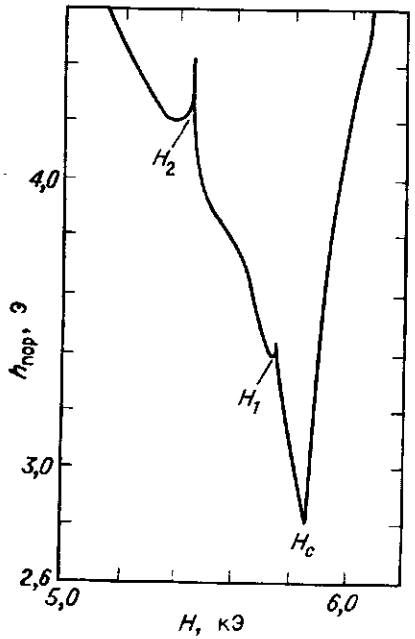
Именно вследствие такой нестабильности возбуждение спиновых волн продольным переменным полем может экспериментально наблюдаться при $h > h_{\text{пор}}$. Поскольку пороговое поле является функцией волнового вектора возбуждаемых спиновых волн, возбуждаются сначала только те волны, для которых пороговое поле $h_{\text{пор}}$ минимально. Какие это будут волны, зависит в первую очередь от величины постоянного магнитного поля H и частоты высокочастотного поля ω. Изменяя ω и H, мы имеем возможность по отдельности возбуждать спиновые волны с различными $\mathbf{k}$ и изучать, в частности, их релаксационные свойства, характеризуемые величинами ΔH_k. Таким образом, продольную накачку можно рассматривать в определенном смысле как метод «*спин-волновой спектроскопии*». Величина ΔH_k и пороговая амплитуда высокочастотного поля $h_{\text{пор}}$ связаны соотношением (которое можно получить из условия баланса энергии)

$$h_{\text{пор}} = \frac{\omega \Delta H_k}{4\pi M \gamma \sin^2 \Theta_{\mathbf{k}}}. \tag{5.119}$$

Как следует из этого выражения, в экспериментах по продольной накачке возбуждаются прежде всего спиновые волны с волновыми векторами, перпендикулярными постоянному магнитному полю (с $\Theta_{\mathbf{k}} = \pi/2$). Для них внутреннее размагничивающее поле и, следовательно, эллиптичность будут наибольшими, и они сильнее всего связаны с высокочастотным полем. На фиг. 5.59 показана зависимость порогового поля $h_{\text{пор}}$ от постоянного магнитного поля (приложенного в направлении [111]) для монокристалла феррита-граната иттрия. При $H < H_c$ величина $h_{\text{пор}}$, если отвлечься от двух пиков при H_1 и H_2, растет с уменьшением поля

[1]) Конечно, с учетом реальных свойств системы при любых величинах $h > h_{\text{пор}}$ в конце концов установится стационарное состояние (или режим низкочастотных колебаний). Вопросы установления стационарного состояния и вообще поведения спиновой системы при $h > h_{\text{пор}}$ подробно рассмотрены в работах [237*—239*].— *Прим. перев.*

(фиг. 5.59). Эта область соответствует возбуждению спиновых волн с $\Theta_{\mathbf{k}} = \pi/2$, в чем можно убедиться путем анализа дисперсионного соотношения (5.85) или соответствующего ему спектра, представленного на фиг. 5.40. В экспериментах по продольной накачке обычно $\omega = 2\omega_{\mathbf{k}} = \text{const}$, поэтому спиновые волны с $\Theta_{\mathbf{k}} = \pi/2$ и $\omega_{\mathbf{k}} = \omega/2$ могут существовать лишь при таких значениях H, при которых верхний край полосы частот спинволнового спектра пересекает линию $\omega_{\mathbf{k}} = \omega/2$. Максимальная величина H, удовлетворяющая этому условию, и есть H_c. При $H \to H_c$ волновое число возбуждаемых спиновых волн стремится к нулю. Если величина поля становится больше H_c, условие $\omega = 2\omega_{\mathbf{k}}$ уже не может удовлетворяться для спиновых волн с $\Theta_{\mathbf{k}} = \pi/2$, и возбуждаются спиновые волны с $\Theta_{\mathbf{k}} < \pi/2$. Поскольку эллиптичность их уменьшается с уменьшением $\Theta_{\mathbf{k}}$, пороговое поле при $H > H_c$ возрастает при увеличении H; при $\Theta_{\mathbf{k}} \to 0$, согласно (5.119), $h_{\text{пор}} \to \infty$.



Фиг. 5.59. Зависимость пороговой величины СВЧ поля $h_{\text{пор}}$ от постоянного поля для феррита-граната иттрия. (По Турнеру [210].)

Частота 34,6 ГГц, поле направлено по оси [111].

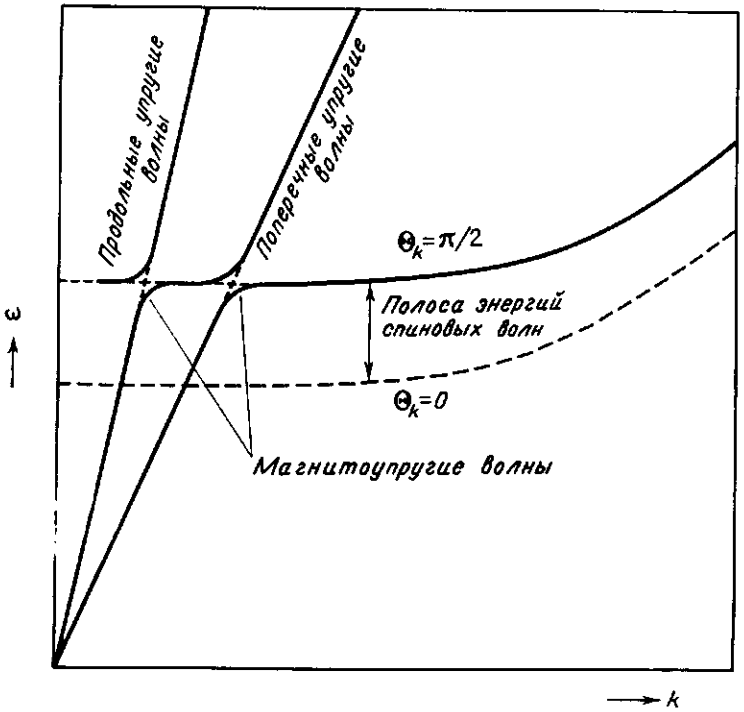
Два пика на кривой $h_{\text{пор}}(H)$ при H_1 и H_2 (см. фиг. 5.59) обусловлены взаимодействием спиновых волн с колебаниями решетки, которое осуществляется посредством магнитоупругой связи [211]. Положения пиков определяются точками пересечения дисперсионной кривой спиновых волн с дисперсионными кривыми фононов (фиг. 5.60) и связаны с величиной константы неоднородного обменного взаимодействия D, которая входит в соотношения [1])

$$\frac{Dk^2}{\gamma\hbar} = H_c - H, \qquad D = a^2 H_{\text{обм}}. \tag{5.120}$$

В точке пересечения дисперсионных кривых фононы и магноны имеют одинаковые частоты и волновые числа. Поэтому, зная

[1]) Выражение (5.120) следует из дисперсионного соотношения (5.85), если учесть, что H_c есть предел поля H при $\Theta_{\mathbf{k}} = \pi/2$ и $\mathbf{k} \to 0$.

скорости упругих волн в кристалле, можно найти волновые числа, соответствующие точкам пересечения, и с помощью соотношения



Фиг. 5.60. Дисперсионные кривые спиновых волн и упругих волн (фононов).

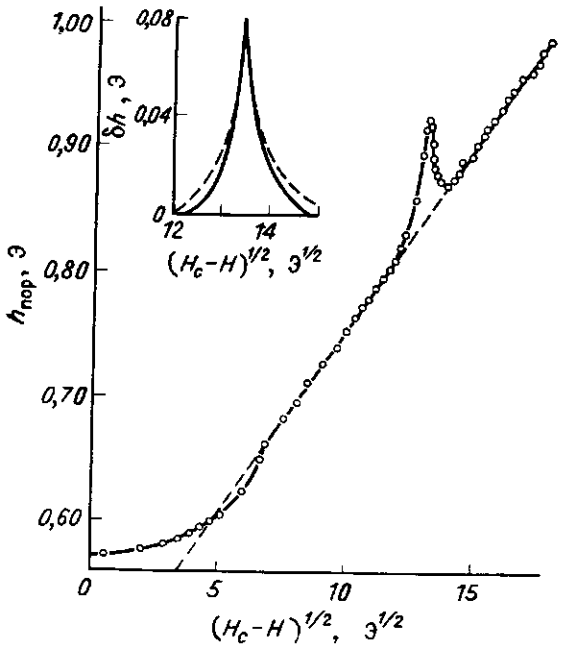
В случае, когда постоянное магнитное поле направлено по оси [111], могут возбуждаться как продольные, так и поперечные магнитоупругие волны, а в случае, когда поле направлено по оси [100], — только поперечные волны.

(5.120) определить обменную константу D. Найденные таким образом значения D для некоторых веществ приведены в табл. 5.8. Ширина магнитоупругих пиков связана с значениями магнито-

Таблица 5.8

Вещество	T, К	Частота накачки, ГГц	D, Э·см²
Феррит-гранат иттрия	300	11,4	$5{,}17\cdot10^{-9}$
» »	4,2	11,4	$4{,}90\cdot10^{-9}$
» »	4,2	34,7	$4{,}50\cdot10^{-9}$
Феррит-гранат европия	4,2	34,7	$5{,}50\cdot10^{-9}$
Феррит лития	300	34,7	$8{,}80\cdot10^{-9}$

упругих констант B_1 и B_2. Они были измерены таким методом для целого ряда веществ (см., например, [211, 212]). Наличие магнитоупругих пиков объясняется возбуждением связанных магнон-фононных состояний или магнитоупругих волн. Пик в точке H_1 соответствует продольным, а пик в точке H_2 — поперечным упругим волнам. Если магнитные поля **H** и **h** направлены по оси



Фиг. 5.61. Экспериментальная зависимость порогового СВЧ поля от величины $(H_c - H)^{1/2}$ для феррита-граната иттрия. (По Олсону [222].)

$T = 194$ К. Частота накачки $\omega/2\pi = 23{,}2$ ГГц, магнитные поля параллельны оси [100]. Магнитоупругий пик $\delta h_{пор}$ изображен отдельно в увеличенном масштабе; штриховой линией показана найденная теоретически форма пика.

[100], наблюдается только один пик, соответствующий поперечным упругим волнам (фиг. 5.61).

Из приведенного обзора следует, что резонансные явления в нелинейной области весьма многообразны. Кроме того, их изучение позволяет глубже понять микроскопические механизмы резонансных процессов (проблема релаксации, возбуждение и взаимодействия спиновых волн и др.). Метод продольной накачки оказался в этом смысле особенно плодотворным. Однако с учетом общей направленности данной книги мы не смогли коснуться многих важных сторон проблемы. Большой интерес представляет, например, вопрос о влиянии магнитной кристаллографической

анизотропии на пороговое поле $h_{пор}$ [213—216] и на анизотропию параметра релаксации спиновых волн, которая была исследована Фойгтом [217]. Очень интересна также проблема установления равновесного состояния при $h > h_{пор}$ [204, 205, 218] [1]). Заметим, что нелинейные явления при ферромагнитном резонансе, как «классические» (не связанные с возбуждением спиновых волн), так и «аномальные» (связанные с нестабильностями при возбуждении спиновых волн) нашли применение в технике сверхвысоких частот (параметрический ферромагнитный усилитель [219], генератор гармоник и смеситель диапазона СВЧ [220], ограничитель мощности [221] [2]).)

Литература

1. *Bohm B. D.*, Quantum Theory, New York, 1952. (Имеется перевод: *Д. Бом*, Квантовая теория, Физматгиз, М.— Л., 1961.)
2. *Ландау Л.*, *Лифшиц Е.*, Phys. Zs. Sowjetunion, 8, 153 (1935). (Имеется перевод: *Л. Д. Ландау*, Собрание трудов, т. 1, «Наука», М., 1965.)
3. *Griffiths J. H. E.*, Nature, 158, 670 (1946). (Имеется перевод в [241*].)
4. *Kittel C.*, Phys. Rev., 71, 270 (1947). (Имеется перевод в [241*].)
5. *Polder D.*, Phys. Rev., 73, 1120 (1948).
6. *Polder D.*, Phil. Mag., 40, 99 (1949). (Имеется перевод в [241*].)
7. *Van Vleck J. H.*, Phys. Rev., 78, 266 (1950). (Имеется перевод в [241*].)
8. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., 91, 1085 (1953).
9. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., 93, 68 (1954).
10. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., 119, 1496 (1960).
11. *Schlömann E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 2, 214 (1957).
12. *Suhl H.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 209 (1956). (Имеется перевод в [242*].)
13. *Clogston A. M.*, *Suhl H.*, *Walker L. R.*, *Anderson P. W.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 129 (1956). (Имеется перевод в [242*].)
14. *Schlömann E.*, *Green J. J.*, *Milano U.*, Journ. Appl. Phys., 31, 386 S (1960). (Имеется перевод в [243*].)
15. *Callen H. B.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 256 (1958).
16. *Bloembergen N.*, Phys. Rev., 78, 572 (1950). (Имеется перевод в [241*].)
17. *Haas C. W.*, *Callen H. B.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York — London, 1963, ch. 10.
18. *Rado G. T.*, Trans. IRE, AP-4, 512 (1956).
19. *Artman J. O.*, Phys. Rev., 105, 62, (1957).
20. *Artman J. O.*, Proc. IRE, 44, 1284 (1956).
21. *Clarricoats P. J. B.*, Microwave Ferrites, J. Wiley, New York, 1961.
22. *Lax B.*, *Button K. J.*, Microwave Ferrites and Ferrimagnetics, McGraw-Hill, New York, 1962. (Имеется перевод: *Б. Лакс*, *К. Баттон*, Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики, «Мир», 1965.)
23. *Fox A. G.*, *Miller S. E.*, *Weiss M. T.*, Bell System Tech. Journ., 34, 5 (1955). (Имеется перевод: *А. Д. Фокс*, *С. Е. Миллер*, *М. Т. Вейс*, Свойства ферритов и их применение в диапазоне СВЧ, «Сов. радио», М., 1956.)

[1]) См. примечание на стр. 261.— *Прим. перев.*

[2]) Из перечисленных приборов только ферритовые ограничители мощности применяются в настоящее время в технике сверхвысоких частот.— *Прим. перев.*

24. *Schulz-DuBois E. O., Wheeler A. J., Sirvetz M. H.*, Trans. IRE, **MTT-6**, 423 (1958).
25. *Lax B.*, Trans. IRE, **MTT-6**, 5 (1958).
26. *Tien P. K., Suhl H.*, Proc. IRE, **46**, 700 (1958).
27. *Lax B., Button K. J., Roth L. M.*, Journ. Appl. Phys., **25**, 124 (1954).
28. *Schlömann E.*, Phys. Rev., **116**, 828 (1959).
29. *Button K. J., Hartwick T. S.*, Magnetism, vol. 1, ed. Rado G. T., Suhl H., Acad. Press, New-York — London, 1963, ch. 12.
30. *Soohoo R. F.*, Theory and Application of Ferrites, 1. ed., Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey, 1960.
31. *von Aulock W. H.*, Trans. IEEE, **Mag-2**, 251 (1966).
32. *von Aulock W. H., Fay C. E.*, Advances Electronics Electron Phys., ed. Marton L., Suppl. 5, Acad. Press, New York, 1968.
33. *Helszajn J.*, Principles of Microwave Ferrite Engeneering, J. Wiley, Interscience. New York, 1969.
34. *Smit J., Wijn H. P. J.*, Ferrites, Philips Technical Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: *Я. Смит, Х. Вейн*, Ферриты, ИЛ, 1962.)
35. *Tellegen B. D. H.*, Philips Res. Rep., 3, 81 (1948).
36. *Hogan C. L.*, Bell System Tech. Journ., 31, 1 (1952).
37. *Гуревич А. Г.*, Ферриты на сверхвысоких частотах, Физматгиз, М., 1960.
38. *Dillon J. E., Geschwind S., Jaccarino V.*, Phys. Rev., **100**, 750 (1955).
39. *Tannenwald P. E., Seavey M. H., Jr.*, Proc. IRE, **44**, 1343 (1956).
40. *Macdonald J. R.*, Proc. Phys. Soc., **A64**, 986 (1951). (Имеется перевод в [241*].)
41. *Joos G.*, Lehrbuch der theoretischen Physik, Akad. Verlag., Leipzig, 1954.
42. *Brown W. F., Jr.*, Micromagnetics, ed. Marshak R. E., Interscience Publ., New York — London, 1963.
43. *Morse P. M., Feshbach H.*, Methods of Theoretical Physics, vol. 1, McGraw-Hill, Inc., New York — London, 1953, Ch. II. (Имеется перевод: *Ф. М. Морс, Г. Фешбах*, Методы теоретической физики, т. 1, ИЛ, 1960.)
44. *Weiss M. T.*, IRE Nat. Conv. Rec., 3, № 8, 95 (1955).
45. *Weiss M. T., Anderson P. W.*, Phys. Rev., 98, 925 (1955).
46. *Smit J., Beljers H. G.*, Philips Res. Rep., **10**, 113 (1955).
47. *Polder D., Smit J.*, Rev. Mod. Phys., 25, 89 (1953).
48. *Tannenwald P. E.*, Phys. Rev., 99, 463 (1955).
49. *Schlömann E.*, Conf. Magnetism Magnet. Materials, Boston, 1956.
50. *Schlömann E.*, Raytheon Tech. Rep., R-15.
51. *Tannenwald P. E.*, Phys. Rev., **100**, 1713 (1955).
52. *Schlömann E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 6, 242 (1958).
53. *Schlömann E.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 1199 (1969).
54. *Schlömann E., Zeender J. R.*, Journ. Appl. Phys., 29, 341 (1958).
55. *Schlömann E.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 6, 257 (1958).
56. *Okamura T., Torizuka Y., Kojima Y.*, Phys. Rev., 88, 1425 (1952).
57. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., 6, 458 (1956).
58. *Frait Z.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 1 (1961).
59. *Rodrigue G. P., Pippin J. E., Wolf W. P., Hogan C. L.*, Trans. IRE, **MTT-6**, 83 (1958).
60. *Van Hook H. J., Green J. J.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 730 (1968).
61. *Winkler G., Hansen P.*, Mat. Res. Bull., 4, 825 (1969).
62. *Comstock R. L., Raymond J. J.*, Journ. Appl. Phys., 38, 3737 (1967).
63. *Hudson A. S., Ceram A. I.*, Marconi Rev., 33, 21 (1970).
64. *Rodrigue G. P.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1281 (1963).
65. *Sievers A. J., Tinkham M.*, Journ. Appl. Phys., 34, 1235 (1963).
66. *Кричик Г. С., Четкин М. В.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 359 (1962).
67. *Tinkham M.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1248 S (1962).
68. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., **111**, 813 (1958).

69. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., **113**, 771 (1959).
70. *Smit J., Wijn H. P. J.*, Advances Electronics Electron. Phys., vol. 6, Acad. Press, New York, 1954, p. 69.
71. *Calhoun B. A., Smith W. V., Overmayer J.*, Journ. Appl. Phys., 29, 427 (1958).
72. *Geschwind S., Walker L. R.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 163 S (1959).
73. *Foner S.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York, London, 1963, ch. 9.
74. *Keffer F., Kittel C.*, Phys. Rev., 85, 329 (1952). (Имеется перевод в [244*].)
75. *Nagamiya T., Yosida K., Kubo R.*, Adv. Phys., **4**, 1 (1955).
76. *Wangsness R. K.*, Phys. Rev., **95**, 339 (1954).
77. *Van Vleck J. H.*, Physica, **15**, 197 (1949).
78. *Dillon J. F., Jr., Nielsen J. W.*, Phys. Rev. Lett., **3**, 465 (1959).
79. *Kittel C.*, Phys. Rev., **76**, 743 (1949).
80. *Scott G. G.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 372 (1962).
81. *Bickford L. R.*, Phys. Rev., **76**, 137 (1949).
82. *Yager W. A., Galt J. K., Merritt F. R., Wood E. A.*, Phys. Rev., **80**, 744 (1950).
83. *Yager W. A., Galt J. K., Merritt F. R.*, Phys. Rev., 99, 1203 (1955). (Имеется перевод в [241*].)
84. *Miyadai T., Miyahara S., Matsuo Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **20**, 980 (1965).
85. *Belson H. S., Kriessman C. S.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 170 (1959).
86. *Schnitzler A. D., Folen V. J., Rado G. T.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1293 (1962).
87. *Brown S., Mayer A. J. P., Scott G. G.*, Compt. Rend., 238, 2502 (1954).
88. *Asch G.*, Compt. Rend., **249**, 1483 (1959).
89. *Dillon J. F., Jr.*, Phys. Rev., **105**, 759 (1957).
90. *Kittel C.*, Phys. Rev., **115**, 1587 (1959).
91. *Kittel C.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 11 S (1960).
92. *de Gennes P. G., Kittel C., Portis A. M.*, Phys. Rev., **116**, 323 (1959).
93. *Dillon J. F., Jr., Nielsen J. W.*, Phys. Rev. Lett., 3, 30 (1959). (Имеется перевод в [242*].)
94. *Dillon J. F., Jr.*, Phys. Rev., **127**, 1495 (1962).
95. *Гуревич А. Г., Мэн Сян-Чжэнь, Старобинец С. С., Соловьев В. И., Мыльникова И. Е.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **28**, 462 (1964).
96. *Соловьев В. И., Гуревич А. Г.*, ФТТ, **7**, 1761 (1965).
97. *Dillon J. F., Jr., Remeika J. P., Walker L. R.*, Journ. Appl. Phys., **18**, 2235 (1967).
98. *Clarke B. H.*, Brit. Journ. Appl. Phys., **18**, 727 (1967).
99. *Loos J.*, Czech. Journ. Phys., **B20**, 969 (1970).
100. *Van Vleck J. H., Orbach R.*, Phys. Rev. Lett., **11**, 65 (1963).
101. *Teale R. W., Tweedale K.*, Phys. Lett., 1, 298 (1962).
102. *Dillon J. F., Jr.*, Phys. Rev., **111**, 1476 (1958).
103. *Kittel C.*, Phys. Rev. Lett., **3**, 169 (1959).
104. *Kittel C.*, Phys. Rev., **117**, 681 (1960).
105. *Dillon J. F., Jr., Walker L. R.*, Phys. Rev., **124**, 1401 (1961).
106. *Walker L. R.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1243 (1962).
107. *Huber D. L.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 1005 (1965).
108. *Sievers A. J., Tinkham M.*, Phys. Rev., **124**, 321 (1961).
109. *Tinkham M.*, Phys. Rev., **124**, 311 (1961).
110. *Richards P. L.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1237 S (1963).
111. *Sievers A. J., Tinkham M.*, Phys. Rev., **129**, 1995 (1963).
112. *Ament W. S., Rado G. T.*, Phys. Rev., 97, 1558 (1955).
113. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., 15, 225 (1954).
114. *Walker L. R.*, Phys. Rev., **105**, 390 (1957). (Имеется перевод в [242*].)

115. *Walker L. R.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 318 (1958). (Имеется перевод в [242*].)
116. *Fletcher P. C., Bell R. O.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 687 (1957). (Имеется перевод в [242*].)
117. *White L. R., Solt I. H., Jr.*, Phys. Rev., **104**, 56 (1956). (Имеется перевод в [242*].)
118. *Dillon J. F., Jr.*, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 125 (1956).
119. *Fletcher P. C., Solt I. H., Jr., Bell R.*, Phys. Rev., **114**, 739 (1959). (Имеется перевод в [242*].)
120. *Suhl H., Anderson P. W.*, Phys. Rev., **100**, 1788 (1955).
121. *Keffer F., Kaplan H., Yafet Y.*, Am. Journ. Phys., **21**, 250 (1953).
122. *Valenta L.*, Czech. Journ. Phys., **7**, 127 (1957).
123. *Kittel C.*, Phys. Rev., **110**, 1295 (1958). (Имеется перевод в [242*].)
124. *Kittel C.*, Phys. Rev., **112**, 2139 (1958).
125. *Fraitová D.*, Czech. Journ. Phys., **B10**, 74 (1960).
126. *Fraitová D.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 500 (1961).
127. *Valenta L.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 830.
128. *Seavey M. H., Jr., Tannenwald P. E.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 227 S (1959).
129. *Frait Z., Mitchell E. N.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 316.
130. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, J. Wiley, New York — London, 1963. (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Квантовая теория твердых тел, «Наука», М., 1967.)
131. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **86**, 694 (1952). (Имеется перевод в [244*].)
132. *Sáenz A. W.*, Phys. Rev., **125**, 1940 (1962).
133. *Walker L. R.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York — London, 1963, ch. 8.
134. *Kowalewski L.*, Acta Phys. Pol., **20**, 675 (1961).
135. *Kowalewski L.*, Acta Phys. Pol., **21**, 121 (1962).
136. *Harris A. B.*, Phys. Rev., **132**, 2398 (1963).
137. *Kittel C.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B-1, 392 (1962).
138. *Sparks M., Loudon R., Kittel C.*, Phys. Rev., **122**, 791 (1961).
139. *Sparks M.*, Ferromagnetic Relaxation Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.
140. *LeCraw R. C., Spencer E. G., Porter C. S.*, Phys. Rev., **110**, 1311 (1958). (Имеется перевод в [242*].)
141. *LeCraw R. C., Spencer E. G.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 185 S (1959).
142. *Гуревич А. Г., Гублер И. Е.*, ФТТ, **1**, 1847 (1959).
143. *Remeika J. P., Comstock R. L.*, Journ. Appl. Phys., **35**, 3320 (1964).
144. *Белов К. П., Белов В. Ф., Попова А. А.*, ЖЭТФ, 38, 1908 (1960).
145. *Heeger A. J., Blocker T. G., Ghosh S. K.*, Phys. Rev., **134**, A 399 (1964).
146. *Galt J. K., Yager W. A., Remeika J. P., Merritt F. R.*, Phys. Rev., **81**, 470 (1951).
147. *Galt J. K., Spencer E. G.*, Phys. Rev., **127**, 1572 (1962).
148. *Bickford L. R., Jr.*, Phys. Rev., **78**, 449 (1950). (Имеется перевод в [241*].)
149. *Jones R. V., Rodrigue G. P., Wolf W. P.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 434 (1958).
150. *Damon R. W.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. 1, Acad. Press, New York, 1963, ch. 11.
151. *Clogston A. M.*, Bell Syst. Tech. Journ., **34**, 739 (1955).
152. *Clarke B. H., Tweedale K., Teale R. W.*, Phys. Rev., 139, A 1933 (1965).
153. *White R. L.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 465 (1959).
154. *Clarke B. H., Teale R. W.*, Journ. Appl. Phys., **35**, 892 (1964).
155. *Clarke B. H.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **27**, 353 (1966).
156. *Hartmann-Boutron F.*, Phys. Condens. Matt., **2**, 80 (1964).
157. *Van Vleck J. H.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 401.
158. *Teale R. W.*, Proc. Phys. Soc., **92**, 411 (1967).

159. *Sparks M.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 1031 (1967).
160. *Hartmann-Boutron F.*, Czech. Journ. Phys., **A17**, 387 (1967).
161. *Robert C., Winter J. E.*, Compt. Rend., **253**, 2925 (1961).
162. *Clarke B. H.*, Phys. Rev., **139**, A 1944 (1965).
163. *Nielsen W. G., Hensel J. C., LeCraw R. C., Remeika J. P.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 1025 (1967).
164. *Seiden P. E.*, Phys. Rev., **133**, A 728 (1964).
165. *Tchernev D. I.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1338 (1967).
166. *Tchernev D. I.*, Thesis, M.I.T., Department of Electrical Eng., 1965.
167. *Judy J. H.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1328 (1966).
168. *Hartwick T. S., Smit J.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 3995 (1969).
169. *Hartwick T. S., Smit J.*, Journ. Phys., **C3**, 1376 (1970).
170. *Hunt R. P.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1330 (1966).
171. *Hunt R. P.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 2826 (1967).
172. *Goswami A. K., Rosenbloom M., Teale R. W.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 828 (1968).
173. *Соловьев В. Н.*, ФТТ, **6**, 2524 (1964).
174. *Smetana Z.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **30**, 1009 (1969).
175. *Maryško M.*, Phys. Stat. Sol., (a), **7**, K117 (1971).
176. *Tchernev D. I.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 826 (1968).
177. *Orbach R.*, Proc. Roy. Soc. **A264**, 458 (1961).
178. *Hodges L. R., Jr., Wilson W. R., Rodrigue G. P., Harrison G. R.*, Journ. Appl. Phys., **38**, 1127 (1967).
179. *Lehman K. A.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1087 (1966).
180. *Callen H. B., Pittelli E.*, Phys. Rev., **119**, 1523 (1960).
181. *Haas C. W., Callen H. B.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 157 S (1961).
182. *Haas C. W., Callen H. B.*, Phys. Rev., **122**, 59 (1961).
183. *Sturge M. D., Merritt F. R., Hensel J. C., Remeika J. P.*, Phys. Rev., **180**, 402 (1969).
184. *Sturge M. D., Merritt F. R., Hensel J. C., Remeika J. P., Gyorgy E. M., LeCraw R. C.*, Phys. Rev., **180**, 413 (1969).
185. *Krupička S., Šimša Z., Smetana Z.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 1016 (1968).
186. *Smetana Z.*, Phys. Stat. Sol., **25**, K87 (1968).
187. *Kopský V.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 1094 (1968).
188. *Kopský V.*, Czech. Journ. Phys., **B21**, 187, 205 (1971).
189. *Kopský V.*, Czech. Journ. Phys., **B22**, 143 (1972).
190. *Green J. J., Schlömann E.*, IRE, Trans., **MTT-8**, 100 (1960).
191. *Geschwind S., Clogston A. M.*, Phys. Rev., **108**, 49 (1957).
192. *Buffler C. R.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 172 S (1959). (Имеется перевод в [242*].)
193. *Buffler C. R.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 222 S (1960).
194. *Nielsen J. W.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 390 (1958).
195. *Nielsen J. W.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 51 S (1960).
196. *Laudise R. A., Linares R. C., Dearborn E. F.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1362 (1962).
197. *Spencer E. G., LeCraw R. C., Clogston A. M.*, Phys. Rev. Lett., **3**, 32 (1959).
198. *LeCraw R. C., Spencer E. G.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, Suppl. B 1, 401 (1962).
199. *Pincus P., Sparks M., LeCraw R. C.*, Phys. Rev., **124**, 1015 (1961).
200. *Kasuya T., LeCraw R. C.*, Phys. Rev. Lett., **6**, 223 (1961).
201. *Гуревич А. Г.*, Ферромагнитный резонанс, под ред. Вонсовского С. В., ГИФМЛ, 1961, гл. 8.
202. *Bloembergen N., Wang S.*, Phys. Rev., **87**, 392 (1952).
203. *Bloembergen N., Damon R. W.*, Phys. Rev., **85**, 699 (1952).
204. *Loos J.*, Czech. Journ. Phys., **B17**, 595 (1967).
205. *Loos J.*, Phys. Stat. Sol., **23**, 721 (1967).
206. *Loos J., Linzen A., Dušek J.*, Czech. Journ. Phys., **B20**, 211 (1970).

207. *Schlömann E.*, Raytheon Tech. Rep., R-48 (1959).
208. *Morgenthaler F. R.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 95 S (1960).
209. *Haubenreisser W.*, Zs. angew. Phys., **18**, 432 (1965).
210. *Turner E. H.*, Phys. Rev. Lett., **5**, 100 (1960).
211. *Morgenthaler F. R.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1289 (1963).
212. *Linzen D.*, Magnetismus (Int. Konf., Dresden, 1966), Deutsch. Verl. für Grundstoffindustrie, Lepizig, 1967.
213. *Haubenreisser W.*, *Linzen D.*, *Glauche E.*, Phys. Stat. Sol., **1**, 764 (1961).
214. *Haubenreisser W.*, *Linzen D.*, Phys. Stat. Sol., **2**, 734 (1962).
215. *Haubenreisser W.*, *Linzen D.*, Phys. Stat. Sol., **3**, 133 (1963).
216. *Haubenreisser W.*, Phys. Stat. Sol., **3**, K181 (1963).
217. *Voigt F.*, Ann. Phys., **21**, 202, 213. 219 (1968).
218. *Gottlieb B.*, *Suhl H.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 1508 (1962).
219. *Suhl H.*, Journ. Appl. Phys., **28**, 1225 (1957).
220. *Yepsen R. L.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 2627 (1961).
221. *Uebele G. S.*, Trans. IRE, **MTT-7**, 18 (1959).
222. *Olson F. A.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1281 (1963).
223. *Watanabe Y.*, *Saito S.*, *Takemoto S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **32**, 1500 (1972).
224*. *Тябликов С. В.*, ФММ, **3**, 3 (1956).
225*. *Besser P. J.*, Journ. Appl. Phys., **42**, 1570 (1971).
226. *Yu J. T.*, *Turk R. A.*, *Wigen P. E.*, Bull. Am. Phys. Soc., **18**, 418 (1973).
227*. *Вендик О. Г.*, *Калиникос Б. А.*, *Чарторижский Д. П.*, ФТТ, **16**, 2757 (1974).
228*. *Keffer F.*, Spin Waves, Handbuch der Physik, Bd. X, III/2, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
229*. *Ахиезер А. И.*, *Барьяхтар В. Г.*, *Пелетминский С. В.*, Спиновые волны, «Наука», М., 1967.
230*. *Гуревич А. Г.*, Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках, «Наука», М., 1973.
231*. *Schnitzler A. D.*, Phys. Rev., **129**, 151 (1963).
232*. *Яковлев Ю. М.*, *Винник М. А.*, *Годес Л. Г.*, *Рубальская Э. В.*, *Лаповок Б. Л.*, Изв. АН СССР, сер. физич., **36**, 1544 (1972).
233*. *Яковлев Ю. М.*, *Рубальская Э. В.*, *Годес Л. Г.*, *Лаповок Б. Л.*, *Бушуева Т. Н.*, ФТТ, **13**, 1151 (1971).
234*. *Гуревич А. Г.*, ФТТ, **16**, 1784 (1974).
235*. *Гуревич А. Г.*, *Анисимов А. Н.*, ЖЭТФ, **68**, 677 (1975).
236* *Анисимов А. Н.*, *Гуревич А. Г.*, ФТТ, **18**, 38 (1976).
237*. *Захаров В. Е.*, *Львов В. С.*, *Старобинец С. С.*, ЖЭТФ, **59**, 1200 (1970).
238*. *Зауткин В. В.*, *Захаров В. Е.*, *Львов В. С.*, *Мушер С. Л.*, *Старобинец С. С.*, ЖЭТФ, **62**, 1782 (1972).
239*. *Захаров В. Е.*, *Львов В. С.*, *Старобинец С. С.*, УФН, **114**, 609 (1974).
240*. *Моносов Я. А.*, Нелинейный ферромагнитный резонанс, «Наука», М., 1971.
241*. Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях, сб. статей под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1952.
242*. Ферриты в нелинейных сверхвысокочастотных устройствах, сб. статей под ред. А. Г. Гуревича, ИЛ, 1961.
243*. Нелинейные свойства ферритов в полях СВЧ, сб. статей под ред. А. Л. Микаэляна, ИЛ, 1963.
244*. Антиферромагнетизм, сб. статей под ред. С. В. Вонсовского, ИЛ, 1957.

Глава VI ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ

§ 6. 1. КРИВАЯ НАМАГНИЧИВАНИЯ

В § 4.1 мы говорили об энергии ферромагнитного кристалла и показали, каким образом условие минимального значения энергии чаще всего приводит к образованию доменной структуры. При этом предполагалось, что *внешнее* магнитное поле отсутствует, т. е. магнитостатическая энергия во внешнем поле не дает вклада в энергию кристалла. Теперь, напротив, нас будет интересовать, как изменяется магнитное состояние кристалла или соответствующая доменная структура при наложении магнитного поля. Правда, мы будем учитывать лишь такие состояния и их изменения, в которых значение спонтанной намагниченности можно считать постоянным. По этой причине, например, мы не будем рассматривать парапроцесс или такие случаи, при которых под влиянием магнитного поля изменяется магнитное состояние в узком смысле слова, т. е. изменяется основная конфигурация атомных магнитных моментов (см. § 3.1). Ограниченный таким образом круг задач будем называть проблемами технического намагничивания. Очевидно, что для рассмотрения такого рода задач достаточно использованного в § 4.1 макроскопического описания.

Если отвлечься от однодоменных частиц, то в отсутствие внешнего поля полный магнитный момент ферромагнитного кристалла, находящегося в основном состоянии, которое характеризуется абсолютным минимумом свободной энергии, равен нулю (размагниченное или в целом немагнитное состояние). Аналогично можно ожидать, что при наложении магнитного поля всегда будет существовать такое состояние, в котором свободная энергия ферромагнитного кристалла имеет абсолютный минимум; при этом, однако, добавка к потенциальной энергии, равная $-\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}$, приводит к тому, что результирующий магнитный момент отличен от нуля. Зависимость средней намагниченности ферромагнитного образца от напряженности магнитного поля H называют обычно кривой намагничивания. Вследствие необратимости процессов, протекающих при изменении магнитного поля, кривая намагничивания, однако, не является однозначно определенной и зависит от магнитной предыстории образца. Отсюда следует, что одно лишь исследование состояний, удовлетворяющих условию минимума свободной энергии, имеет ограниченное значение, если при этом одновременно не рассматривается, каким образом подобное состоя-

ние может быть достигнуто. Поэтому на передний план выступают явления, имеющие место во время процесса намагничивания образца; рассмотрением таких явлений мы прежде всего и займемся.

Элементарные процессы намагничивания

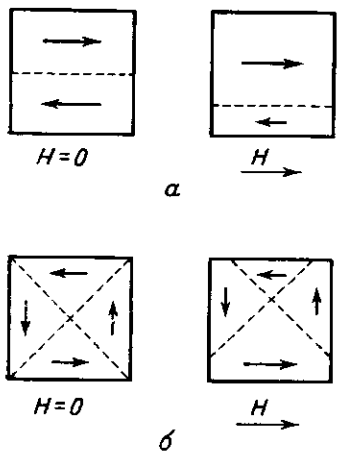
Все процессы, протекающие при намагничивании ферромагнитного тела, могут быть разбиты на две элементарные группы:

а) смещение доменных границ;

б) вращение вектора намагниченности.

Процессы обоих типов могут протекать обратимо или необратимо.

Рассмотрим сначала смещение границ. При этом намагничивание протекает таким образом, что объем ферромагнитных доменов, вектор намагниченности которых ориентирован благоприятно по отношению к действующему полю, растет за счет доменов с неблагоприятной ориентацией. Схематически этот процесс для 180°- и 90°-ных границ изображен на фиг. 6.1. Попытаемся теперь дать более подробное описание смещения границы, которую будем представлять себе как изолированную и невзаимодействующую с другими границами.

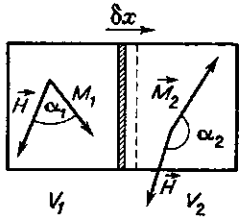


Фиг. 6.1. Намагничивание, осуществляемое путем смещения 180°-ных границ (*а*) и 90°-ных границ (*б*).

В действительности такое предположение является чрезмерным упрощением задачи. Если имеется более одной границы, то с энергетической точки зрения доменная структура в целом всегда стабильна, так что положение отдельной границы зависит от положения всех остальных границ. Вследствие наличия взаимодействия между границами их движения взаимосвязаны, так что в действительности речь идет о кооперативном явлении. Несмотря на то, что представление об одной изолированной границе является сильно упрощенным, оно может оказаться весьма полезным, поскольку, по крайней мере в принципе, позволяет сравнивать друг с другом почти все явления, связанные с движением границ.

Рассмотрим теперь изолированную границу с поверхностью S, разделяющую два домена, имеющие объемы V_1, V_2 и намагниченности $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$ (фиг. 6.2). Ориентация границ относительно векторов $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$ определяется общим требованием непрерывности

нормальной компоненты вектора намагниченности на границе, поэтому граница параллельна вектору $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$. Магнитостатическая энергия обоих доменов во внешнем поле $\mathbf{H}$ равна $-(V_1\mathbf{M}_1 + V_2\mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}$. Поле $\mathbf{H}$ должно быть достаточно малым, чтобы основ-



Фиг. 6.2.

ная конфигурация доменов сохранялась. При смещении границы на δx магнитостатическая энергия изменяется на величину

$$\delta E_H = -(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}S\delta x = -M_sH(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)S\delta x. \quad (6.1)$$

В частности, для 180°-ной границы и поля, параллельного вектору намагниченности, имеем $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 180°$, следовательно,

$$\delta E_H = -2M_sHS\delta x = -2M_sH\delta V. \quad (6.2)$$

Пусть граница до смещения на δx под действием поля $\mathbf{H}$ находилась в состоянии равновесия. Тогда из общего условия равновесия

$$\delta E^{\text{полн}} = \delta(E + E_H) = 0,$$

где E включает в себя все энергетические вклады (следовательно, также и энергию размагничивания E_d), за исключением потенциальной энергии во внешнем поле E_H, вытекает соотношение

$$-\delta E_H = M_sH(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)S\delta x = \delta E. \quad (6.3)$$

С помощью этого соотношения можно в принципе определить поле $H = H(x)$, удерживающее границу в состоянии равновесия в положении x

$$H(x) = [SM_s(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)]^{-1}\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_x. \quad (6.4)$$

Состояние равновесия можно рассмотреть еще более детально. Изменение энергии δE_H, описываемое выражением (6.1), очевидно, эквивалентно работе, совершаемой при перемещении границы на расстояние δx приложенной перпендикулярно к ее плоскости силой, равной по величине $SM_sH(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)$. Это означает, что магнитное поле оказывает на границу эффективное давление, величина которого (на 1 см² поверхности границы)

определяется соотношением

$$P = M_s H (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}. \qquad (6.5)$$

Под действием давления P граница может прийти в движение, которое будет продолжаться до тех пор, пока созданное магнитным полем давление, представляющее в этом случае движущую силу, не уравновесится с возвращающей силой, препятствующей изменению положения границы и обусловленному им увеличению энергии E. Возвращающая сила, рассчитываемая так же, как давление на поверхность границы, очевидно, равна

$$R = -\frac{1}{S}\frac{\partial E}{\partial x}; \qquad (6.6)$$

в состоянии равновесия имеем

$$P(\mathbf{H}) + R(x) = 0, \qquad (6.7)$$

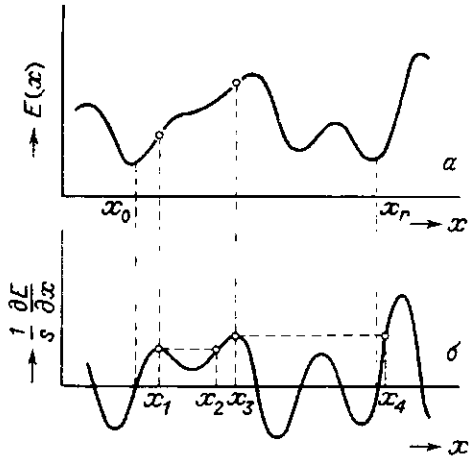
что соответствует условию (6.4).

Отсюда видно, что подвижность границы полностью определяется производной от энергии $\partial E/\partial x$. То обстоятельство, что энергия кристалла в отсутствие внешнего поля зависит от положения границы, обусловливается не только энергией размагничивания, но и энергией, связанной с различными дефектами и несовершенствами кристалла (дислокациями, порами, немагнитными включениями и т. д.) [1]). Влияние последних приводит к тому, что зависимость энергии кристалла от положения границ носит нерегулярный, флуктуирующий характер, как это показано схематически на фиг. 6.3, *а*. В отсутствие поля граница занимает какое-либо стабильное положение, определяемое локальным минимумом на кривой $E = E(x)$ или соответственно нулями функции $R(x) = -(1/S)(\partial E/\partial x)$, например положение x_0. Если теперь увеличивать напряженность поля от нулевого значения, то граница сначала будет двигаться обратимо [2]). При дальнейшем увеличении поля оно достигает некоторого определенного критического значения H_0, при котором давление $P = \mathbf{H}_0\cdot(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)$ как раз равно высоте первого максимума на кривой $-R(x)$

[1]) Некоторые из них, например поры и немагнитные включения, также в сущности связаны с энергией размагничивания, поскольку они приводят к возникновению магнитных полюсов внутри кристалла. Другой важный вклад в $\partial E/\partial x$ может вносить энергия стабилизации (наведенной анизотропии), обусловленная локальным упорядочением. Об этом мы будем говорить подробнее в § 6.3.

[2]) Положение границы x при каждом значении поля H представляет собой решение уравнения (6.7).

(фиг. 6.3, *б*); при этом граница освобождается из потенциальной ямы в окрестности точки x_0 и необратимо перемещается в точку $x = x_2$ (скачок Баркгаузена). Положение $x = x_1$, при котором происходит такой скачок границы, соответствует точке перегиба на кривой $E(x)$. При дальнейшем возрастании поля снова происходит обратимое смещение вплоть до точки x_3, за которым следует скачок в положение x_4, и т. д. Уже с первого взгляда очевидно, что при таких необратимых смещениях возникает гистерезис, поскольку при уменьшении поля до нуля граница не возвращается



Фиг. 6.3. К рассмотрению возникновения необратимых смещений.
а — зависимость энергии E от положения границы x; *б* — ход функции $S^{-1}(\partial E/\partial x)$.

в исходное положение, а остается в ближайшем стабильном положении, определяемом близлежащим минимумом на кривой $E(x)$, т. е. в точке x_r.

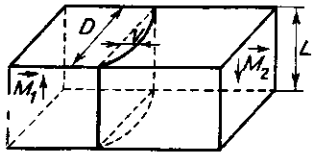
На основании этого рассмотрения легко получить выражение для восприимчивости при намагничивании посредством смещения границ. Предположим, что в поле H граница находится в равновесии в некотором положении x. Если мы увеличим поле на величину ΔH, то граница сместится на расстояние Δx. В результате компонента намагниченности в направлении поля возрастет на величину, равную $M_s(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)\,\Delta V/V$, где $\Delta V = S\,\Delta x$ — объем перемагниченной области. Отсюда получаем для восприимчивости (в произвольной точке кривой намагничивания и для произвольной величины ΔH):

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \frac{S}{V} M_s(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)\frac{\Delta x}{\Delta H}.$$

При $\Delta H \to 0$ получаем с помощью формулы (6.4) следующее выражение для *обратимой восприимчивости*:

$$\chi_{\text{обр}} = \left(\frac{dM}{dH}\right)_x = \frac{S}{V} M_s (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) \left(\frac{dH}{dx}\right)^{-1} = \\ = \frac{S^2}{V} \frac{M_s^2 (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2)^2}{\partial^2 E/\partial x^2}. \quad (6.8)$$

Особенно важен случай *начальной восприимчивости* χ_0, соответствующей размагниченному состоянию образца при $H = 0$ (положение границы $x = x_0$). Начальная восприимчивость χ_0 также определяется выражением (6.8), в котором производную $\partial^2 E/\partial x^2$ необходимо взять в точке $x = x_0$. Если в ферромагнитном образце имеется более одной границы, то необходимо произвести суммирование выражений типа (6.8) для всех доменных границ [1]).



Фиг. 6.4. Цилиндрическое изгибание доменной границы.

В случае поликристаллических образцов необходимо затем произвести еще соответствующее усреднение по углам α_1, α_2.

До сих пор молчаливо предполагалось, что доменные границы являются совершенно плоскими и жесткими, т. е. не деформируются при движении. В действительности же часто оказывается энергетически более выгодным, если граница, подвергающаяся воздействию внешнего поля, не сохраняет строго плоскую форму (см., например, [1]). Такой случай имеет место, когда ферромагнитный кристалл содержит дефекты (дислокации, включения, поры), препятствующие движению границы. Если дефекты, удерживающие границы, расположены вдоль прямых, параллельных вектору $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$, то происходит цилиндрическое изгибание границы (фиг. 6.4). При этом условие непрерывности нормальной компоненты намагниченности по-прежнему выполняется, так что в месте расположения границы не возникает магнитных полюсов. Тогда сила, удерживающая в равновесии границу, на которую со стороны поля действует давление $\mathbf{H}\cdot(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)$, обусловлена исключительно изменением энергии самой границы, которое, с одной стороны, определяется увеличением ее площади, а с другой стороны — связанным с ее искривлением изменением энергии

[1]) При этом величина V имеет смысл объема всего образца.

анизотропии. Условие равновесия при некотором заданном поле H тогда имеет вид

$$\mathbf{H}\cdot(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\,\delta V = \delta(S\sigma_w) \approx \bar{\sigma}_w \delta S; \quad (6.9)$$

здесь мы положили $\delta\sigma_w \approx 0$, а величина $\bar{\sigma}_w$ представляет собой среднее значение плотности энергии искривленной границы. Если заменить круговую дугу, которую в действительности образует граница, параболической дугой и использовать известные формулы, справедливые в случае малых изгибов

$$V = \frac{2}{3} DvL, \quad S = DL\left(1 + \frac{8/3 v^2}{D^2}\right),$$

то для зависимости от поля величины v, характеризующей прогиб границы, получим следующее выражение:

$$v = \frac{M_s(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_2) D^2}{8\bar{\sigma}_w} H. \quad (6.10)$$

Смысл использованных обозначений ясен из фиг. 6.4. Полагая, что среднее расстояние между границами равно d, получим для начальной восприимчивости выражение, выведенное Керстеном [2]:

$$\chi_0 = \left(\frac{\Delta M}{H}\right)_{H\to 0} = \frac{1}{6} \frac{M_s^2 D^2}{\sigma_w d}. \quad (6.11)$$

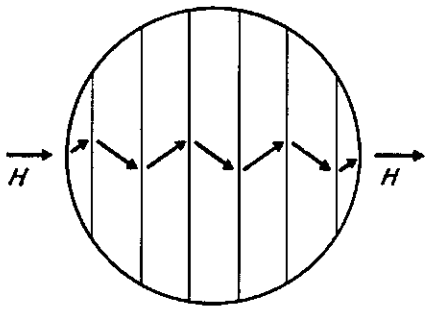
Дефекты, препятствующие движению границы, могут быть расположены таким образом, что вектор $\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ при изгибании границ не везде остается параллельным ее поверхности (такую ситуацию мы имеем, например, когда граница удерживается вдоль некоторого замкнутого контура). В этом случае в месте расположения границы возникают магнитные полюсы. Оказывается, что связанная с этими полюсами энергия размагничивания гораздо более эффективно препятствует деформации границы, чем повышение энергии границы вследствие возрастания ее площади. Предполагая, что после деформации граница приобретает форму эллипсоида вращения с малой полуосью v и большой полуосью $D/2$, можно получить для начальной восприимчивости выражение [3]

$$\chi_0 = \frac{M_0^4 D}{K^2 d}, \quad (6.12)$$

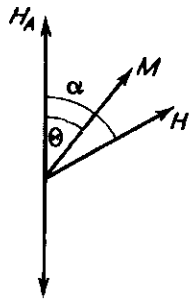
где K — константа анизотропии.

Если при наложении поля границы по какой-либо причине вообще не могут двигаться или если границы отсутствуют, то намагничивание осуществляется посредством процессов вращения.

Первый случай имеет место тогда, когда поле H ориентировано перпендикулярно к системе параллельных границ (фиг. 6.5) [1]. Вторая ситуация реализуется либо в случае однодоменных частиц, либо в конечной стадии процесса намагничивания, когда практически все границы уже исчезают. При вращательном механизме вектор намагниченности отклоняется от направления легкого намагничивания (см. § 4.1) и поворачивается в направлении поля.



Фиг. 6.5. Намагничивание многодоменного кристалла, осуществляющееся путем вращения векторов намагниченности (магнитное поле перпендикулярно плоскости границ).



Фиг. 6.6. К расчету восприимчивости при вращательном механизме намагничивания.

Магнитное поле создает вращающий момент $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$ (см. § 5.1), действующий на вектор $\mathbf{M}$. В состоянии равновесия этот момент компенсируется противоположно направленным моментом сил анизотропии, стремящихся вернуть намагниченность в направление легкого намагничивания (фиг. 6.6) [2].

Например, в случае одноосной анизотропии с константой K имеем (фиг. 6.6)

$$\mathcal{F} = K \sin^2 \Theta - M_s H \cos(\alpha - \Theta); \qquad (6.13)$$

отсюда можно определить равновесный угол Θ_0 с помощью условий $\partial \mathcal{F} / \partial \Theta = 0$, $(\partial^2 \mathcal{F} / \partial \Theta^2)_{\Theta=\Theta_0} > 0$. В частности, при $\alpha = 90°$

[1]) Как показали Кацер и Гемперле [4], в подобном случае возможен и процесс намагничивания другого типа, так называемое вращение границы.

[2]) В общем случае речь идет об эффективной анизотропии, равной сумме магнитокристаллической, магнитоупругой и магнитостатической энергии (размагничивания).

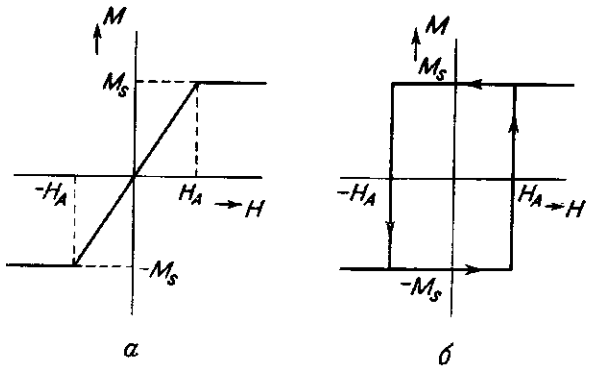
находим решение

$$\sin \Theta_0 = \frac{M_s H}{2K} = \frac{H}{H_A}, \quad H \leqslant H_A,$$

которое соответствует не зависящей от поля H восприимчивости

$$\chi = \frac{M_s^2}{2K} = \frac{M_s}{H_A}, \quad H < H_A. \qquad (6.14)$$

Если же $H > H_A$, то $\Theta = 90°$ и, следовательно, $\chi_0 = 0$. Напротив, при $\alpha = 180°$ находим, что стабильны лишь положения, отвечающие углам $\Theta = 0$ или $180°$, причем переворачивание вектора намагниченности происходит при $H = H_A = 2K/M_s$. Кривые



Фиг. 6.7. Кривые намагничивания, осуществляющегося путем вращения вектора намагниченности, для одноосного кристалла при $\alpha = 90°$ (*а*) и $\alpha = 180°$ (*б*).

намагничивания для обоих случаев изображены на фиг. 6.7. Как показывает приведенный пример, процессы вращения могут протекать как обратимо, так и необратимо.

В действительности же, разумеется, ни один кристалл нельзя считать строго одноосным, поскольку известная анизотропия существует, например, уже в самой базисной плоскости гексагонального кристалла (см. § 4.1). Тем более можно ожидать, что поведение кубических кристаллов, в которых кристаллографическая анизотропия обладает совершенно другой угловой зависимостью, будет совершенно иным, чем одноосных кристаллов. Рассмотрим кристалл с направлением легкого намагничивания, параллельным оси x (фиг. 6.8). Если ограничиться областью слабых полей, то по аналогии с (4.23) можно определить два эффективных поля анизотропии H_A^y, H_A^z, описывающих сопротивление вектора намагниченности повороту из направления легкого намагничивания в плоскостях соответственно xy и xz. При малых откло-

нениях Θ_y, Θ_z находим по аналогии с (6.14) компоненты восприимчивости [1]) в направлении осей x, y, z:

$$\chi_{xx}=0, \quad \chi_{yy}=\frac{M_s}{H_A^y}, \quad \chi_{zz}=\frac{M_s}{H_A^z}. \tag{6.15}$$

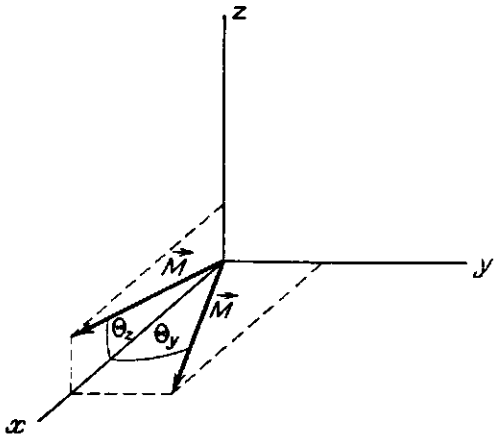
Для начальной восприимчивости поликристаллических образцов со статистической ориентацией кристаллитов получим отсюда посредством усреднения

$$\chi_0=\frac{1}{3}\left(\frac{M_s}{H_A^y}+\frac{M_s}{H_A^z}\right). \tag{6.16}$$

В частности, для кубических кристаллов, для которых $H_A^y = H_A^z = H_A$, находим

$$\chi_0=\frac{{}^2/_3 M_s}{H_A}. \tag{6.17}$$

При этом $H_A = 2K_1/M_s$ при $K_1 > 0$ и $H_A = {}^4/_3\,|K_1|/M_s$ при $K_1 < 0$ (см. табл. 4.3) [2]). Выражение (6.17) справедливо, разу-



Фиг. 6.8. К расчету восприимчивости при повороте вектора намагниченности в кубическом кристалле.

меется, также и в случае одноосных, например, гексагональных кристаллов, если их ось симметрии совпадает с направлением легкого намагничивания, т. е. при $K_1' > 0$.

[1]) Следует заметить, что восприимчивость монокристалла в общем случае является тензором. Однако обычно интерес представляет лишь компонента намагниченности, параллельная направлению поля; при этом, естественно, тензорный характер восприимчивости не проявляется полностью.

[2]) Постоянной K_2 пренебрегаем.

Точное решение уравнения равновесия в случае процессов вращения для кристаллов с различной симметрией при учете различных типов анизотропии связано с весьма сложными вычислениями, и мы здесь не будем этим заниматься. Более подробное рассмотрение этой задачи можно найти в целом ряде оригинальных работ [5, 6] или в монографиях по ферромагнетизму [1, 7—9] [1]).

Начальная кривая намагничивания

До сих пор мы рассматривали процессы намагничивания с точки зрения их механизма. Наша следующая задача состоит в том, чтобы выяснить, как проявляются эти элементарные процессы при различных условиях на отдельных стадиях процесса намагничивания ферромагнитного образца. Эта задача сильно осложняется явлением гистерезиса, обусловленным необратимыми процессами намагничивания. Вследствие этого для однозначного определения состояния магнитного вещества недостаточно знать лишь магнитное поле H; необходимо также иметь информацию о магнитной предыстории образца. Поэтому при изучении явлений, происходящих при намагничивании, необходимо точно определить как начальное состояние образца, так и способ изменения поля в течение процесса намагничивания. Мы ограничимся, как это обычно принято, рассмотрением двух важнейших случаев:

а) В качестве исходного состояния выберем размагниченное состояние, которое может быть получено, например, посредством нагревания до температур, превышающих температуру Кюри, с последующим охлаждением или просто путем размагничивания в переменном поле с постепенно убывающей амплитудой [2]). Тогда при постепенном возрастании поля от нуля до величины, необходимой для технического насыщения образца, мы получаем так называемую *начальную кривую намагничивания*.

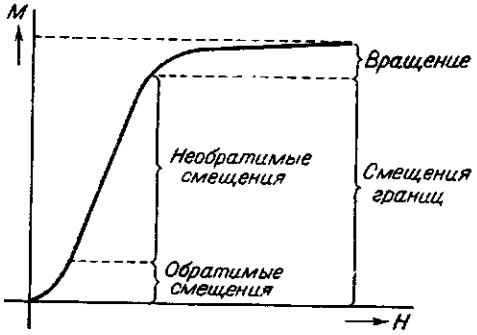
б) Предположим, что образец вначале насыщается в сильном поле $H_{\text{макс}}$. При постепенном изменении поля $H_{\text{макс}} \to -H_{\text{макс}}$ получим нисходящую ветвь петли гистерезиса. При этом в отличие от случая «а» говорят о *перемагничивании* образца.

Рассмотрим теперь прежде всего начальную кривую, т. е. изменение магнитного состояния размагниченного образца при его намагничивании. Типичная кривая подобного рода (для поликристаллического ферромагнетика) представлена на фиг. 6.9.

[1]) См. также [188*, 189*].— *Прим. ред.*

[2]) По поводу влияния способа размагничивания на размагниченное конечное состояние см., например, [1].

Видно, что на этой кривой, грубо говоря, можно выделить три области, отделенные друг от друга своего рода изломами. На



Фиг. 6.9. Кривая начального намагничивания типичного поликристаллического ферромагнетика с указанием преобладающих механизмов намагничивания.

фиг. 6.9 указаны также и элементарные процессы, которые обычно преобладают в соответствующей области. Рассмотрим теперь эти области по порядку.

Область слабых полей (рэлеевская область). Не будем сначала затрагивать случай, когда намагничивание в слабых полях происходит путем вращения вектора намагниченности, и предположим, что в этой области происходит только смещение границ. Как уже упоминалось ранее, энергия кристалла в силу целого ряда различных причин зависит от положения границ (см. фиг. 6.3). Поэтому можно ожидать, что в размагниченном образце доменные границы случайным образом распределены по таким позициям, которым соответствует локальный минимум энергии (предполагается, что речь идет о поликристаллическом образце или о монокристалле с большим числом доменов). Очевидно, что при этом далеко не все положения, для которых локальная энергия минимальна, отвечают реальной конфигурации границ. При увеличении напряженности поля каждая граница сначала движется обратимо, пока при некоторой критической напряженности не произойдет скачок Баркгаузена. Критическое значение напряженности поля, при котором в первый раз происходит необратимое перемещение, зависит от глубины и формы потенциальной ямы и в общем случае различно для каждой границы. Поэтому ясно, что поведение ферромагнетика в слабых полях принципиально определяется статистикой минимумов на кривой $E(x)$. Будем рассматривать нормальные ферромагнетики (или ферримагнетики), в которых размагниченное состояние не было ста-

билизировано, например, посредством магнитного последействия (см. § 6.3). Тогда можно предположить, что критические значения напряженности поля, определяемые точками перегиба на рельефном изображении потенциальных ям (т. е. максимумами кривой $\partial E/\partial x$), распределены согласно некоторому статистическому закону, например гауссову. Следовательно, всегда будут существовать границы, для которых критическая напряженность поля сколь угодно мала. Иными словами, можно ожидать, что необратимые смещения некоторых границ будут происходить уже в очень слабых полях. Поэтому намагниченность образца и в области слабых полей равна сумме двух вкладов, обратимого и необратимого,

$$M = M_{\text{обр}} + M_{\text{необр}}.$$

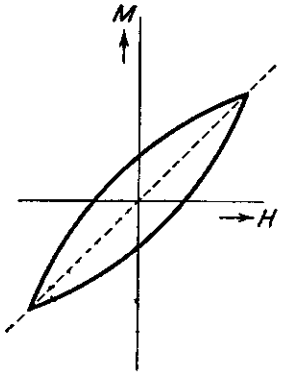
Предполагая, что $M_{\text{обр}} = \chi_0 H$, $M_{\text{необр}} = {}^1/_2 \alpha H^2$, получим квадратичную зависимость намагниченности M от поля H:

$$M = \chi_0 H + \frac{1}{2}\alpha H^2; \tag{6.18}$$

она представляет собой частный случай известного закона Рэлея, согласно которому произвольное изменение намагниченности вблизи размагниченного состояния определяется выражением [7, 10]

$$M - M' = \chi_0 (H - H') \pm \frac{1}{2}\alpha (H - H')^2. \tag{6.19}$$

Постоянные χ_0, α зависят только от свойств данного материала (данного образца); $\chi_0 = \lim\limits_{H\to 0} (M/H)$ — начальная восприимчивость, которая определяется лишь обратимыми смещениями, в то время как величина α связана со статистическими свойствами необратимых смещений в слабых полях. Рэлеевской областью мы будем называть область напряженностей поля, в которой справедливы выражения (6.18) или (6.19) при постоянных, не зависящих от H значениях χ_0 и α. Разумеется, возникновение необратимых смещений в рэлеевской области приводит к гистерезисным явлениям; как следует из (6.19), соответствующая петля гистерезиса состоит из отрезков параболических дуг (фиг. 6.10).



Фиг. 6.10. Форма петли гистерезиса в рэлеевской области.

Как мы уже видели, решающее влияние на поведение в слабых полях оказывают силы, удерживающие границы в стабильных положениях. Если, в частности, речь идет о начальной восприимчивости, то в соответствии с (6.8) возвращающая сила непосред-

ственно определяется кривизной в точке минимума кривой $E(x)$, т. е. величиной $(\partial^2 E/\partial x^2)_{x=x_0}$, которую можно рассматривать как константу жесткости границы. Истинный смысл этой константы можно понять, если представить себе, что в окрестности точки x_0 кривая $E(x)$ может быть аппроксимирована параболой, так что $\partial^2 E/\partial x^2 = \text{const} = k_w$ для x, близких к x_0. Такое приближение соответствует, согласно (6.8), сделанному выше предположению $\chi_0 = \text{const}$; связь границы является тогда квазиупругой, так что для ограниченных (и обратимых) смещений границ в соответствии с (6.6) имеем

$$R(x) = -k_w x, \tag{6.20}$$

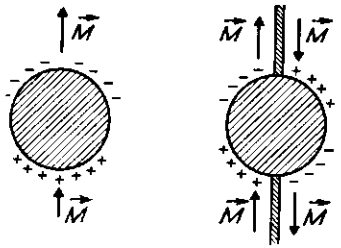
а, следовательно, $x \sim H$. Для χ_0 на основании (6.8) получаем оценку

$$\chi_0 = \frac{M_s^2}{l\bar{k}_w}, \tag{6.21}$$

где l — среднее расстояние между соседними границами, а $\bar{k}_w$ — среднее значение константы жесткости k_w.

Мы видим, таким образом, что, помимо спонтанной намагниченности и среднего размера доменов, существенное влияние на величину χ_0 оказывает сила, стремящаяся увлечь границу в положение равновесия, т. е. значение константы жесткости k_w. Чтобы грубо оценить эту константу, положим $\chi_0 \approx 50$, $l = 10^{-3}$ см, $M_s = 300$ Гс; тогда в соответствии с (6.21) имеем $k_w \approx 2 \times 10^6$ дин/см^3. При смещении на 10^{-5} см, что по порядку величины соответствует толщине границы, среднее давление R, действующее на 1 см^2 поверхности границы, равно, таким образом, ~ 20 дин/см^2, а соответствующее изменение энергии составляет $\Delta E \approx k_w x^2/2 \approx 10^{-4}$ эрг/см^2. Такое изменение энергии, которое приводит к тому, что граница оказывается закрепленной в некотором определенном положении, может быть обусловлено изменением самой энергии границы или изменениями объемной плотности энергии остального кристалла (доменов). Причиной локальных вариаций энергии границы σ_w могут быть флуктуации определяющих ее энергий, т. е. обменной энергии, магнитокристаллической энергии и в особенности магнитоупругой энергии, флуктуации которой могут достигать больших величин вследствие внутренних механических напряжений, всегда имеющихся в реальном ферромагнетике. Сюда же следует отнести и влияние пор и немагнитных включений, которые в том случае, когда они находятся в месте расположения границы, уменьшают ее общую площадь (или в случае малых включений ее «объем»), а тем самым и ее энергию. Объемные изменения энергии определяются в основном магнитостатической энергией пор и немагнитных включений

или локальными флуктуациями направления и величины намагниченности внутри доменов, обусловленными неоднородностями и связанными с ними изменениями обменной, кристаллографической и магнитоупругой энергий. Объемные флуктуации приводят к тому, что внутри кристалла возникают магнитные заряды, являющиеся источниками полей рассеяния, повышающих магнитостатическую энергию. Как схематически показано на фиг. 6.11, магнитостатическая энергия уменьшается, когда граница пересекает область, являющуюся источником поля рассеяния.



Фиг. 6.11. Уменьшение магнитостатической энергии в случае, когда доменная граница пересекает область неоднородности (поры, включения и т. п.).

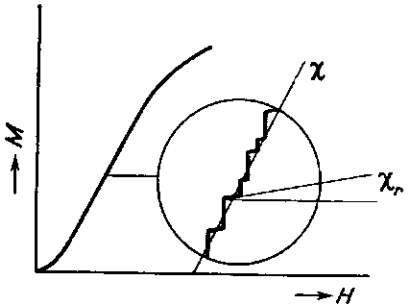
Таким образом, поры и немагнитные включения влияют как на плотность энергии границы, так и на плотность энергии в доменах; при этом включения, линейные размеры которых значительно меньше толщины границы, влияют главным образом на энергию границы, а включения, размеры которых сравнимы с ее толщиной, влияют на энергию домена. Если размеры включений значительно превышают толщину границы, ситуация еще осложняется образованием вторичной доменной структуры (см. § 4.1). Резюмируя, можно сказать, что на движение доменных границ в первую очередь влияют поры и немагнитные включения, сравнимые по величине с толщиной границы, а во вторую очередь — внутренние напряжения, прямо пропорциональные константе магнитострикции. Следует отметить, что с подобного рода эффектами мы сталкиваемся и при рассмотрении коэрцитивной силы. Большой вклад в выяснение механизма задержки границ внесли работы Беккера [11], Кондорского [12], Керстена [13], Нееля [14—16], Дейкстры и Верта [17], Вицеры [18] и др.; к этим работам, а также к монографиям, посвященным ферромагнетизму [1, 7, 8], мы и рекомендуем обратиться читателям, желающим подробнее ознакомиться с затронутыми проблемами.

Если граница в некоторых своих местах задерживается значительно сильнее, чем в других, то может произойти ее изгибание. При рассмотрении энергетического баланса в этом случае необходимо учитывать сказанное на стр. 277 и далее, где были введены приближенные выражения для χ при упрощающем предположении, что граница совершенно свободна, за исключением закрепленных точек. Легко видеть, что факторы, о которых мы уже говорили в связи с вопросом о параллельном смещении границы, могут затруднить ее изгибание, поэтому выражения (6.11) и (6.12) дают скорее предел для χ_0.

Наконец, если намагничивание в слабых полях происходит исключительно посредством механизма вращения, то этот процесс обратим. Для начальной восприимчивости можно тогда использовать одно из выражений (6.14) — (6.17); при этом всегда выполняется соотношение $\chi_0 \sim M_s^2/|K|$, где K следует рассматривать как эффективную константу анизотропии.

Средний крутой участок кривой намагничивания. На этом участке преобладают необратимые процессы. Если речь идет о смещениях границ, как это чаще всего бывает, то говорят о *скачках Баркгаузена*. Однако, как мы видели, может происходить также необратимое вращение.

В обоих случаях намагниченность испытывает разрыв, поскольку при достижении некоторой критической напряженности поля, необходимой для освобождения границы или для переворачивания вектора намагниченности, происходит резкое скачкообразное возрастание намагниченности, причем для этого не требуется дальнейшего увеличения напряженности поля.



Фиг. 6.12. Кривая намагничивания в области необратимых смещений границ.

Ограничимся далее рассмотрением только необратимых смещений. В образцах, содержащих большое число доменов, в особенности в поликристаллических образцах, кривая намагничивания, построенная в нормальном масштабе, является гладкой, несмотря на разрывы, обусловленные скачками Баркгаузена. Однако при соответствующем увеличении масштаба вместо гладкой кривой в действительности наблюдалась бы ожидаемая ступенчатая зависимость (фиг. 6.12). На это указывает классический опыт Баркгаузена [19], который впервые установил отсутствие непрерывности в процессе намагничивания [1]).

Как видно из фиг. 6.12, приращение намагниченности на каждом участке средней части кривой намагничивания складывается из обратимого и необратимого вкладов, поскольку каждая граница между двумя последовательными скачками обратимо движется в возрастающем поле (см. фиг. 6.3). Поэтому можно записать

$$\Delta M = \Delta M_{\text{обр}} + \Delta M_{\text{необр}} = \chi_{\text{обр}} \Delta H + \Delta M_{\text{необр}},$$

откуда

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H} = \chi_{\text{обр}} + \chi_{\text{необр}},$$

$$\chi_{\text{необр}} = \frac{\Delta M_{\text{необр}}}{\Delta H}. \tag{6.22}$$

[1]) Как показали более поздние эксперименты Бозорта и Диллинджера [20] и других авторов, среднее значение объема, перемагничиваемого в результате одного скачка, по порядку величины составляет 10^{-9} см^3. Размеры образцов при измерении кривых намагничивания обычно таковы, что кривую на фиг. 6.12 необходимо увеличить приблизительно в 10^9 раз, чтобы увидеть детали в таком масштабе, как на помещенном в кружке участке кривой.

При этом восприимчивость χ характеризует средний наклон ступенчатой кривой.

Величина скачков Баркгаузена и их статистическое распределение сильно зависит от магнитной предыстории и от числа и распределения дефектов в материале. Существенное влияние оказывает также и форма образца. Если характеризовать форму с помощью размагничивающего фактора N, то при $N \approx 0$ (например, в случае кольцеобразного образца) энергия размагничивания практически не играет роли в суммарном энергетическом балансе, так что зависимость энергии от положения границ определяется исключительно внутренними дефектами. Соответственно в средней части кривой намагничивания преобладает вклад необратимых смещений, так что $\chi_{\text{необр}} \gg \chi_{\text{обр}}$. Если размагничивающий фактор возрастает, то при постепенном увеличении магнитного момента образца энергия размагничивания, а следовательно, и ее влияние на смещение границ, постепенно усиливаются. Это проявляется двояко: с одной стороны, возрастает доля обратимых смещений, с другой стороны, происходит постепенное уменьшение длины необратимых скачков. Первое явление связано с тем, что изменение доменной структуры на поверхности образца, которое играет решающую роль в возрастании энергии размагничивания, происходит практически обратимо; поэтому при движении границы внутри образца вклад энергии размагничивания непрерывно возрастает с увеличением расстояния границы от ее исходного равновесного положения. Второе явление, собственно, может быть объяснено теми же самыми причинами, и его можно рассматривать как следствие ослабления поля внутри образца в результате размагничивания. Эти изменения процессов намагничивания при $N \neq 0$ связаны с известным фактом, заключающемся в том, что кривая намагничивания кольцеобразных образцов благодаря отсутствию размагничивающих эффектов характеризуется большей крутизной, чем кривые для образцов другой формы.

Приближение к магнитному насыщению. При достаточно больших напряженностях поля исчезают все домены с неблагоприятной ориентацией намагниченности и завершаются все возможные перемещения границ. Тогда дальнейшее увеличение магнитного момента образца может осуществляться лишь за счет вращения вектора намагниченности и за счет парапроцесса [1]). Если для определенности рассматривать поликристаллический образец, то после окончания перемещения границ вектор намагниченности в отдельных кристаллитах оказывается ориентированным вдоль тех осей легкого намагничивания, которые составляют наименьший угол с направлением поля. При дальнейшем повышении напряженности поля должен происходить постепенный поворот намагниченности из этих направлений к направлению поля. Насколько легко осуществляется такой процесс, зависит от величины поля анизотропии H_A (ср. стр. 279). Вблизи технического насыщения величину ΔM, т. е. отклонение намагниченности от значения, соответствующего насыщению, можно представить в виде ряда по степеням $1/H$ (закон приближения к насыщению) [21]

$$\Delta M = M_s - M = \frac{b}{H^2} + \frac{c}{H^3} + \ldots - \chi_p H, \tag{6.23}$$

[1]) Это означает, что доменные границы практически исчезают.

где χ_p — восприимчивость парапроцесса. Постоянная b, которой обыкновенно можно ограничиться для поликристаллического кубического вещества, определяется соотношением [22]

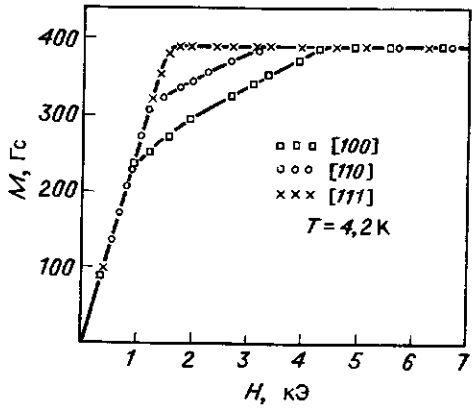
$$b = \frac{8}{105}\frac{K^2}{M_s}, \tag{6.24}$$

где K снова имеет смысл некоторой эффективной константы анизотропии, объединяющей вклады различных типов анизотропии. Член $1/H$ в формуле (6.23) отсутствует потому, что, если пренебречь парапроцессом, то при $H \to \infty$ работа намагничивания $\mathbf{H}\cdot\Delta\mathbf{M}$ должна быть равна нулю. В действительности при анализе результатов измерений этот член также должен приниматься во внимание, что связано с пористостью, наличием включений и других дефектов в реальных ферромагнитных веществах [23].

При выводе формулы (6.23) предполагалось, что кристаллиты не зависят друг от друга. В действительности, однако, между ними существует взаимодействие, которое обусловлено внутренними размагничивающими полями и связано с различной ориентацией намагниченности отдельных кристаллитов. Однако точный расчет такого взаимодействия весьма сложен [24]. Представим себе шарообразный кристаллит, помещенный в среду со средней намагниченностью M. Такой кристаллит подвергается воздействию не только рассматриваемого магнитного поля, но и поля, которое индуцируется окружающей средой и равно лоренцеву полю $(^4/_3)\,\pi M$. Поэтому вращение вектора намагниченности рассматриваемого кристаллита можно представить себе как процесс ориентации магнитного диполя, связанный с преодолением сил анизотропии, в некотором поле, равном сумме $H + (^4/_3)\,\pi M$. Поле H в выражении (6.23) должно быть заменено этой суммой. Из измерений Штернберка [25], выполненных на шарообразных образцах поликристаллических ферритов с различной пористостью, следует, что такой вывод очень хорошо согласуется с экспериментальными данными только для образцов с большой пористостью, тогда как для более плотных образцов лоренцево поле следует умножить на численный множитель, меньший единицы. Стоит упомянуть, что получающаяся из этих измерений эффективная константа анизотропии приблизительно на порядок превышает известные значения K_1; кроме того, она пропорциональна квадрату намагниченности и, по-видимому, соответствует анизотропии формы. С другой стороны, Мирясову [26, 27] при измерениях на образцах с малой пористостью удалось получить значения константы анизотропии, соответствующие значениям K_1 для монокристаллов.

У монокристаллических образцов с геометрически простой доменной структурой (например, в образцах в виде рамки) кривые намагничивания имеют несколько другую форму. После того как поле достигнет критического значения, необходимого для освобождения границы (по большей части оно пренебрежимо мало), намагничивание вплоть до верхнего излома кривой осуществляется практически как один скачок Баркгаузена. Устанавливающаяся в результате намагниченность различна для различных кристаллографических направлений. Дальнейший ход кривой намагничивания, который определяется процессами вращения, также оказывается различным в разных направлениях.

Для монокристаллических образцов с отличным от нуля размагничивающим фактором (например, шаров и др.) (фиг. 6.13) наклон нижней части кривой намагничивания, общей для всех кристаллографических направлений, обратно пропорционален размагничивающему фактору. В этом случае скорее можно говорить об обратимых смещениях, находящихся в равновесии с размагничивающим полем, чем о скачке Баркгаузена. Следует также иметь



Фиг. 6.13. Кривые намагничивания монокристалла $Mn_{1,49}Fe_{1,51}O_4$ при 4,2 К, измеренные на образце шарообразной формы (H — напряженность внешнего поля). (Измерения выполнены Б. Житкой.)

в виду, что при намагничивании вдоль главных направлений насыщение достигается при *конечных* напряженностях поля. С этим фактом мы сталкивались уже при описании намагничивания посредством механизма вращения; не следует, однако, забывать, что сказанное справедливо лишь для некоторых, а именно для главных направлений в кристалле. В произвольных направлениях намагниченность приближается к насыщению асимптотически, так же как в поликристаллах. Разработка детальной теории кривой намагничивания монокристаллов связана главным образом с именами Нееля [28], Лоутена и Стюарта [29] и др. (см. также [1]).

Процесс перемагничивания

Рассмотрим теперь, как протекают процессы намагничивания, если исходным состоянием является не размагниченное состояние, а состояние технического насыщения в некотором достаточно сильном магнитном поле H_m и если напряженность поля непрерывным образом изменяется от $H = H_m$ до $H = -H_m$, проходя через точку $H = 0$. При этом будем предполагать, что поле меняет-

ся достаточно медленно, чтобы все процессы протекали квазистатически; обсуждению вопросов, связанных с динамикой перемагничивания, посвящен § 6.2.

Исключим временно из рассмотрения маленькие кристаллики, в которых перемагничивание происходит в результате процесса вращения, и рассмотрим опять большой монокристалл или поликристалл с кристаллитами, не являющимися однодоменными частицами. Перемагничивание тогда происходит главным образом в результате того, что в образце возникают так называемые зародыши перемагничивания, т. е. области с противоположным направлением намагниченности, которые затем распространяются на весь образец.

Следовательно, весь процесс можно разбить на две фазы: а) образование зародышей, б) рост зародышей в результате смещения ограничивающих их доменных границ.

От поведения этих двух фаз при изменении магнитного поля зависит форма петли гистерезиса, а следовательно, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила образца.

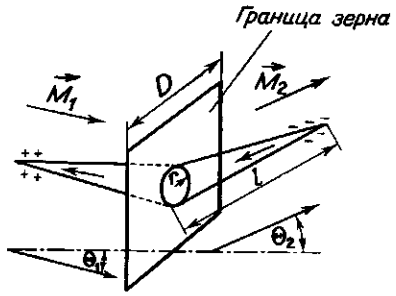
Зародыш перемагничивания характеризуется неблагоприятной величиной отношения поверхности к объему, поэтому для его образования требуется преодоление определенного энергетического барьера [30]. Этот барьер можно охарактеризовать некоторым критическим значением поля, так называемым *полем образования зародышей перемагничивания* H_N, при достижении которого происходит образование зародыша [1]). Расчет показывает, что в идеальных монокристаллах без дефектов поле H_N могло бы иметь такую же величину, как и критическое поле перемагничивания посредством процесса вращения, т. е. $H_N \approx |K|/M_s$. Однако это соотношение в большинстве случаев дает значение, во много раз превосходящее измеренную величину коэрцитивной силы. Следовательно, в реальных кристаллах, содержащих различные дефекты, поле образования зародышей должно иметь существенно меньшую величину. Причину этого следует искать в полях рассеяния дефектов (ср. стр. 284), магнитостатическая энергия которых уменьшается при образовании зародышей в благоприятных местах.

Благоприятным местом для образования зародышей перемагничивания могут быть поры, включения и (в поликристаллах) границы зерен и т. п. Здесь мы сталкиваемся с явлением такого же типа, как и при образовании вторичной доменной структуры в окрестности дефектов, которое приводит к понижению внутренней энергии размагничивания. Гудинаф [31] теоретически рассмотрел образование зародышей на таких дефектах. Из его анализа следует, что величина H_N может быть как положительной, так и отрицательной.

[1]) Поле H_N считается положительным, если оно ориентировано противоположно исходному полю H_m.

Для дальнейшего хода перемагничивания решающее значение имеет напряженность магнитного поля, при которой зародыш начинает необратимым образом расти. Эту напряженность поля называют *напряженностью поля старта* и обозначают через H_w. Величина H_w зависит от плотности и распределения магнитных зарядов в окрестности зародыша и от поверхностной плотности энергии границы, поскольку при росте зародыша поверхность границы увеличивается. По этой причине H_w в большинстве случаев несколько превышает критическое поле H_0, необходимое для простого преодоления потенциальной ямы при необратимом параллельном смещении границы (см. фиг. 6.3) [1]). Поле старта H_w в общем случае может быть больше или меньше поля образования зародышей; кроме того, как H_w, так и H_N имеют разную величину для различных зародышей.

Если пока оставить в стороне случай, когда $H_N > H_w$, то легко видеть, что зародыши перемагничивания с малым значением H_w играют основную роль в процессе перемагничивания. Поле H_w возрастает с повышением плотности магнитостатических зарядов в месте возникновения зародыша перемагничивания. Отсюда следует (хотя на первый взгляд это и кажется парадоксальным), что дефекты с малыми полями рассеяния имеют большее значение для перемагничивания. В согласии с этим утверждением находятся и результаты Гудинафа [31], который показал, например, что внутренние зародыши, возникающие на границах зерен, более подвижны и поэтому играют бо́льшую роль в процессе перемагничивания, чем зародыши на поверхности образца. На фиг. 6.14 показано образование зародышей на границе двух зерен, намагниченность которых непараллельна вследствие различной ориентации главных кристаллографических направлений. Условие образования зародышей заключается в существовании отличной от нуля плотности магнитных зарядов на границе зерен, $\sigma_m = M_{n1} - M_{n2} = M_s(\cos\Theta_1 - \cos\Theta_2) \neq 0$, что соответствует условию $\Theta_1 \neq \Theta_2$. Поле старта такого зародыша убывает с уменьшением



Фиг. 6.14. Возникновение зародышей перемагничивания на границе двух соседних кристаллитов. (По Гудинафу [31].)

[1]) Это, разумеется, еще не означает, что поле H_w обязательно должно быть достаточным для преодоления всех барьеров, с которыми сталкивается граница в процессе перемагничивания, и что оно, следовательно, больше, чем все поля H_0 на пути движения границ.

величины M_s ($\cos\Theta_1 - \cos\Theta_2$) и, следовательно, при постоянном M_s — с уменьшением разности между углами Θ_1 и Θ_2.

Если каким-либо образом (посредством ориентации кристаллитов, т. е. текстуры, механических напряжений или наведенной анизотропии) добиться того, чтобы во всем образце выполнялось условие $\Theta_1 \approx \Theta_2$, то величина H_w падает до весьма малого значения. Согласно цитированной работе Гудинафа, при этих условиях одновременно выполняется условие $H_N > 0$, так что возникает ситуация, соответствующая случаю $H_N > H_w$, при котором перемагничивание происходит практически в результате единственного скачка Баркгаузена.

Как уже было сказано, от того, как протекают обе фазы перемагничивания, т. е. образование зародышей и необратимый их рост, зависит форма петли гистерезиса и величина двух основных констант, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. В соответствии с изложенным выше решающее значение имеет величина соответствующих критических напряженностей поля H_N и H_w, причем не только их абсолютная, но и относительная величина; существенны также и их флуктуации при переходе от зародыша к зародышу. Рассмотрим два предельных случая:

а) Пусть $H_N < 0$, так что зародыши образуются спонтанно без помощи внешнего поля уже в состоянии остаточной намагниченности в области положительных полей $0 < H < H_m$.

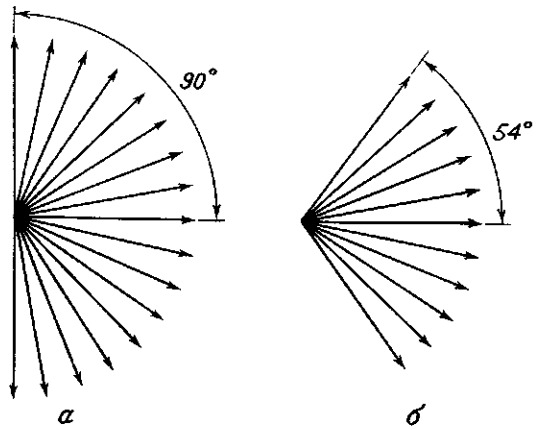
Вследствие наличия образовавшихся таким способом зародышей остаточная намагниченность будет тогда существенно меньше, чем M_s. Дальнейший ход перемагничивания определяется статистическим распределением полей H_w и соответственно флуктуациями энергии кристалла при необратимых смещениях границ. Поскольку значения поля H_w, как правило, характеризуются значительным разбросом, петля гистерезиса имеет нормальную форму. Коэрцитивная сила определяется средним значением максимальных критических напряженностей поля (включая поле H_w) при необратимых смещениях отдельных границ:

$$H_c = \left(\overline{H^2_{0,\,\text{макс}}}\right)^{1/2}. \tag{6.25}$$

Величину $H_{0,\,\text{макс}}$ следует при этом определять для каждой границы как максимальное значение выражения (6.4) вдоль всего пути данной границы. Детальные выражения для H_c для различных ситуаций, уже обсуждавшихся ранее в связи с рассмотрением поведения границы в области слабых полей, были получены в работах Керстена [13, 32—34], Нееля [14, 15], Кондорского [12], Висены [18], Дейкстры и Уэрта [17] и др.

б) Пусть $H_N > 0$ и одновременно $H_N > H_w$. Тогда в состоянии остаточного намагничивания отсутствуют зародыши с обратным направлением намагниченности. В поликристаллическом

образце уменьшение намагниченности может произойти лишь в результате процессов вращения, которые приводят к тому, что в каждом кристаллите намагниченность устанавливается вдоль оси легкого намагничивания, составляющей наименьший угол с направлением поля (фиг. 6.15). Поэтому остаточная намагниченность, как правило, больше, чем в случае «а», и перемагничивание происходит, лишь когда напряженность поля превысит поле образования зародышей H_N [1]). Чаще всего перемагничивание



Фиг. 6.15. Распределение направлений намагниченности поликристаллического образца в состоянии остаточной намагниченности: при одноосной анизотропии (*а*) и при кубической анизотропии (*б*).

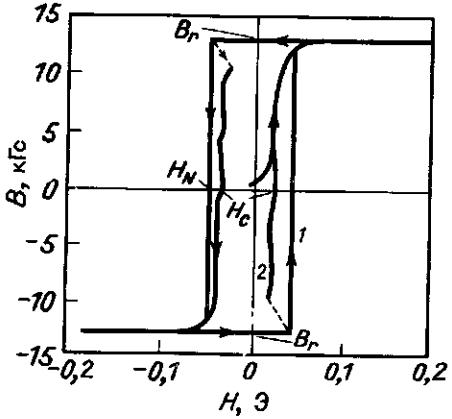
осуществляется путем одного большого скачка Баркгаузена, в результате которого перемагничивается весь объем образца. Если, в частности, речь идет о монокристалле, намагниченном вдоль оси легкого намагничивания, или о поликристалле с индуцированным направлением легкого намагничивания, параллельным направлению поля, то петля гистерезиса имеет прямоугольную форму (фиг. 6.16). Измеренная на такой петле коэрцитивная сила равна полю образования зародышей $H_c = H_N$.

Замечание

В том, что в данном случае действительно $H_N > H_{0,\,\text{макс}}$, можно убедиться экспериментально. Для этого необходимо, как только поле превысит величину H_N, соответствующую началу процесса перемагничивания, сразу снизить напряженность поля. Если вновь установленная напряженность поля лежит в интер-

[1]) Предположение $H_N > 0$, в соответствии со сказанным выше, обычно может выполняться лишь в тех случаях, когда направления намагниченности в соседних кристаллитах отличаются не слишком сильно.

вале $H_{0,\,\text{макс}} < H < H_N$, перемагничивание беспрепятственно продолжается далее. Самое слабое поле, при котором еще происходит перемагничивание, определяет коэрцитивную силу смещения границы и равно, следовательно, $H_{0,\,\text{макс}}$ (фиг. 6.16, кривая *2*). Эксперименты подобного рода были выполнены Стюартом [35, 36], Бозортом [9] и другими авторами [37]. В ферритах большие скачки Баркгаузена наблюдаются, с одной стороны, в монокристаллах в форме рамок (см. § 6.2, стр. 308 и далее), а с другой стороны — в поликристаллах в связи с образованием наведенной анизотропии (см. § 6.3). В последнем случае, однако, собственная



Фиг. 6.16. Прямоугольная петля гистерезиса при больших скачках Баркгаузена. (По Бозорту [9].)

1 — петля гистерезиса, полученная квазистатически после приложения импульса поля старта; *2* — различие между кажущейся коэрцитивной силой, определяемой полем H_N, и ее действительным значением $H_c = H_{0,\,\text{макс}}$.

анизотропия кристаллитов должна быть достаточно малой, чтобы направление легкого намагничивания определялось наведенной анизотропией. Изучение больших скачков Баркгаузена и условий их возникновения представляет значительный интерес как для выяснения динамики явлений перемагничивания, так и для более глубокого понимания энергетических соотношений в образце и роли различных механизмов перемагничивания.

В некоторых случаях энергетически более выгодна такая ситуация, когда перемагничивание осуществляется не путем смещения границ, а посредством процессов вращения, т. е. по существу посредством изменения направления намагниченности на противоположное. Такой процесс перемагничивания осуществляется прежде всего в малых (однодоменных) частицах. Для изолированной однодоменной частицы кривую намагничивания, соответствующую процессу вращения намагниченности, можно

получить путем минимизации соотношения (6.13) при $\alpha = 180°$. Как видно из фиг. 6.7, *а*, эта кривая имеет прямоугольную форму, причем коэрцитивная сила определяется выражением

$$H_c = \frac{2K}{M_s}. \tag{6.26}$$

Такой результат справедлив для произвольной одноосной анизотропии, характеризуемой эффективной константой K. Для кристаллографической анизотропии имеем $K = K_1'$, для магнитоупругой анизотропии $K = (^3/_2)\,\lambda\sigma$ и для анизотропии формы (вытянутый эллипсоид с размагничивающими факторами $N_\perp$ и $N_\parallel$) имеем $K = (^1/_2)\,(N_\perp - N_\parallel)\,M_s^2$. Следует отметить, что выражение (6.26) для коэрцитивной силы справедливо и для кубического кристалла с $K_1 > 0$, если поле приложено в направлении [001]. В поликристаллическом материале, состоящем из большого числа неориентированных маленьких кристаллитов, результирующая петля гистерезиса образуется в результате наложения петель, соответствующих различным значениям α; при одноосной анизотропии получаем тогда путем усреднения [38]

$$\overline{H}_c = \frac{0{,}96K}{M_s}, \tag{6.27}$$

а при кубической анизотропии ($K_1 > 0$) [39] имеем

$$\overline{H}_c = \frac{0{,}64K_1}{M_s}. \tag{6.27'}$$

Соответствующие относительные значения остаточной намагниченности M_r/M_s составляют в случае одноосной анизотропии 0,5, а в кубическом кристалле 0,831 или 0,866, в зависимости от того, положительна или отрицательна величина K_1 (см. фиг. 6.15).

При выводе соотношений (6.26), (6.27) и (6.27′) используются два предположения: а) во всем объеме частицы перемагничивание протекает когерентно, иными словами, намагниченность в каждый момент остается однородной во всем кристалле; б) частицы в образце перемагничиваются независимо друг от друга. Предположение «а» можно считать выполненным в случае шарообразных частиц, диаметр которых $d \ll d_{\text{крит}}$. Если же размеры частиц близки к предельным размерам однодоменной частицы, в особенности если частицы имеют вытянутую форму, то может возникнуть так называемое некогерентное вращение, приводящее к значительному уменьшению коэрцитивной силы. С когерентным и некогерентным вращением нам еще придется иметь дело в связи с другими вопросами, а именно при рассмотрении механизмов импульсного перемагничивания. Роль взаимного влияния частиц до сих пор не вполне ясна. Согласно выводам, к которым пришел Вольфарт [40], предположение о взаимной независимости частиц

(предположение «б») может рассматриваться как хорошее приближение в том случае, когда преобладает магнитная кристаллографическая анизотропия. Напротив, при анизотропии формы взаимное влияние кристаллитов, по-видимому, сильно выражено и должно приводить к существенному снижению коэрцитивной силы.

С механизмом вращения в малых частицах мы столкнемся § 6.4 при обсуждении свойств магнитно-жестких ферритов (стр. 395 и далее).

§ 6.2. ДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Выше мы рассматривали явление намагничивания с точки зрения равновесного состояния ферромагнитного тела в магнитном поле. Мы предполагали, что скорость, с которой магнитное состояние тела следует за изменениями внешнего поля, значительно больше скорости самих этих изменений, так что кривая намагничивания соответствует последовательности состояний равновесия. Подобную кривую намагничивания называют статической кривой. В противоположность этому в дальнейшем нас будет интересовать, какое влияние на процессы намагничивания может оказывать скорость изменений магнитного поля и как протекают во времени сами процессы намагничивания. Конкретно мы будем заниматься двумя вопросами: с одной стороны, влиянием частоты переменного магнитного поля на элементарные процессы намагничивания (вращение, смещение границ), с другой стороны, механизмом и протеканием процессов перемагничивания во времени при внезапных (импульсных) изменениях магнитного поля. Начнем с исследования динамики простейшего процесса намагничивания, а именно вращения вектора намагниченности. На протяжении всего параграфа будем предполагать, что ферромагнитный или соответственно ферримагнитный образец обладает высоким удельным сопротивлением, так что можно пренебречь скин-эффектом, и, кроме того, что размеры образца малы по сравнению с длиной электромагнитной волны в образце.

Частотная зависимость процесса вращения; естественный ферромагнитный резонанс

При процессах вращения состояние равновесия достигается, когда вращающий момент, действующий со стороны поля $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$, уравновешивается моментом сил анизотропии (см. стр. 277 и далее), так что результирующий вращающий момент, действующий на намагниченность, равен нулю. Предположим, что состояние равновесия нарушается путем какого-либо быстрого изменения поля $\mathbf{H}$. Тогда возникает ситуация, полностью аналогичная той, из которой мы исходили при элементарном объяснении возникновения ферромагнитного резонанса (см. § 5.1), т. е. вектор намагниченности начинает прецессировать. После затухания прецессии вектор намагниченности устанавливается в направлении, соответствующем новому состоянию равновесия (если в течение этого времени не происходит новых изменений поля $\mathbf{H}$). Частота ω_r прецессии определяется эффективным полем, которое соответствует силам, стремящимся повернуть вектор намагниченности в новое положение равновесия. Для малых амплитуд эффективное поле определяется выражениями (5.38) или (5.39). Возникновение прецессии, разумеется, ограничено условием, что время τ, необходимое для затухания прецессии, должно быть существенно больше периода прецессионных колебаний, т. е.

$$\omega_r \gg \tau^{-1} = \omega_{\text{релакс}}. \tag{6.28}$$

В подобном случае говорят о слабом затухании; при рассмотрении ферромагнитного резонанса в гл. 5 мы почти всегда считали, что соотношение (6.28) выполняется. Однако в данном разделе, посвященном общему анализу частотной зависимости изменений намагниченности, такое ограничение нам невыгодно. Поэтому мы рассмотрим также и обратный по отношению к (6.28) случай $\omega_r < \tau^{-1}$, соответствующий «сильному» затуханию. В этом случае прецессия вообще не возникает, так что гиромагнитные свойства магнитного момента никак не проявляются и намагниченность с известным запаздыванием непосредственно следует за изменениями поля.

Если сделать общее предположение, что имеет место затухание типа затухания Ландау — Лифшица [ср. (5.6а)], то мгновенные положения вектора намагниченности определяются уравнением движения

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}^{\text{эфф}} - \frac{\gamma\alpha}{M} [\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}^{\text{эфф}})], \tag{6.29}$$

в котором постоянная затухания (параметр диссипации) α связана с временем релаксации τ соотношением

$$\tau^{-1} = \omega_{\text{релакс}} = \alpha\gamma\, |\mathbf{H}^{\text{эфф}}|, \tag{6.30}$$

а $\mathbf{H}^{\text{эфф}}$ есть эффективное внутреннее поле, стремящееся удержать вектор $\mathbf{M}$ в направлении легкого намагничивания [1]). Решение

[1]) В общем случае $\mathbf{H}^{\text{эфф}}$ представляет собой сумму внешнего магнитного поля, размагничивающего поля — $N\mathbf{M}$ и эффективного поля анизотропии, которое тоже может быть записано в виде — $N_A^{\text{эфф}}\mathbf{M}$ [42] (см. примечание на стр. 467). Величины N и $N_A^{\text{эфф}}$ представляют собой тензоры размагничивания, соответствующие истинному размагничиванию и эффективному «размагничиванию», обусловленному анизотропией. Вследствие тензорного характера этих вели-

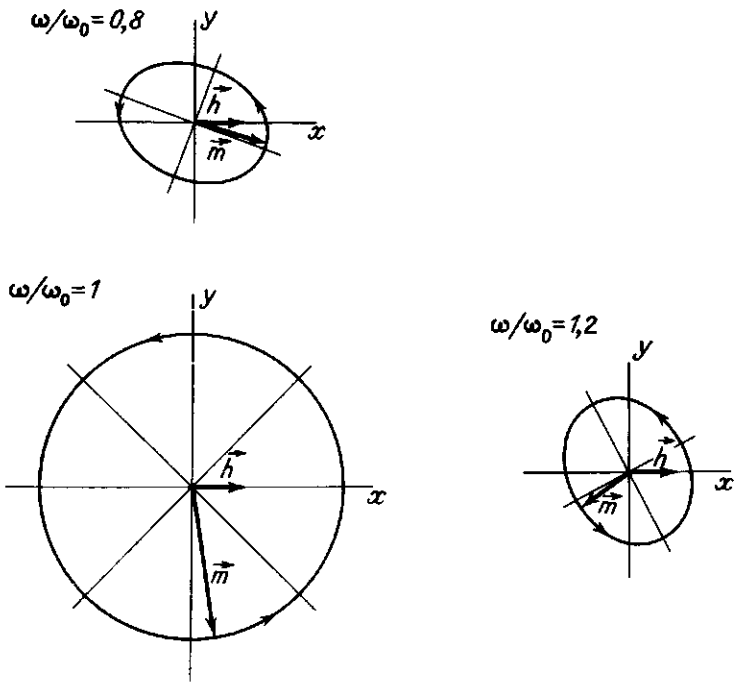
уравнения (6.29) может быть записано в виде [41]

$$M_x = \Delta M \exp\left(j\omega_r t - \frac{t}{\tau}\right),$$
$$M_y = \Delta M \exp\left(j\omega_r t - \frac{t}{\tau} + \frac{\pi}{2}\right), \qquad (6.31)$$
$$M_z = M\left[1 - \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right)\right],$$

где ω_r — резонансная частота, а ΔM — изменение намагниченности при переходе из начального в конечное состояние (после затухания прецессии). Из этого решения наглядно виден смысл условия (6.28) или противоположного ему условия $\omega_r \ll \tau^{-1}$.

Примем теперь, что поле изменяется не скачкообразно, а непрерывно и периодически с временны́м множителем $\exp j\omega t$ и имеет амплитуду, очень малую по сравнению с $|\mathbf{H}^{эфф}|$ (фиг. 6.17). Тогда равновесное направление намагниченности заведомо будет лишь незначительно меняться под влиянием приложенного переменного поля, так что мгновенное положение намагниченности почти не будет отличаться от равновесного. Наша цель заключается в том, чтобы установить соотношение между мгновенным значением намагниченности и соответствующим значением переменного магнитного поля. Для этого заменим $\mathbf{H}^{эфф}$ в уравнении (6.29) суммой $\mathbf{H}^{эфф} + \mathbf{h}\exp j\omega t$ и линеаризируем уравнение, что возможно благодаря предположению $|\mathbf{h}| \ll |\mathbf{H}^{эфф}|$, $|\mathbf{m}| \ll |\mathbf{M}|$. В результате решения этого уравнения, которое проводится совершенно так же, как описано в § 5.2, находим соотношение между динамической составляющей намагниченности $\mathbf{m}$ и высокочастотным полем $\mathbf{h}$. Это соотношение выражается тензором восприимчивости [см. (5.11)], который в зависимости от обстоятельств может рассматриваться либо как внутренний, либо как внешний тензор восприимчивости. При исследовании явлений намагничивания большей частью достаточно учитывать лишь внутренний тензор.

Обратимся к конкретному примеру, а именно предположим, что речь идет об однодоменной частице (кристалле) во внешнем статическом поле, равном нулю. Равновесное положение намагниченности определяется тогда направлением легкого намагничивания. Будем рассматривать кубический или одноосный кристалл с направлением легкого намагничивания, параллельным оси кристалла. В таком случае поле $\mathbf{H}^{эфф}$, если не принимать во внимание размагничивание, параллельно направлению легкого намагничивания и равно полю анизотропии $\mathbf{H}_A$ [1]). Если теперь при-



Фиг. 6.17. Поведение динамической составляющей намагниченности в окрестности резонанса при возбуждении слабым переменным полем (расчет выполнен для $\alpha = 0.1$).

ложить переменное поле $\mathbf{h}\exp(j\omega t)$ (ради простоты будем предполагать, что оно направлено перпендикулярно полю $\mathbf{H}_A$), то формально мы получаем ситуацию, аналогичную той, из которой исходили при выводе внутреннего тензора восприимчивости в § 5.2 (см. стр. 144). Связь между динамической составляющей намагниченности и переменным полем снова выражается тензорным соотношением вида (5.11). При учете затухания компоненты тензора восприимчивости определяются выражениями (5.12), в кото-

---

чин поле $\mathbf{H}^{эфф}$ в общем случае является функцией мгновенного положения намагниченности и может меняться от точки к точке. Строго говоря, поле $\mathbf{H}^{эфф}$ постоянно лишь тогда, когда можно пренебречь размагничиванием (например, в случае бесконечно протяженного образца) и когда положение равновесия, вокруг которого прецессирует вектор $\mathbf{M}$, совпадает с каким-либо выделенным кристаллографическим направлением. Такими направлениями в кубических кристаллах, например, являются направления [100] и [111], а в одноосных кристаллах (при $K_1' > 0$) — направление, параллельное оси (ср. табл. 5.2).

[1]) См. примечание на стр. 297.

рых частоту ω_H следует заменить ларморовой частотой в поле анизотропии

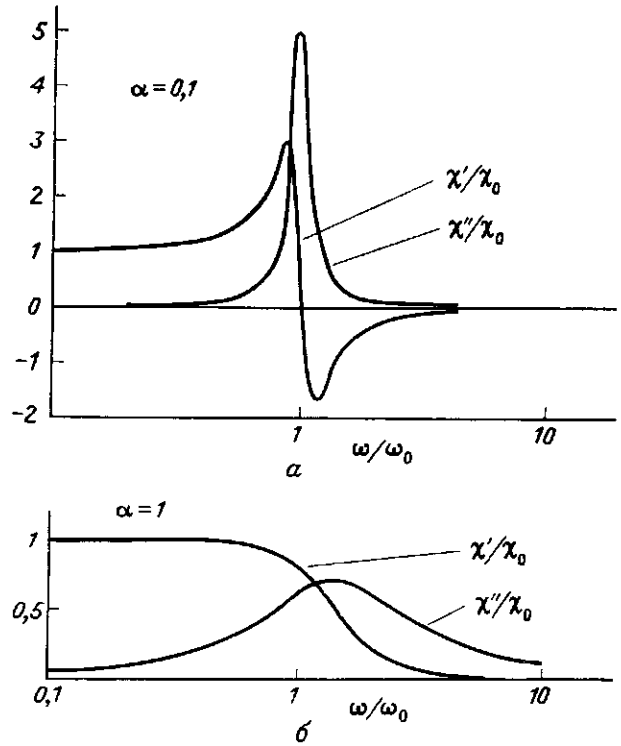
$$\omega_0 = \gamma H_A. \tag{6.32}$$

Рассмотрим частотную зависимость этих выражений. При $\omega > 0$ имеем $\varkappa \to 0$, и восприимчивость χ должна переходить в статическую восприимчивость; таким образом в согласии с (6.14) фактически снова имеет место равенство $\chi_0 = \omega_M/4\pi\omega_0 = M/H_A$. На низких частотах $\omega \ll \omega_0$ ситуация лишь незначительно отличается от статического случая: динамическая намагниченность $\mathbf{m}$ изменяется практически в фазе с переменным полем и следует за ним без запаздывания. Если предположить, что выполняется условие слабого затухания (6.28), то с ростом ω траектория, описываемая концом вектора $\mathbf{m}$, постепенно превращается из линейной в эллиптическую. Наконец, при выполнении условия

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 + \alpha^2) \approx \omega_0^2$$

возникает резонанс, при котором вектор $\mathbf{M}$ совершает круговую прецессию; при этом вектор $\mathbf{m}$ движется равномерно, величина его не меняется, и он сдвинут по фазе на $\pi/2$ относительно поля (фиг. 6.17). Вещественная часть χ' компоненты восприимчивости в направлении поля, которая интересует нас в первую очередь, при резонансе равна $\chi_0/2$, в то время как мнимая часть максимальна. При дальнейшем увеличении частоты χ' продолжает падать и достигает отрицательных значений, при $\omega \to \infty$ она стремится к нулю. При этом циркулярная прецессия опять переходит в эллиптическую, причем эллипс, описываемый концом вектора $\mathbf{m}$, постепенно становится все более втянутым; одновременно падает и амплитуда. В отличие от случая $\omega < \omega_0$ большая ось эллипса теперь перпендикулярна направлению поля. Зависимость χ' и χ'' от частоты при слабом затухании представлена на фиг. 6.18. Если, напротив, затухание очень велико, $\alpha \gg 1$, $\omega_0 \ll \tau^{-1} = \omega_{релакс}$, то резонанс не возникает и зависимость $\chi = \chi(\omega)$ переходит в нормальную релаксационную кривую (фиг. 6.18, *б*). При этом потери имеют максимальную величину на частоте $\omega = \omega_{релакс}$; возникновение потерь вблизи частоты $\omega_{релакс}$ сопровождается непрерывным убыванием вещественной части восприимчивости, причем для $\omega = \omega_{релакс}$ имеем снова $\chi' = \chi_0/2$. В отличие от резонансного хода в случае релаксационного характера кривой имеем повсюду $\chi' \geqslant 0$, а максимум и минимум χ', характерные для резонанса, исчезают.

Таким образом, вид частотной зависимости начальной восприимчивости при процессах вращения определяется значением резонансной или соответственно релаксационной частоты, т. е. той критической частоты, выше которой явления намагничивания «прекращаются», поскольку намагниченность уже не может следовать за изменениями поля. Поскольку здесь речь идет о резонансе в собственном поле анизотропии без влияния внешнего статического магнитного поля, в этом случае говорят иногда о *естественном резонансе*. Выражение (6.32), определяющее соответствующую резонансную частоту, можно с успехом использо-

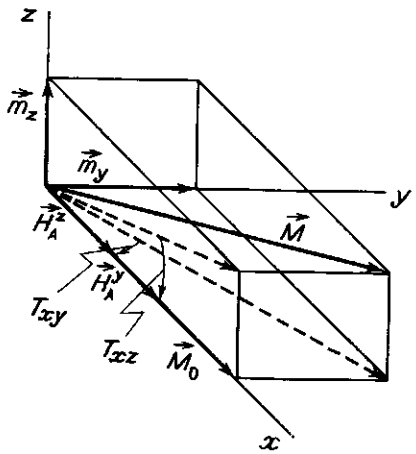


Фиг. 6.18. Частотная зависимость величин χ' и χ'': при резонансе ($\alpha = 0{,}1$) (*а*) и в релаксационном случае ($\alpha = 1$) (*б*).

вать для кубических и одноосных кристаллов, несмотря на то, что оно получено при сильно упрощающих предположениях. При этом вместо H_A следует подставить соответствующее выражение из табл. 4.3; в частности, для одноосных кристаллов имеем $H_A = 2K_1'/M_s$, а для кубических $H_A = 2K_1/M_s$ или $(4/3)\,|K_1|\,M_s$ в зависимости от того, положительна или отрицательна константа K_1 [1]).

[1]) Величиной K_2 пренебрегаем.

В сложных случаях необходимо тщательно обдумать, какое поле следует считать эффективным полем при рассмотрении резонанса. Как правило, это поле зависит от мгновенного направления намагниченности, так что аналогия с истинным магнитным полем теряет наглядность. Покажем это на простом примере: рассмотрим тетрагональный кристалл (фиг. 6.19), у которого направления легкого намагничивания лежат в плоскости (001) ($K_1 > 0$)[1]. Вращающий момент, обусловленный анизотропией кристалла и препятствующий отклонению вектора намагниченности от направления легкого намагничивания, зависит от направления намагниченности. Если воспользоваться общим определением поля анизотропии [см. (4.23)], то можно ввести два различных поля H_A^y, H_A^z, от которых зависят вращающие моменты T_{xz} и T_{xy} в плоскостях (xz) и (xy). Разложим намагниченность на компоненты $M_x \approx M_0$, $M_y = m_y$, $M_z = m_z$ (x рассматривается здесь как направление легкого намагничивания). Действующий на эти компоненты вращающий момент составляет соответственно 0, $m_y H_A^y$, $m_z H_A^z$ (H_A^y, H_A^z лежат в направлении x). Подставляя эти выражения в уравнение (6.29), получим уравнение движения, решение которого, помимо прочего, позволяет найти резонансную частоту



Фиг. 6.19. Эффективное поле анизотропии в тетрагональном кристалле с $K_1 > 0$.

$$\omega_0 = \gamma (H_A^y H_A^z)^{1/2}. \tag{6.33}$$

Поскольку вращающие моменты в двух перпендикулярных направлениях имеют различную величину, результирующая прецессия оказывается не круговой, а эллиптической. Выражение (6.33) может быть использовано также и для гексагональных ферромагнитных окислов с $K_1' < 0$, которые принято называть веществами с плоскостью легкого намагничивания (см. § 4.2 и 6.4).

Следует отметить, что точно к такому же результату можно прийти, используя описанный в § 5.2 (см. стр. 166 и далее) способ вычисления, с помощью которого было получено резонансное условие (5.38) или (5.39). Можно сразу же убедиться, что, например, (5.39) переходит в (6.33), если в соответствии с общим определением положить $H_A^y = (M \sin\vartheta)^{-1} \cdot (\partial^2 f_K / \partial\varphi^2)$, $H_A^z = (M \sin\vartheta)^{-1} (\partial^2 f_K / \partial\vartheta^2)$ и принять, что в нашем случае f_K имеет вид

$$f_K = K_1\alpha_3^2 + K_2\alpha_3^4 + K_3(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) =$$
$$= K_1 \cos^2\vartheta + K_2 \cos^4\vartheta + K_3 \sin^4\vartheta \left(1 - \frac{1}{2}\sin^2 2\varphi\right)$$

и что поэтому $\partial^2 f_K / \partial\vartheta\, \partial\varphi = 0$ при $\vartheta = \pi/2$.

Приведенный пример наглядно показывает преимущество второго способа описания в том случае, когда мы хотим определить лишь резонансную частоту.

Условие резонанса (6.32) было выведено для однодоменного образца и без учета размагничивания. Поэтому необходимо еще упомянуть, какое влияние на полученные результаты может оказать невыполнение этих условий. В отношении влияния доменной структуры на естественный ферромагнитный резонанс справедливо все сказанное в § 5.2. Если магнитное поле имеет компоненту, параллельную плоскости доменных границ, то при прецессии в границах возникают магнитные заряды, размагничивающее действие которых приводит к тому, что частота резонанса сдвигается в сторону более высоких значений (см. фиг. 5.18 и 5.19). Для различных ориентаций переменного поля и образцов различной формы и связанного с этим различным внешним размагничивающим полем резонансные частоты лежат в интервале[1])

$$\gamma H_A \leqslant \omega_0 \leqslant \gamma (H_A + 4\pi M_s).$$

Указанное обстоятельство приводит к уширению максимума кривой $\chi''(\omega)$, т. е. кривой частотной зависимости потерь и сдвигу максимума в сторону бо́льших частот.

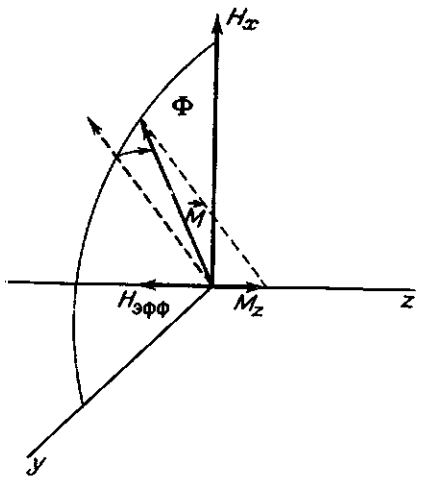
Что касается размагничивания, то можно ожидать, что его влияние в интересующих нас случаях, т. е. в слабых переменных полях и в отсутствие предварительного статического намагничивания, будет, как правило, незначительным. Это связано с доменной структурой или поликристаллическим характером материала, поскольку тогда намагниченность имеет разную ориентацию в различных частях образца, так что возникающие размагничивающие поля в значительной мере взаимно компенсируются. Точный расчет влияния размагничивания довольно труден. Что касается внутренних полей рассеяния, то их влияние обратно пропорционально проницаемости материала [43] и, как правило, весьма незначительно, хотя и не является пренебрежимо малым.

[1]) Анизотропией подобного типа обладает, например, гаусманит Mn_3O_4.

[1]) См. стр. 174 и далее.

Динамика доменной границы

В § 6.1 при рассмотрении вопроса о намагничивании посредством смещения доменных границ нас интересовало лишь начальное и конечное положение границы, которое определяется условиями равновесия (6.4) и (6.7). Говоря теперь о динамике доменной границы, мы, напротив, имеем в виду способ, как осуществляется это смещение границ, т. е. как реагирует граница на изменение внешних условий, в особенности поля, с какой скоростью она движется и каков механизм подобного рода смещений.



Фиг. 6.20. К рассмотрению возникновения эффективного поля при движении доменной границы.

Пока можно считать, что граница движется как целое, не испытывая существенной деформации, для формального описания движения достаточно знать ее положение в каждый момент времени. Это требование эквивалентно нахождению уравнения движения границы, которое, как мы увидим, полностью аналогично уравнениям движения механических систем. Чтобы понять механизм смещения, необходимо представлять, что при прохождении границы через какой-то участок объема образца в этом участке происходит поворот элементарных магнитных моментов. Этот поворот можно рассматривать как ларморову прецессию, частота которой, таким образом, связана со скоростью движения границы. Следовательно, в принципе проблему механизма смещения границы можно свести к исследованию прецессионного движения, условий его возникновения, его частоты, затухания и т. д.

Рассмотрим 180°-ную границу, движущуюся под действием поля H_x со скоростью v (фиг. 6.20). Тогда угловая скорость ω движения вектора намагниченности в месте расположения границы удовлетворяет соотношению

$$\omega = -\frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) v. \qquad (6.34)$$

Для возникновения такой прецессии необходим определенный вращающий момент, который можно представить себе как момент некоторого эффективного поля, ориентированного в направлении оси z. Возникновение такого поля объясняется следующим образом. Очевидно, что только одно поле H_x не может обусловливать вращение момента вокруг оси z, поскольку создаваемый им вращающий момент $MH_x \sin \Phi$ действует перпендикулярно плоскости границы и поэтому стремится лишь отклонить магнитные моменты из этой плоскости. Роль прецессии, вызванной непосредственным воздействием поля H_x, сводится к начальному выведению магнитных моментов из плоскости xy (фиг. 6.20). Одновременно с этой прецессией в самой границе возникает перпендикулярная к ее плоскости компонента намагниченности, приводящая к возникновению магнитных зарядов, а отсюда и к возникновению размагничивающего поля в месте расположения границы. Размагничивающее поле параллельно оси z. Под действием этого поля магнитные моменты начинают вращаться вокруг оси z и граница в целом приходит в движение. К размагничивающему полю добавляются вклады магнитной анизотропии и обменной энергии, которые обусловливаются деформацией границы [1]). Поэтому результирующее эффективное поле $\mathbf{H}_{эфф}$, которое и вызывает движение границы, равно сумме размагничивающего поля $-4\pi\mathbf{M}_z$ и обоих этих вкладов [2]). Из соотношения Лармора

$$\omega \approx \gamma H_{эфф}$$

с помощью (6.34) получаем для эффективного поля выражение

$$H_{эфф} \approx \frac{v}{\gamma}\frac{d\Phi}{dz}. \qquad (6.35)$$

Это означает, что граница движется тем быстрее, чем сильнее отклоняется намагниченность из плоскости границы, а следовательно, чем больше $H_{эфф}$.

Движущаяся граница обладает инерционными свойствами, поэтому ей можно приписать определенную эффективную массу. Это обстоятельство не должно вызывать удивления, поскольку при переворачивании магнитных моментов неизбежно проявляются их гироскопические свойства, вытекающие из взаимосвязи между магнитным моментом и моментом количества движения.

Покажем кратко, как можно прийти к понятию эффективной массы границы. С полем $\mathbf{H}_{эфф}$ связана определенная энергия. Обозначим эту энергию, отнесенную к единице поверхности границы, через $\Delta\sigma_w$. Величина $\Delta\sigma_w$ связана со скоростью движения.

---

[1]) Этими вкладами в большинстве случаев можно пренебречь.

[2]) Результирующее движение вектора намагниченности определяется векторной суммой эффективного поля $\mathbf{H}_{эфф}$ и приложенного поля $\mathbf{H}_x$; как правило, однако, $|\mathbf{H}_x| \ll |\mathbf{H}_{эфф}|$.

Если принять, что $\Delta\sigma_w$ есть энергия размагничивания [см. (4.20)], то имеем

$$\Delta\sigma_w = -\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} M_z H_{\text{эфф}}\,dz = \frac{1}{8\pi}\int_{-\infty}^{\infty} H_{\text{эфф}}^2\,dz \approx$$

$$\approx \frac{v^2}{8\pi\gamma^2}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d\Phi}{dz}\right)^2 dz = \frac{1}{2}m_w v^2. \qquad (6.36)$$

Отсюда видно, что величина $\Delta\sigma_w$ пропорциональна v^2, поэтому ее можно интерпретировать как кинетическую энергию, если предположить, что границе может быть приписана эффективная масса m_w. Величина m_w зависит от значения интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d\Phi}{dz}\right)^2 dz = \int_0^{\pi}\left(\frac{d\Phi}{dz}\right) d\Phi,$$

который обратно пропорционален толщине границе. Для частного случая 180°-ной границы в Fe_3O_4 Галт [44] путем вычислений получил значение $m_w \approx 10^{-10}$ г/см^2.

Поскольку граница обладает инерцией, после включения магнитного поля она вначале движется равномерно ускоренно. Однако ее скорость не может неограниченно возрастать, поскольку с прецессией связано затухание, приводящее к торможению движения границы. Затухание означает по существу, что энергия системы прецессирующих магнитных моментов передается решетке. Магнитная система приобретает энергию за счет работы магнитных сил при перемещении границы; эта работа в свою очередь совершается за счет уменьшения магнитостатической энергии. Максимальная скорость, которую может приобрести граница при беспрепятственном перемещении на достаточно большое расстояние, определяется поэтому равенством значений энергии, получаемой и теряемой магнитной системой в каждый момент времени. Иными словами, при движении границы по истечении некоторого определенного промежутка времени устанавливается стационарное состояние, когда весь выигрыш в энергии расходуется на затухание, так что энергия, а следовательно, и скорость движущейся границы остаются постоянными. Будем исходить из уравнения движения для **M** в форме Ландау — Лифшица (6.29) и предположим, что $H_x \ll H_{\text{эфф}}$; тогда с учетом выражения (6.36) имеем для энергии, теряемой единицей поверхности границы

$$\int_{-\infty}^{\infty}(\mathbf{H}_{\text{эфф}}\cdot\dot{\mathbf{M}})\,dz \approx \alpha\gamma M\int_{-\infty}^{\infty} H_{\text{эфф}}^2\,dz = 8\pi\alpha\gamma M\Delta\sigma_w = \beta v^2,$$

т. е. движение границы тормозится эффективной силой $-\beta v$.

Торможение характеризуется коэффициентом вязкости

$$\beta = 4\pi\alpha\gamma M m_w = \left(\frac{\alpha M}{\gamma}\right)\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{d\Phi}{dz}\right)^2 dz, \qquad (6.37)$$

который в свою очередь пропорционален постоянной затухания α прецессионного движения. Приравнивая отданную и полученную энергию

$$2MH_x v = \beta v^2,$$

получаем тогда для скорости v в стационарном состоянии выражение

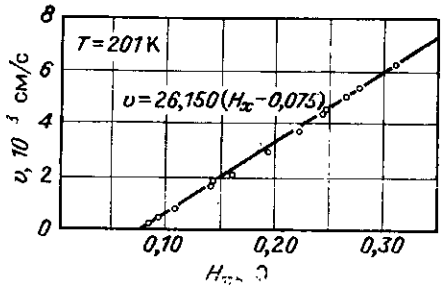
$$v = \frac{2MH_x}{\beta}, \qquad (6.38)$$

которое указывает на прямую пропорциональность между скоростью и напряженностью приложенного магнитного поля H_x.

В действительности, однако, движение границы никогда не бывает совершенно свободным, поскольку на своем пути она сталкивается с различными препятствиями, например с порами и включениями или с образующимися вблизи них замыкающими доменами (см. § 6.1, стр. 284). Взаимодействие границы с этими дефектами приводит к уменьшению ее подвижности, как будто движение происходит под действием некоторого эффективного поля $H_{\text{эфф}}$, равного приложенному полю H_x, уменьшенному на величину поля H_0, необходимого для преодоления препятствий. Тогда вместо (6.38) имеем для скорости границы линейное соотношение

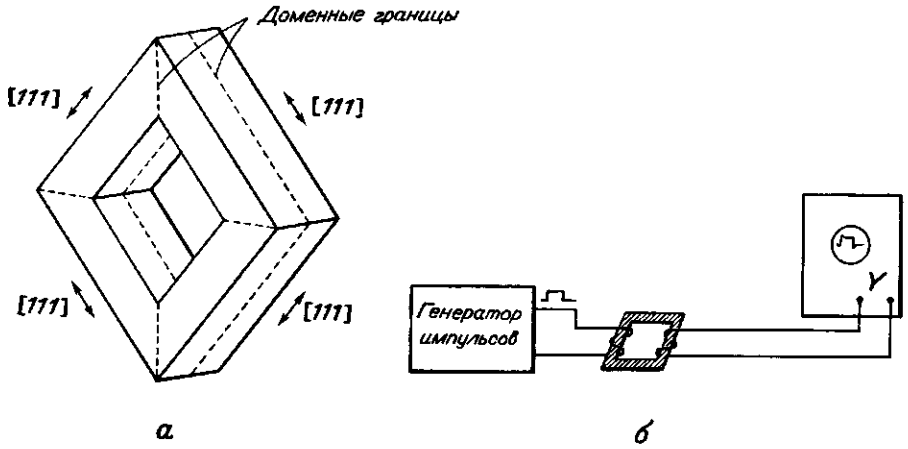
$$v = \frac{2M}{\beta}(H_x - H_0), \quad H_x > H_0, \qquad (6.39)$$

где H_0 приблизительно соответствует коэрцитивной силе. Соотношение (6.39) было подтверждено целым рядом экспериментов [44—47], которые одновременно позволили определить величину коэффициента вязкости β (фиг. 6.21). Отклонение скорости от постоянного значения наблюдалось лишь в очень сильных полях.



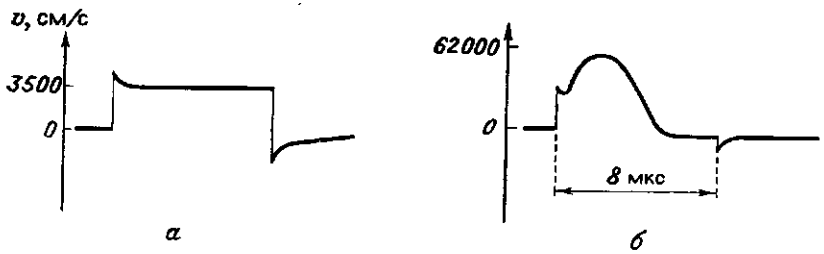
Фиг. 6.21. Результаты экспериментов с движущейся границей, подтверждающие соотношение (6.39). (По Галту [45].)

Перемещение плоской границы на большие расстояния, как правило, хорошо обнаруживается лишь в монокристаллах. Для этого удобно использовать образцы в форме рамок, в которых можно получить вполне определенную доменную структуру с ограниченным числом границ (фиг. 6.22, *а*).



Фиг. 6.22. Используемый в экспериментах по изучению движения доменных границ монокристаллический образец в форме рамки (*а*) и схема эксперимента (*б*).

Галт и др. [44—47] провели ряд экспериментов на таких образцах, изготовленных из монокристаллов различных ферритов. Схема экспериментальной установки представлена на фиг. 6.22, *б*. Через первичную обмотку пропускаются прямоугольные импульсы тока, которые на определенный отрезок времени создают постоянное магнитное поле. Напряжение во вторичной



Фиг. 6.23. Форма эхо-импульсов напряжения при движении границы в случае малых (*а*) и больших (*б*) значений H_x. (По Галту [45].)
По оси ординат отложена непосредственно скорость границы.

обмотке пропорционально производной по времени от индуцированного тока (т. е. величине dB/dT) и, следовательно, скорости движения границы. Как видно из фиг. 6.23, *а*, на протяжении большей части импульса скорость остается постоянной; происхождение острого начального максимума не вполне ясно. В работе [45] высказано предположение, согласно которому максимум связан с тем, что взаимодействие с неоднородностями начинает сказываться лишь тогда, когда граница уже несколько удалилась от своего исходного равновесного положения. Минимум в конце импульса обусловлен тем, что граница после выключения поля возвращается назад, в ближайшее стабильное положение. На фиг. 6.23, *б* показано изменение эффективной скорости границы под влиянием сильного поля H_x.

Коэффициент вязкости β является важной характеристикой вещества. Как видно из выражения (6.37), он определяется факторами, сходными с теми, которые обусловливают затухание при ферромагнитном резонансе. У веществ с небольшой электропроводностью, т. е. у большей части ферритов, такими факторами являются спин-решеточная или спин-спиновая релаксация, о которых шла речь в § 5.5. При большей электропроводности, которой обладает, например, магнетит, вклад в затухание дают также микроскопические вихревые токи, возникающие при движении границы. Коэффициент вязкости, обусловленный затуханием за счет вихревых токов, определяется выражением [48]

$$\beta_e \approx \frac{16B_s^2 d}{\pi^3 \rho c^2}, \tag{6.40}$$

где B_s — индукция насыщения, d — толщина образца (имеющего квадратное сечение), ρ — удельное электрическое сопротивление и c — скорость света. В общем случае результирующая величина β равна сумме выражений (6.37) и (6.40). В металлических материалах затухание движения границ практически определяется только вихревыми токами, в неметаллических ферри- и ферромагнитных материалах влиянием вихревых токов, как правило, можно пренебречь. Однако постоянная затухания α, которую можно вычислить с помощью (6.37) из экспериментально определенных значений β, не всегда достаточно хорошо согласуется со значениями, найденными в резонансных опытах. Это видно из табл. 6.1, в которой для нескольких веществ сравниваются значения α, найденные двумя названными способами. Расхождение особенно велико в случае феррита-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$. Это обстоятельство не должно вызывать удивления, поскольку, как уже говорилось, механизм релаксации, как правило, зависит от величины угла прецессии, который при движении границы очень велик и приближается к значению $\pi/2$. Кроме того, спектр высших типов прецессии, играющий важную роль в процессах релаксации, в области доменной границы, в пределах которой намагниченность неоднородна, отличается от спектра типов прецессии и спиновых волн внутри доменов [49]. Наконец, согласно Хагедорну и Джорджи [47], расхождение между постоянными затухания для $Y_3Fe_5O_{12}$ можно объяснить очень слабым затуханием, с которым связана чрезвычайно малая ширина резонансной линии этого граната.

Таблица 6.1

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ПОСТОЯННОЙ ЗАТУХАНИЯ, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ (α_W) И ИЗ РЕЗОНАНСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ($\alpha_{рез}$)

Состав	T, К	$\alpha_W \cdot 10^3$	$\alpha_{рез} \cdot 10^3$	Литература
Fe_3O_4	300	61,5	100	[45]
$Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	300	7,6	16,5	[45]
$Mn_{1,4}Fe_{1,6}O_4$	195	29	9,2	[46]
	77	35	26	[46]
	4,2	1960	55	[46]
$Y_3Fe_5O_{12}$	300	39	0,17	[47]
	201	38	0,32	[47]
	77	44	0,91	[47]
	4,2	57	0,21	[47]

Вывод соотношения (6.37) между коэффициентом вязкости β и постоянной затухания α основан на предположении, что за время, необходимое для прохождения какой-либо области, граница может полностью отдать решетке всю накопленную ею магнитостатическую энергию. Согласно Хагедорну и Джорджи, в случае очень слабого затухания такое предположение не вполне соответствует действительности. Напротив, можно ожидать, что и после прохождения границы часть энергии остается в магнитной системе. Наглядно это можно представить себе так, что позади движущейся границы образуется своего рода вихрь, нечто вроде «пакета спиновых волн»— намагниченность не будет там полностью однородной. Взаимодействие этого возмущения магнитной системы с границей оказывает тормозящее действие на движение последней. В предельном случае $\alpha \to 0$ равновесная скорость границы должна быть пропорциональной $H_x^{1/2}$.

Когда граница перемещается на небольшие расстояния, ее скорость нельзя считать постоянной. В этом случае проявляются и инерционные свойства границы, поскольку сила инерции $m_w\ddot{z}$ отлична от нуля. Если вначале 180°-ная граница удерживается в равновесном положении $z = 0$ силой $R(z)$, то для малых расстояний z, для которых справедливо соотношение $R(z) = -k_w z$, можно, предполагая по-прежнему вязкий характер затухания, записать уравнение движения в виде

$$m_w\ddot{z} + \beta\dot{z} + k_w z = 2M_s H_x. \qquad (6.41)$$

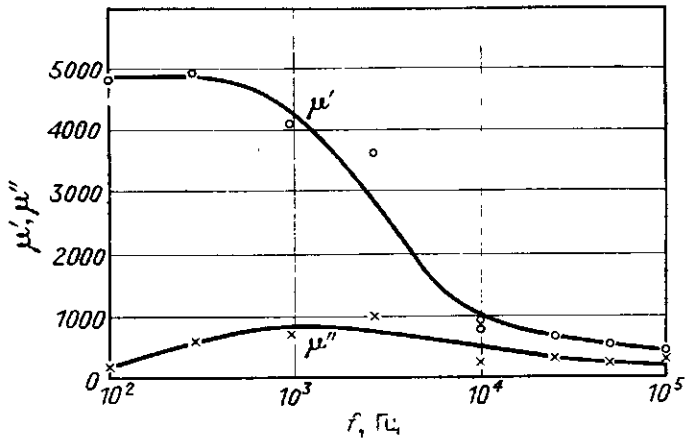
Это уравнение формально совпадает с уравнением вынужденных колебаний гармонического осциллятора. При достаточно слабых полях H_x, изменяющихся во времени как $\exp j\omega t$, его решение имеет вид

$$z = \frac{2M_s H_{x0}/k_w}{1 - (m_w/k_w)\,\omega^2 + j\,(\beta/k_w)\,\omega}\, e^{j\omega t}. \qquad (6.42)$$

Вклад рассматриваемой границы в восприимчивость равен $2zM_s/H_x$, так что при параллельном расположении 180°-ных границ на расстоянии l друг от друга для восприимчивости получается выражение

$$\chi(\omega) = \chi_0\left[1 - \left(\frac{m_w}{k_w}\right)\omega^2 + j\left(\frac{\beta}{k_w}\right)\omega\right]^{-1}, \qquad (6.43)$$

в котором $\chi_0 = 4M_s^2/lk_w$ представляет собой статическую восприимчивость, если предположить, что приложенное поле параллельно направлению намагниченности в доменах [1]).



Фиг. 6.24. Частотная зависимость μ' и μ'' для монокристаллической рамки из Fe_3O_4. (По Галту [44].)

Восприимчивость (6.43), очевидно, комплексна и может быть представлена в виде $\chi = \chi' - j\chi''$. Если затухание слабое, т. е. если $\beta^2 \ll k_w m_w$, то частотная зависимость восприимчивости имеет резонансный характер с резонансной частотой

$$\omega_0 = \left(\frac{k_w}{m_w}\right)^{1/2}, \qquad (6.44)$$

тогда как в противоположном предельном случае ($\beta^2 \gg k_w m_w$) зависимость носит релаксационный характер с соответствующей критической (релаксационной) частотой

$$\omega_c = \frac{k_w}{\beta}. \qquad (6.45)$$

[1]) Множитель 4, которым приведенное здесь выражение отличается от выражения (6.21), связан с тем, что мы на этот раз исходили из предположения о наличии только 180°-ных границ и оптимальной ориентации поля. Выражение (6.21) дает лишь оценку по порядку величины, при получении которой не делалось таких специальных предположений.

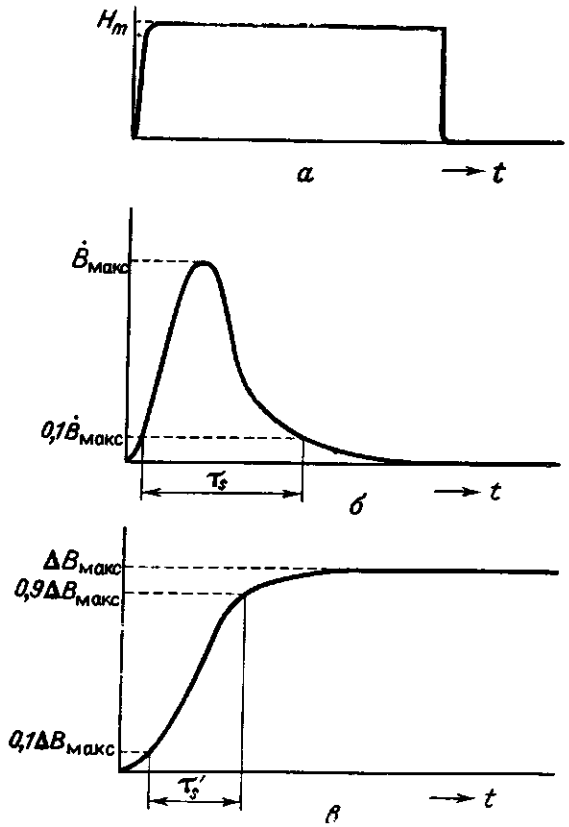
Чисто резонансный случай встречается редко, гораздо чаще мы сталкиваемся с релаксационным типом зависимости восприимчивости от частоты или с кривыми переходного типа. На фиг. 6.24 представлена зависимость комплексной восприимчивости от частоты для монокристалла Fe_3O_4, имеющего форму рамки. Следует заметить, что k_w, в противоположность m_w и β, которые являются константами вещества, зависит от качества исследуемого образца и относится поэтому к так называемым структурно-зависимым параметрам, подобно, например, коэрцитивной силе и проницаемости.

Импульсное перемагничивание

Процессы, принимающие участие в перемагничивании, уже были рассмотрены нами в § 6.1, однако там речь шла лишь о медленных изменениях магнитного поля, при которых кривая намагничивания соответствует последовательности равновесных состояний. Если же изменения поля нельзя считать медленным, то может возникнуть сложная ситуация, когда изменения намагниченности запаздывают относительно изменений поля. Рассмотрим, например, случай, когда перемагничивание происходит периодически в переменном поле, причем частота поля столь высока, что процесс перемагничивания, например смещение границы, не может полностью завершиться за половину периода. При таких условиях намагниченность будет запаздывать во времени по сравнению с полем; кроме того, амплитуда переменной намагниченности будет иметь меньшую величину. Для частот, превышающих некоторое определенное критическое предельное значение, соответствующий механизм намагничивания оказывается тогда полностью выключенным. Точное решение задачи о намагничивании в переменном поле при высоких частотах, которое приводит чаще всего к деформации петли гистерезиса, а вследствие этого также и к искажению исходного сигнала, сопряжено со значительными трудностями. Мы рассмотрим здесь физически более простой случай импульсного перемагничивания, предполагая, что перемагничивание осуществляется под действием постоянного поля ограниченной длительности, т. е. под влиянием прямоугольного импульса (фиг. 6.25, *а*). При этом время нарастания импульса предполагаем достаточно малым, чтобы изменения поля можно было считать мгновенными.

Если приложить такое импульсное поле, например, к образцу кольцеобразной формы, т. е. если подать на его первичную обмотку прямоугольный импульс тока, то во вторичной обмотке будет индуцироваться напряжение, временна́я зависимость которого с точностью до некоторых сомножителей совпадает с зависимостью производной по времени от магнитного потока и отражает поэтому

временно́й ход скорости перемагничивания (фиг. 6.25, *б*, см. также стр. 308). Выберем длительность прямоугольного импульса в первичной обмотке таким образом, чтобы она превышала время,



Фиг. 6.25. К рассмотрению импульсного перемагничивания.

а — форма импульса; *б* — эхо-импульс напряжения, пропорциональный dB/dt; *в* — проинтегрированное напряжение, пропорциональное $B(t)$. Показаны два применяемых определения времени перемагничивания τ_s.

необходимое для полного перемагничивания образца, т. е. превышала длительность выходного импульса во вторичной обмотке образца. Поскольку, однако, на практике трудно определить точное время окончания этого «эха», используется, как правило, одно из принятых определений длительности перемагничивания, смысл которых ясен из фиг. 6.25.

По аналогии с квазистатическим перемагничиванием в случае импульсного перемагничивания также следовало бы проследить за всеми процессами, протекающими при непрерывном переходе от насыщения в поле $+H_m$

к насыщению в поле $-H_m$. Однако для образцов с прямоугольной петлей гистерезиса состояние остаточной намагниченности лишь незначительно отличается от состояния технического насыщения. Поэтому вместо того чтобы рассматривать весь процесс изменения намагниченности в интервале $+H_m$, $-H_m$, достаточно ограничиться рассмотрением перехода из состояния остаточной намагниченности в состояние, соответствующее некоторому полю $-H_m$, или, если не учитывать явления, протекающего после окончания импульса перемагничивания, лишь перехода из одного состояния остаточной намагниченности в другое. Такая ситуация соответствует ставшему уже привычным применению магнитных элементов с прямоугольной петлей гистерезиса, в которых используется переброс между стабильными состояниями $+B_r$, $-B_r$. В случае непрямоугольной петли гистерезиса применяется также серия следующих друг за другом пар импульсов противоположной полярности, что дает возможность проследить весь процесс перемагничивания из состояния насыщения. Однако до тех пор пока не будет прямо оговорено обратное, мы будем понимать под импульсным перемагничиванием лишь перемагничивание из состояния остаточной намагниченности. Этот процесс легче проследить и экспериментально. В принципе можно поступить следующим образом. Сначала образец с помощью постоянного импульса достаточной интенсивности переводится через состояние технического насыщения в состояние остаточной намагниченности, после чего с помощью измерительного импульса переменной интенсивности осуществляется перемагничивание [1]). В ходе дальнейших измерений непрерывно повторяется последовательность этих двух импульсов.

Для объяснения процесса импульсного перемагничивания привлекаются три различных механизма [54]: а) смещение границ, б) неоднородное вращение, в) однородное вращение. Правда, до сих пор не удалось точно определить условия, при которых эффективен каждый из этих механизмов. Тем не менее названные три типа процессов перемагничивания, по-видимому, достаточны для объяснения импульсного перемагничивания, в особенности для образцов с прямоугольной петлей гистерезиса, независимо от того, идет ли речь о ферритовых зернах, тонких ферромагнитных пленках или других мягких ферромагнитных элементах. Прямоугольность петли гистерезиса имеет при этом особое значение: в материалах или образцах с прямоугольной петлей гистерезиса, как правило, можно путем подходящего выбора условий опыта, в частности величины переключающего импульса, добиться того, чтобы при перемагничивании был эффективен практически только один из приведенных механизмов, который в результате может быть лучше идентифицирован [2]). В материалах, не обладающих прямоугольной петлей гистерезиса, импульсное перемагничивание протекает чаще всего более сложным образом и в нем одновременно участвует большее число механизмов.

---

[1]) Описание использованных экспериментальных установок имеется, например, в работах [50—53].

[2]) Впрочем с точки зрения технического применения в импульсном режиме (запоминающие и переключающие элементы и т. п.) важны именно материалы с прямоугольной петлей гистерезиса.

Перемагничивание посредством *смещения доменных границ* протекает в основном так же, как в квазистатическом случае. Этот процесс включает образование границ или зародышей перемагничивания, распространение зародышей посредством смещения границ на весь объем образца, и последующее исчезновение границ. Такой процесс перемагничивания можно понять исходя из описанной в § 6.1 (стр. 289 и далее) модели Гудинафа. Время, необходимое для протекания процесса, определяется главным образом средней скоростью движения границы и расстоянием, которое она должна пройти, прежде чем столкнется с другой границей. В отношении собственно движения границы справедливо все сказанное в предыдущем разделе (стр. 304 и далее). При не очень сильных полях скорость границы на протяжении большей части пути в заданном поле можно считать постоянной. Она определяется выражением (6.39) и является поэтому линейной функцией приложенного поля H. Если перемагничивание происходит в результате смещения только одной границы (или ограниченного числа границ) на определенные расстояния, как, например, в случае монокристаллов в форме рамки (см. фиг. 6.22), то из формулы (6.39) непосредственно вытекает следующее выражение для длительности перемагничивания τ_s:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2M_s}{\beta d}(H - H_0) = S_w^{-1}(H - H_0), \tag{6.46}$$

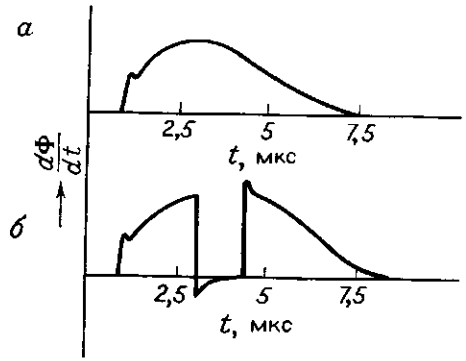
где d обозначает расстояние, которое должна пройти граница, а S_w — величина, которую чаще всего называют «коэффициентом переключения». Ее смысл нетрудно понять, если переписать (6.46) в виде

$$\tau_s(H - H_0) = S_w = \text{const}. \tag{6.46'}$$

В поликристаллических материалах ситуация сложнее, поскольку траекторию движения границ, зависящую от числа образовавшихся зародышей перемагничивания, нельзя достаточно точно оценить заранее. Если вслед за Хейнсом [55] предположить, что зародыши перемагничивания распределены в ферромагнетике статистически и что их число не зависит от поля H (т. е. от величины импульса перемагничивания), то для $1/\tau_s$ получается линейная зависимость от H, аналогичная (6.46). Такое предсказание, однако, не всегда согласуется с экспериментом, который часто указывает на более быстрый, нелинейный рост скорости перемагничивания при увеличении поля [54]. Как заметили Конгер и Эссиг [56], такой характер зависимости может быть связан с тем, что число образовавшихся зародышей само является возрастающей функцией напряженности поля.

Приведенное объяснение подтверждается прямыми наблюдениями доменной структуры в тонкой пермаллоевой пленке [54, 57],

в которой процесс перемагничивания прерывался в тот момент, когда перемагничивание достигало приблизительно 50%. Найденное число доменов растет с увеличением перемагничивающего поля. Следовательно, если доменная структура в основном совпадает со статической, то при таком предположении можно прийти к заключению, что число образовавшихся зародышей (границ) зависит от напряженности поля. Справедливость предположения



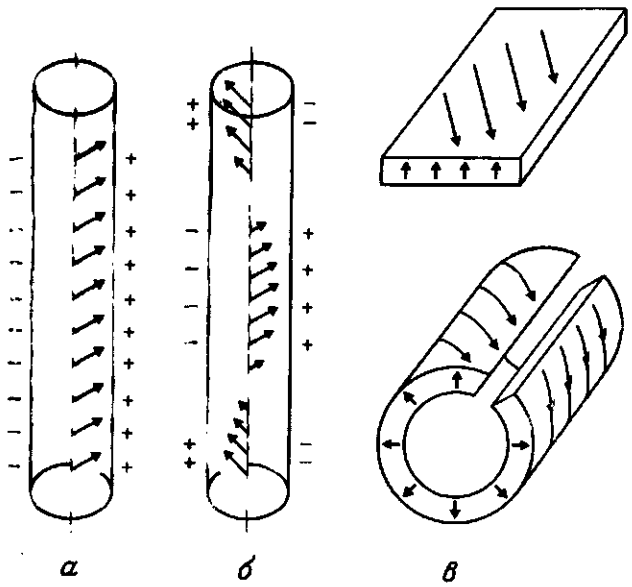
Фиг. 6.26. Зависимость эхо-импульса напряжения от времени при импульсном перемагничивании ферритового сердечника: без прерывания (*а*) и с прерыванием (*б*). (По Джорджи [54].)

об эквивалентности статической и динамической доменных структур, которое молчаливо принимается во всей модели перемагничивания посредством смещения границ, доказывается, например, ходом перемагничивания при прерывании импульсного перемагничивания [54]. На фиг. 6.26 показана зависимость эха при импульсном перемагничивании кольцевого ферритового сердечника без прерывания (*а*) и с прерыванием (*б*). Видно, что прерывание не меняет формы эха, которое после повторного включения перемагничивающего импульса восстанавливается там, где оно было прервано.

При процессах вращения предполагается, что переброс намагниченности происходит одновременно во всем образце, причем образования доменных границ не происходит. Однако из-за гиромагнитных свойств магнитных моментов движение вектора намагниченности будет носить прецессионный характер, что вытекает из уравнения движения (6.29); если при этом намагниченность остается однородной во всем образце, то говорят об однородном вращении, в противном случае речь идет о неоднородном вращении.

В предложенной Джорджи [58, 59] модели *неоднородного вращения* предполагается, что хотя перемагничивание происходит одновременно во всем образце, размагничивающее влияние поверх-

ностей при этом не проявляется. Рассмотрим бесконечно длинный намагниченный в аксиальном направлении цилиндр, который можно считать моделью тороида, поскольку в обоих случаях размагничивающее поле равно нулю. При включении перемагничивающего поля вектор намагниченности начинает прецессировать вокруг оси цилиндра. Под влиянием затухания угол прецессии постепенно меняется от 180 до 0° и таким путем осуществляется перемагничивание. Как схематически показано на фиг. 6.27, *а*, в том случае,



Фиг. 6.27. К рассмотрению перемагничивания посредством вращения в длинном цилиндре. (По Джорджи [54].)

когда в каждый момент времени намагниченность образца остается однородной, на поверхности цилиндра возникают магнитные полюсы, размагничивающее действие которых оказывает сильное влияние на прецессию. Напротив, в случае неоднородного вращения предполагается, что возникает какой-либо тип неоднородной прецессии, например, предложенная Джорджи спиральная прецессия (фиг. 6.27, *б*): она характеризуется таким пространственным распределением направлений намагниченности в образце, при котором действие полюсов практически взаимно уничтожается. Прецессия тогда происходит почти исключительно под действием приложенного магнитного поля. Теоретический анализ показывает, что скорость перемагничивания должна быть линейной функ-

цией поля H; тогда для длительности намагничивания можно снова написать соотношение (6.46) с коэффициентом переключения S_w.

Будем исходить при решении из модифицированного Гильбертом [60, 61] уравнения движения

$$\dot{\mathbf{M}} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} + \left(\frac{\alpha}{M}\right) \mathbf{M} \times \dot{\mathbf{M}}, \qquad (6.47)$$

в котором исходное затухание в форме Ландау — Лифшица заменено затуханием вязкостного типа [1])

$$\frac{\alpha}{M} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}.$$

Тогда, как легко видеть, время, необходимое для перемагничивания, будет бесконечно велико в обоих предельных случаях $\alpha \to 0$ и $\alpha \to \infty$; в соответствии с (6.46) это означает также, что $S_w \to \infty$. Отсюда следует, что величина $S_w = S_w(\alpha)$ при некотором определенном значении постоянной затухания α обладает минимумом, который приблизительно соответствует перемагничиванию, осуществляющемуся за половину периода прецессионного движения. Как показывают вычисления Кикучи [63] и Джорджи [59], минимальное значение коэффициента переключения S_w, в согласии с большим числом экспериментов, близко к значению 0,2 мкс·Э. Необходимо заметить, что согласно результатам экспериментов [58, 64], это значение, по-видимому, одинаково для самых различных материалов независимо от того, идет ли речь о ферритах всевозможного состава или о тонких металлических ферромагнитных пленках.

В том случае, когда вместо неоднородного вращения мы имеем *однородное вращение*, необходимо определить, каким образом возникающее размагничивающее поле может повлиять на ход прецессии. Само собой разумеется, что влияние размагничивающего поля будет зависеть от формы образца: можно показать, что во многих случаях оно может ускорить процесс перемагничивания. Влияние размагничивающего поля на процесс перемагничивания было впервые рассмотрено Конгером [65] в связи с исследованием вопроса о перемагничивании тонких ферромагнитных пленок. Позднее аналогичная модель была разработана Шевелем [64] и Джорджи и Хагедорном [53, 66] для кольцевых ферритовых сердечников. В этой модели также рассматривается бесконечно длинный цилиндр, который можно считать состоящим из тонких наложенных друг на друга свернутых в трубку пленок (фиг. 6.27, *в*). Намагниченность, которая первоначально была параллельна оси

[1]) Можно показать, что такой тип затухания при малых значениях α эквивалентен двум упомянутым выше членам (5.6а) и (5.6б), описывающим затухание [62].

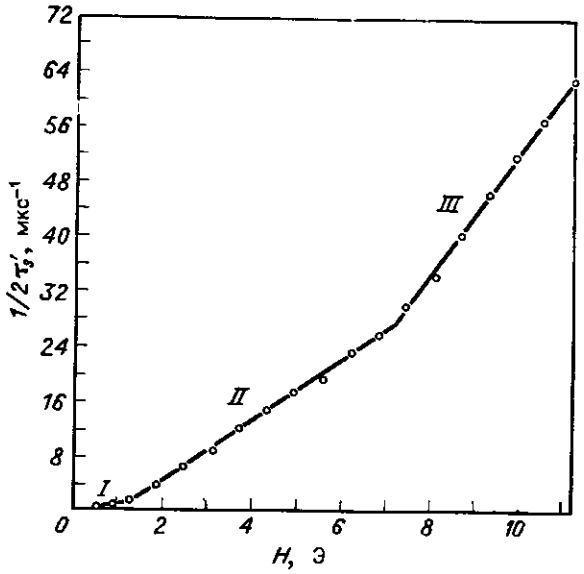
цилиндра, т. е. «плоскости» пленок, после включения противоположно направленного магнитного поля начинает прецессировать вокруг своего исходного положения, отклоняясь при этом из плоскости пленки. Применительно к цилиндру это означает, что возникает небольшая, отличная от нуля радиальная компонента намагниченности M_r, претерпевающая разрыв на поверхности цилиндра. В результате появляется размагничивающее поле $H_d \approx -4\pi M_r$, направленное к центру цилиндра. Это размагничивающее поле посредством своего вращающего момента оказывает влияние также и на вектор намагниченности и вызывает таким образом прецессионное движение вокруг нормали к плоскости пленки. Движение вектора намагниченности определяется суммой этих двух прецессионных движений и поэтому в общем случае имеет винтовой характер (фиг. 6.27, *в*). В обычных материалах размагничивающее поле достигает довольно больших значений уже при незначительном отклонении намагниченности от плоскости пленки. Поэтому прецессия вокруг направления размагничивающего поля происходит с большей скоростью и, следовательно, оказывает решающее влияние на длительность перемагничивания. В результате поворот намагниченности происходит практически в «плоскости» пленок. Решающее влияние на напряженность размагничивающего поля и тем самым на скорость перемагничивания оказывает величина радиальной компоненты M_r, которая в свою очередь зависит от интенсивности приложенного поля. Более подробный анализ показывает, что и при этом механизме реализуется линейная связь вида (6.46).

Однако взаимодействие намагниченности с размагничивающим полем не только ускоряет процесс перемагничивания, но и приводит к уменьшению энергии, необходимой для его осуществления. Если бы перемагничивание происходило только под действием приложенного поля H, то в некоторый определенный момент времени полная намагниченность была бы направлена перпендикулярно оси цилиндра; в результате энергия размагничивания возросла бы до значения порядка πM_s^2. Эта энергия могла бы быть получена за счет исходной потенциальной энергии $M_s H$, запасенной в образце после включения поля H. Подобный процесс мог бы осуществляться лишь при условии $M_s H > \pi M_s^2$; тогда для обычно используемых материалов пороговая напряженность поля H имела бы величину порядка 10^3 Э. Вследствие взаимодействия намагниченности с размагничивающим полем энергия размагничивания сильно уменьшается ($M_r \ll M_s$), что приводит к уменьшению пороговой напряженности поля. Энергия размагничивания равна тогда $(1/8\pi) H_d^2$; сравнивая эту величину с потенциальной энергией $M_s H$, получаем для верхнего предельного значения размагничивающего поля $H_d \approx (8\pi H M_s)^{1/2}$. Если, например, рассмотреть феррит с $M_s \approx 150$ Гс и положить $H = 2$ Э,

то H_d будет составлять не более 90 Э. Предполагая, что перемагничивание в благоприятном случае осуществляется на протяжении половины периода прецессии вокруг поля H_d, получим нижнее значение времени перемагничивания

$$\tau_{s\,\text{мин}} = \frac{\pi}{\gamma H d_{\text{макс}}} \approx 2\cdot 10^{-9}\ \text{с}.$$

Следует упомянуть, что для описанного механизма отнюдь не обязательно, чтобы намагниченность действительно была одинаковой



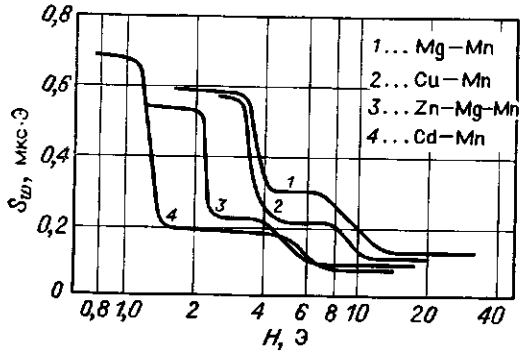
Фиг. 6.28. Зависимость $(2\tau_s')^{-1}$ от величины импульсного поля H для феррита $Mn_{0,57}Mg_{0,27}Zn_{0,24}Fe_{1,94}O_4$. (По Джорджи [54].)

во всех точках образца. Существенно лишь, чтобы возникающие при перемагничивании конфигурации создавали бы достаточно сильные размагничивающие поля, которые ускоряли бы весь процесс. Приложенное поле играет здесь такую же роль, как и при движении доменной границы, поскольку в сам процесс перемагничивания оно вносит вклад лишь на начальной стадии, приводя к возникновению размагничивающего поля, которое в дальнейшем и обусловливает поворот вектора намагниченности.

На существование трех различных механизмов перемагничивания указывает экспериментальная зависимость $1/\tau_s$ от напряженности приложенного импульсного поля [1]). Типичная зависимость

[1]) Наиболее часто используемые определения τ_s представлены на фиг. 6.25.

такого рода представлена на фиг. 6.28. Если отвлечься от области слабых полей ($H \leqslant H_c$), не представленной на фигуре, то можно совершенно четко выделить три различных участка (обозначенных через I, II, III), из которых два, попадающие в область средних и сильных полей, имеют явно выраженный линейный характер. Согласно выражению (6.46), наклон этих прямых дает значение коэффициента переключения S_w. Измеренные Шевелем значения S_w для некоторых ферритов со структурой шпинели и прямоугольной петлей гистерезиса представлены в зависимости от H



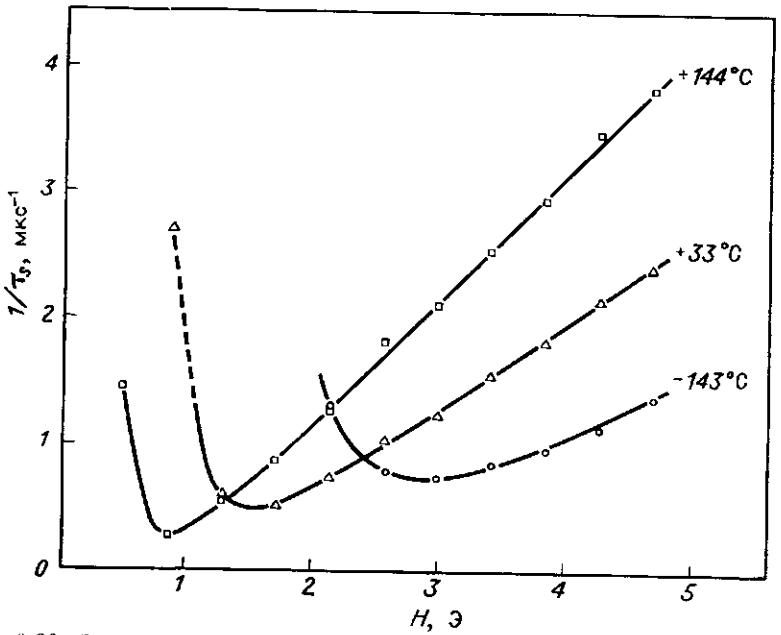
Фиг. 6.29. Зависимость S_w от H для некоторых типов ферритов. (По Шевелю [64].)

на фиг. 6.29. Здесь ясно видны три четко отделяющихся друг от друга участка, характеризующиеся различными значениями S_w, что доказывает существование трех различных механизмов. Первый участок (I) иногда бывает искривлен, как это хорошо видно на фиг. 6.30, на которой представлена зависимость в слабых полях.

Сама собой напрашивается мысль, что трем участкам кривой соответствуют три описанных механизма: в полях, лишь незначительно превышающих коэрцитивную силу (участок I), перемагничивание осуществляется путем смещения границ. Действительно, при незначительной напряженности поля перемагничивание протекает столь медленно, что может образоваться доменная структура, подобно тому, как это происходит при квазистатическом перемагничивании. Искривление зависимости $1/\tau_s$ от H может при этом быть связано с возрастанием числа зародышей перемагничивания при увеличении напряженности поля H (см. стр. 315). Далее, при возрастании поля H начинает работать процесс неоднородного вращения, быстрее приводящий к перемагничиванию, чем смещение границ, и поэтому более эффективный. Что речь действительно идет о другом механизме, наглядно подтверждается опытами с прерыванием перемагничивания, которые

показывают, что в этом случае в отличие от области I (см. фиг. 6.26) форма эха сильно изменяется [54]. Наконец, участок III чаще всего связывают с однородным вращением, в пользу чего свидетельствуют результаты некоторых экспериментов [54].

При полях $H \approx H_c$ величина $1/\tau_s$ достигает минимума и далее при $H \to 0$ начинает возрастать. Уменьшение времени перемагничивания в области полей ниже коэрцитивной силы связано



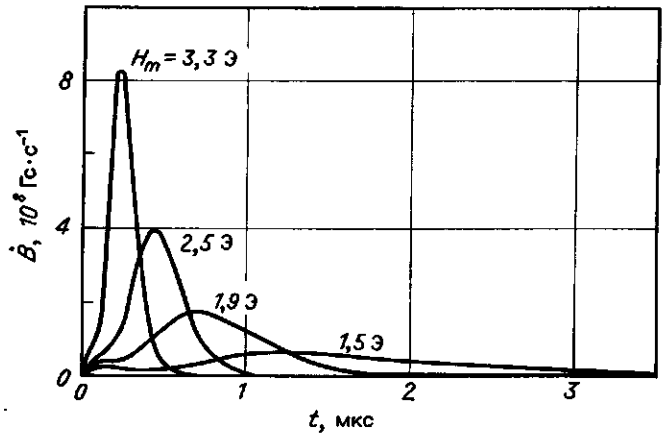
Фиг. 6.30. Зависимость $(\tau_s)^{-1}$ от величины импульсного поля H в феррите $Mn_{0,55}Mg_{0,61}Fe_{1,84}O_4$.

с тем, что величина импульса здесь уже недостаточна для полного перемагничивания, перемагниченный объем быстро падает с уменьшением напряженности поля, и при малых H (по крайней мере в материалах с прямоугольной петлей гистерезиса) мы имеем дело практически исключительно с обратимыми процессами, которые, как принято считать, протекают быстрее, чем необратимые [1]).

Механизмы перемагничивания можно также различить, если непосредственно проследить за эхом импульсного перемагничивания во вторичной обмотке. Типичные эхо-импульсы, измеренные на MnMg-феррите с прямоугольной петлей гистерезиса при различных напряженностях поля, изображены на фиг. 6.31. Побочный

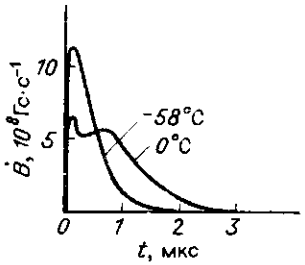
[1]) Очевидно, что при этом имеет место механизм вращения.

максимум в начале кривой соответствует быстрым обратимым процессам, а второй, широкий импульс — необратимым процессам,



Фиг. 6.31 Эхо-импульсы напряжения в феррите $Mn_{0,75}Mg_{0,61}Fe_{1,84}O_4$ при различных напряженностях импульсного поля.

которые в основном и обусловливают перемагничивание [1]). В отличие от ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса, для которых оба эти процесса четко различимы, в случае ферритов с нормальной петлей гистерезиса они почти непрерывно переходят друг в друга и процесс перемагничивания в целом протекает значительно быстрее [2]). Это видно, например, из фиг. 6.32, на которой изображены эхо-импульсы в MnFe-феррите при двух различных температурах. При более высокой температуре феррит в результате отжига в магнитном поле обладает прямоугольной петлей гистерезиса [3]), при более низкой температуре петля уже не имеет прямоугольной формы (вследствие искажения стабилизированного состояния в результате изменения знака константы анизотропии при некоторой промежуточной температуре) [67].



Фиг. 6.32. Эхо-импульсы напряжения в феррите $Mn_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ в импульсном поле 1,7 Э. (По Житке и Росковецу [67].)

$T = 0°$ С — состояние с прямоугольной петлей; $T = -58°$ С — состояние с нормальной петлей.

В заключение следует отметить, что хотя с помощью приведенных трех механизмов в основном удается удовлетворительно объяс-

[1]) Полное изменение магнитного потока пропорционально площади эхо-импульса.

[2]) *B. Zitka, S. Poskovec*, не опубликовано.

[3]) См. § 6.3.

нить важные эффекты, наблюдаемые при импульсном перемагничивании, последнее слово в этом вопросе, по-видимому, еще не сказано. Упомянутые механизмы представляют собой скорее примеры процессов определенного типа, тогда как в действительности способы перемагничивания, очевидно, могут быть гораздо более разнообразными. Поскольку в принципе речь идет о явлениях, связанных с возбуждением и преобразованием различных видов прецессионного движения, дальнейшего прогресса можно, очевидно, ожидать на основе более детального исследования спиновых волн и типов прецессии. Именно такой подход оказался плодотворным в последние годы при объяснении эффектов, связанных с ферромагнитным резонансом.

§ 6.3. ВЛИЯНИЕ НАВЕДЕННОЙ АНИЗОТРОПИИ НА ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Как мы видели в § 4.4, причиной так называемой наведенной магнитной анизотропии является определенное локальное расположение ионов (или вакансий, междоузельных атомов и т. д.) в кристаллической решетке. Подобное расположение возникает спонтанно,— разумеется, если температура кристалла допускает необходимую перегруппировку в решетке,— и отражает стремление кристалла перейти в состояние с минимальной свободной энергией, т. е., практически, приспособиться к существующему магнитному состоянию. Наведенная анизотропия обусловливает стабилизацию магнитного состояния кристалла, что в общем случае обозначает стабилизацию положения вектора намагниченности в каждой точке кристалла. Можно поэтому считать, что наведенная анизотропия стабилизирует любое произвольное пространственное распределение намагниченности в образце независимо от того, является ли оно однородным (состояние магнитного насыщения) или неоднородным (например, некоторая определенная доменная структура). Вследствие такой стабилизации энергия, необходимая для изменения магнитного состояния, возрастает на величину так называемой *энергии стабилизации*, которая находится в прямой связи с наведенной анизотропией. Отсюда следует, что наведенная анизотропия определенным образом влияет на процесс намагничивания; связанные с этим вопросы и рассматриваются в настоящем параграфе. При этом можно выделить два случая: во-первых, когда наведенная анизотропия, а, следовательно, и стабилизация «заморожены», так что можно не принимать во внимание их временные изменения, во-вторых, когда в исследуемых процессах намагничивания существенную роль играют временные процессы, связанные с возникновением и исчезновением наведенной анизотропии. В последнем случае говорят собирательно о явлениях *магнитного последействия*.

Стабилизация доменной структуры

Предположим, что имеется размагниченный образец. Такому состоянию соответствует некоторая доменная структура, характеризуемая определенным пространственным расположением доменов и доменных границ. Если предпосылки для возникновения наведенной анизотропии выполнены, то благодаря образованию локального упорядочения доменная структура оказывается стабилизированной. В общем случае стабилизация затрагивает как сами домены, так и доменные границы. Как мы увидим, оба явления могут оказать влияние на процессы намагничивания в образце.

Ограничимся рассмотрением кристаллов с кубической симметрией и предположим сначала, что наведенная анизотропия является «замороженной», т. е. что в ходе исследуемого процесса намагничивания не происходит никаких изменений локального упорядочения. Это может быть осуществлено посредством охлаждения размагниченного образца от температур, при которых наступила стабилизация, до достаточно низких температур, когда изменение локального упорядочения, а следовательно, и наведенной анизотропии происходят настолько медленно, что ими можно пренебречь.

Как было указано в § 4.4, возникновение наведенной анизотропии связано с процессами типа диффузии, для протекания которых необходима определенная энергия активации; их времена релаксации возрастают с уменьшением температуры по экспоненциальному закону.

Стабилизация направления намагниченности внутри доменов. В размагниченном образце ориентация вектора намагниченности внутри доменов совпадает с одним из направлений легкого намагничивания. Если механические напряжения в образце достаточно слабы, то эти направления определяются магнитной анизотропией кристалла. Обычно при $K_1 < 0$ это бывает направление [111] или эквивалентные ему, а при $K_1 > 0$ — направление [100] и эквивалентные ему. Мерой энергии стабилизации, как и кристаллической энергии, является работа, необходимая для поворота вектора намагниченности из стабильного направления (в нашем случае направления легкого намагничивания) в некоторое произвольное направление $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3\}$. Для ее определения можно непосредственно использовать общее выражение (4.63) для наведенной анизотропии, полагая в нем

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 3^{-1/2} \quad \text{при} \quad K_1 < 0$$

и

$$\beta_1 = 1, \ \beta_2 = \beta_3 = 0 \quad \text{при} \quad K_1 > 0.$$

Очевидно, что в первом случае ($K_1 < 0$) на стабилизацию влияет лишь член с коэффициентом G, дающий в свободную энергию

анизотропный вклад вида

$$-\frac{G}{3}(\alpha_1\alpha_2+\alpha_2\alpha_3+\alpha_3\alpha_1),$$

тогда как член с коэффициентом F сводится к постоянной $-F/3$ и поэтому не играет роли при изменении направления намагниченности. Напротив, во втором случае ($K_1>0$) стабилизация определяется членом с коэффициентом F с угловой зависимостью вида $-F\alpha_1^2$, в то время как вклад члена с G равен нулю. Отсюда следует, что стабилизация внутри доменов зависит одновременно от типа наведенной анизотропии и от кристаллографического направления легкого намагничивания. Во многих ферритах, обнаруживающих наведенную анизотропию, преобладает, как было показано в § 4.4, член с F, тогда как $G\approx 0$. В подобном случае стабилизация доменов может возникнуть лишь при $K_1>0$, т. е. если ребра элементарного куба являются направлениями легкого намагничивания.

Строго говоря, такое утверждение справедливо лишь в идеальном случае совершенно однородной намагниченности внутри доменов. В действительности же направление намагниченности в окрестности дефектов (включений, пор и т. д.) может существенно отличаться от кристаллографического направления легкого намагничивания. В таких областях стабилизация возникает и в том случае, когда стабилизация доменов отсутствует. Необходимо, однако, иметь в виду, что стабилизируются упомянутые *неоднородности* намагниченности, а не их результирующее направление в доменах, совпадающее с кристаллографическим направлением легкого намагничивания. Стабилизация таких неоднородностей может оказывать большое влияние на определяемые ими процессы намагничивания, например на подвижность доменных границ [1]).

Как следует из сказанного, стабилизация направления легкого намагничивания в доменах влияет прежде всего на процессы намагничивания вращением. При таких процессах стабилизация приводит к тому, что вращающий момент, обусловленный анизотропией кристалла, возрастает на величину, определяемую вкладом наведенной анизотропии. Тогда равновесное положение вектора намагниченности во внешнем поле $\mathbf{H}$ определяется из условия

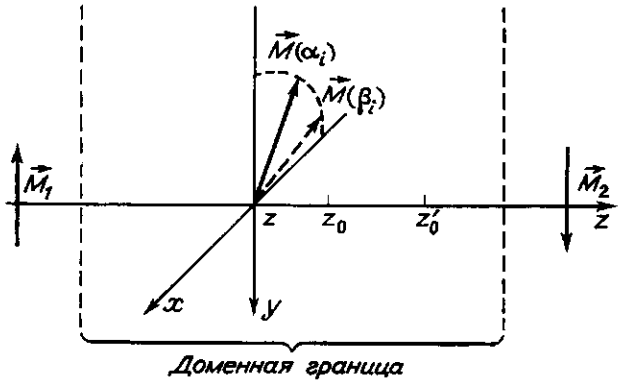
$$f_K+f_{K_i}-\mathbf{H}\cdot\mathbf{M}_s=\min,$$

где f_K и f_{K_i} соответственно плотность кристаллографической энергии и энергии наведенной анизотропии. Как мы, однако, увидим, стабилизация доменов в некоторых случаях может наблюдаться и при смещении границ. Хотя мы здесь обсуждали стабилизацию доменов в размагниченном образце, все рассмотрение легко обобщить на произвольное магнитное состояние образца в отличном от

[1]) *E. Steinbeiss*, частное сообщение.

нуля внешнем поле. Например, стабилизация в сильных магнитных полях, при которых весь образец представляет собой один домен, оказывает большое влияние на форму петли гистерезиса.

Стабилизация доменных границ. Рассмотрим доменную границу, разделяющую два домена с намагниченностями $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$ (фиг. 6.33). В границе происходит постепенный переход намагниченности от направления $\mathbf{M}_1$ к направлению $\mathbf{M}_2$; в макроскопическом приближении этот переход можно рассматривать как непрерывный. Обозначим положение центра границы через z_0. Тогда



Фиг. 6.33. К рассмотрению стабилизации доменной границы.

в некоторой произвольной точке z направляющий косинус β_i вектора намагниченности относительно кубических осей кристалла является функцией разности $z-z_0$ [1]). Ради простоты предположим, что стабилизация не меняет распределения направлений намагниченности в самой границе даже при любом произвольном ее смещении.

Указанное предположение приближенно выполняется, если наведенная анизотропия много слабее кристаллической анизотропии. В противоположном случае сильной наведенной анизотропии при смещении границы из устойчивого положения вследствие добавочной ее стабилизации возникают внутренние деформации распределения вектора намагниченности в границе. Ясно, что в общем случае стабилизация приводит к уменьшению общего вклада энергии анизотропии в энергию границы. Однако, согласно простой теории доменной границы (см. § 4.1), вклад анизотропии в энергию границы должен быть

[1]) Связь между направлением намагниченности и расстоянием $z-z_0$ зависит, разумеется, от типа границы; параметрами служат основные константы материала (обменная постоянная, константа магнитокристаллической анизотропии и константы магнитострикции). Для различных типов границ в кубических кристаллах эта связь приводится, например, в работе Лилли [68].

равен вкладу обменной энергии, так что уменьшение первого из них влечет за собой также и уменьшение второго и приводит, следовательно, к увеличению толщины границы.

Предположим, что граница достаточно быстро смещается из первоначального стабилизированного положения z_0 в некоторое новое положение z_0', так что в процессе смещения не происходит изменения наведенной анизотропии. Если направляющие косинусы вектора намагниченности α_i, соответствующие новому положению границы, опять выразить через расстояние от центра границы, т. е. представить их на этот раз как функции от $z - z_0'$, то общее выражение (4.63) для плотности энергии наведенной анизотропии можно представить в виде

$$f_{K_1} = -F\Omega_1(z-z_0',\ z-z_0) - G\Omega_2(z-z_0',\ z-z_0),$$
$$\Omega_1(z-z_0',\ z-z_0) \equiv \sum_i \alpha_i^2\beta_i^2, \tag{6.48}$$
$$\Omega_2(z-z_0',\ z-z_0) \equiv \sum_{\substack{i,j,\\ i\neq j}} \alpha_i\alpha_j\beta_i\beta_j.$$

Интегрируя теперь (6.48) по z в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, найдем отнесенный к единице площади полный вклад наведенной анизотропии в энергию границы как функцию расстояния $u = z_0' - z_0$:

$$W_s(u) = -FS_1(u) - GS_2(u); \tag{6.49}$$

через S_1, S_2 обозначены здесь интегралы

$$S_i(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega_i(z-z_0',\ z-z_0)\,dz, \quad i=1,\ 2. \tag{6.50}$$

Если, в частности, $u = 0$, то выражение (6.49) непосредственно дает энергию, выигрываемую за счет стабилизации (*энергия стабилизации границы*) [1]). Разность $W_s(u) - W_s(0)$ определяет тогда работу, которую необходимо дополнительно совершить при смещении границы, чтобы преодолеть наведенную анизотропию.

Чтобы проследить влияние стабилизации на процессы смещения границ, удобнее перейти от энергий к давлениям, оказываемым на границу. По аналогии с (6.6) определим так называемое *стабилизирующее давление* P_s с помощью соотношения [70]:

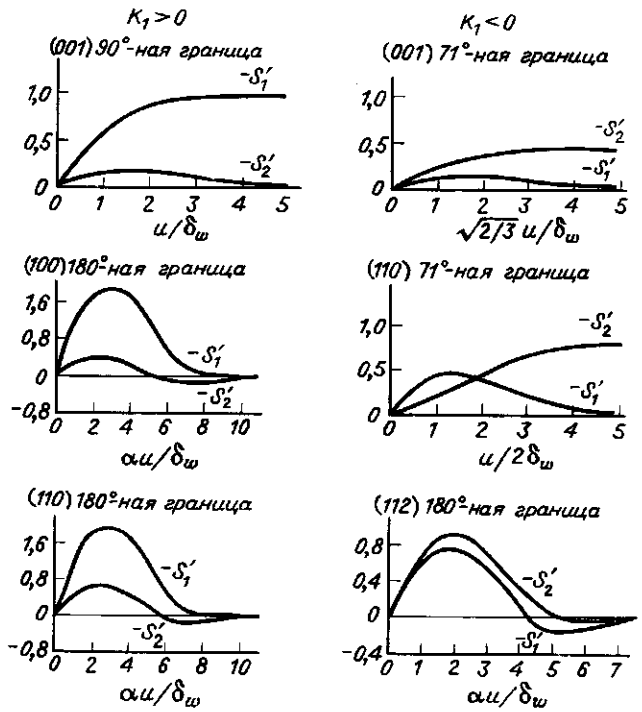
$$P_s(u) = -\frac{\partial W_s}{\partial u} = F\frac{\partial S_1}{\partial u} + G\frac{\partial S_2}{\partial u}. \tag{6.51}$$

[1]) С точностью до постоянного члена, не зависящего от α_i и β_i и опущенного поэтому в (4.63). Этот член приводит к изотропному общему понижению энергии кристалла, так что обычно его можно не учитывать; однако в отдельных случаях это может привести к неправильным результатам (ср., например, [69]).

В присутствии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$ равновесное положение границы можно найти из уравнения

$$P_s(u) + R(u) + (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H} = 0, \tag{6.52}$$

в котором $R(u)$ есть определенная в § 6.1, стр. 274, возвращающая сила, удерживающая границу. Стабилизирующее давление иногда



Фиг. 6.34. Ход функций $S_1' = \partial S_1/\partial u$ и $S_2' = \partial S_2/\partial u$ для различных типов границ. (По Танигучи [69].)

бывает удобно выразить через эффективное поле стабилизации $\mathbf{H}_s$, т. е. поле, обусловливающее давление на границу, равное P_s:

$$-(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}_s = P_s. \tag{6.53}$$

Следует заметить, что $\mathbf{H}_s$ является функцией u, поэтому зависит от положения границы. Тогда уравнение (6.52) можно записать в виде

$$(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot(\mathbf{H} - \mathbf{H}_s(u)) + R(u) = 0. \tag{6.54}$$

Поведение функций $\partial S_1/\partial u$, $\partial S_2/\partial u$, определяющих стабилизирующее давление, было исследовано Танигучи [69] для различных

типов границ; при этом он использовал типичные значения констант вещества [1]). Его результаты достаточны для качественного рассмотрения этой зависимости. Некоторые характерные кривые приведены на фиг. 6.34; независимой переменной служит приведенное расстояние границы от первоначального стабилизированного положения; величина δ_w имеет смысл параметра толщины границы (4.28). При достаточно малых смещениях границ u функции $-S_1(u)$, $-S_2(u)$ возрастают при увеличении u, так что $P_s < 0$ действительно представляет собой силу, удерживающую границу в первоначальном положении. Наоборот, при больших значениях u вид обеих функций уже существенно зависит от типа границы и от знака константы анизотропии. Например, бросается в глаза различие между стабилизацией 180°-ных и других типов границ. В случае 180°-ных границ функции $-\partial S_1/\partial u$, $-\partial S_2/\partial u$, а следовательно, и $P_s(u)$ проходят сначала через максимум при некотором определенном значении u/δ_w, а затем стремятся к нулю. При этом в некотором определенном интервале они отрицательны, за исключением функции $-\partial S_1/\partial u$ при $K_1 > 0$, которая остается всегда положительной, так что $P_s(u) > 0$. Напротив, в случае 71°- и 90°-ных границ при всех u имеем $P_s(u) \leqslant 0$, а в некоторых случаях величина $P_s(u)$ отлична от нуля также при $u \to \infty$. При малых u функции $-\partial S_1/\partial u$, $-\partial S_2/\partial u$ можно аппроксимировать линейной зависимостью $C_1 u$ и $C_2 u$. Значения постоянных C_1, C_2, связанных с магнитным последействием (в особенности в слабых полях) и играющих важную роль при количественной обработке экспериментальных результатов, приведены для различных типов границ в табл. 6.2.

При рассмотрении физических причин, обусловливающих различия между кривыми на фиг. 6.34, необходимо иметь в виду важную роль стабилизации направления намагниченности в доменах. Допустим для простоты, что $G = 0$, так что P_s определяется лишь ходом функции $-\partial S_1/\partial u$. Если $K_1 > 0$, то направление намагниченности внутри каждого домена стабилизировано (см. стр. 326). Если через домены проходит 180°-ная граница, то намагниченность в доменах не меняет своего общего направления, меняется лишь ее знак, так что характер стабилизации доменов остается неизменным и при $u \to \infty$ имеем $P_s \to 0$. Иная ситуация возникает при прохождении 90°-ной границы. Новое направление намагниченности в этом случае перпендикулярно первоначально стабилизированному направлению, так что энергия кристалла непрерывно возрастает при увеличении u. Поэтому для смещения границы всегда необходимо затратить работу, которая в случае свободной во всех других отношениях границы расходуется на преодоление давления P_s. Вследствие этого P_s сначала возрастает, а затем достигает некоторого постоянного значения. Если $K_1 < 0$, то при $G = 0$ направление намагниченности в доменах не будет стабилизированным — стабилизированы оказываются лишь границы, поэтому как в случае 180°-ных границ, так и в случае 71°-ных границ изменение P_s качественно одинаково, т. е. $P_s \to 0$ при $u \to \infty$.

[1]) Танигучи в своих расчетах учитывал также вклад магнитоупругой энергии.

Таблица 6.2

КОЭФФИЦИЕНТЫ C_1 И C_2 ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГРАНИЦ [68, 71]

K_1 (константа магнитокристаллической анизотропии)	Плоскость границы	Тип границы	$C_1 \cdot \delta_w$	$C_2 \cdot \delta_w$
$K_1 > 0$	(100)	90°	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$
	(100)	180°	$\frac{4}{3} p \cdot \Phi(V)$	$p \cdot \Psi(V)$
	(110)	180°	$\frac{4}{3} p \cdot \Phi(V)$	$p\left[\frac{1}{6}\Phi(V) + \Psi(V)\right]$
$K_1 < 0$	(110)	71°	0,06	0,21
	(110)	71°	0,23	0,10
	(112)	180°	$\frac{1}{3} p\left[\frac{1}{3}\Phi(V) + 4\Psi(V)\right]$	$\frac{1}{3} p\left[\frac{11}{6}\Phi(V) + \Psi(V)\right]$

$$\Phi(V) = \frac{\operatorname{ch}^2 V - 3V \operatorname{cth} V + 2}{(\operatorname{ch} V - 1)^2}$$

$$\Psi(V) = \frac{3V \operatorname{csch} V (1 + \operatorname{ch}^2 V) + \operatorname{ch} V (\operatorname{ch} V - 6) - 1}{3 (\operatorname{ch} V - 1)^2}$$

$$\operatorname{ch} V = \frac{2 + \rho}{\rho}$$

$$K_1 > 0 : \rho = \frac{9 (c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2}{4K_1}; \quad p = (1 + \rho)^{1/2}$$

$$K_1 < 0 : \rho = \frac{54 c_{44} \lambda_{111}^2}{|K_1|}; \quad p = \frac{1}{2}\left(\frac{8 + \rho}{3}\right)^{1/2}$$

Здесь c_{11}, c_{12}, c_{44} — упругие постоянные, λ_{100}, λ_{111} — константы магнитострикции.

Численный пример

Если положить

$$|\lambda_{100}| = |\lambda_{111}| = 10^{-5}, \quad c_{11} - c_{12} = c_{44} = 10^{12} \text{ дин/см}^2, \quad |K_1| = 10^4 \text{ эрг/см}^3,$$

то получим следующие значения:

при $K_1 > 0$: $p = 1{,}01$; $\Phi(V) = 1{,}02$; $\Psi(V) = 0{,}38$

при $K_1 < 0$: $p = 0{,}84$; $\Phi(V) = 1{,}26$; $\Psi(V) = 0{,}65$

При сильной наведенной анизотропии стабилизированные стенки имеют большую толщину (см. стр. 327) и практически неподвижны. Паулюс и др. [72], непосредственно наблюдавшие методом порошковых фигур домены и границы в монокристалле Ni-феррита с незначительной добавкой Co, показали, что намагничивание образца в этом случае может происходить в основном двумя способами, а именно путем образования зародышей областей с обратным направлением намагниченности внутри первоначальных доменов и путем образования подвижных 180°-ных границ вместо первоначально стабилизированной границы. Второй механизм по

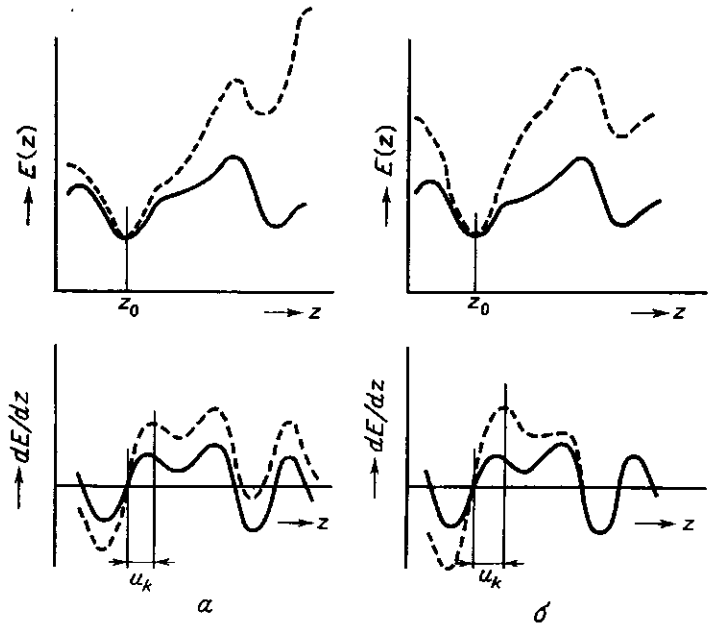
существу заменяет смещение стабилизированной границы, однако он, по-видимому, ближе к действительной ситуации. Причина заключается в том, что при образовании подвижной границы в месте расположения первоначальной границы остается довольно сильная неоднородность вследствие того, что наведенная анизотропия фиксирует направление намагниченности. При визуализации доменной структуры такая неоднородность выглядит как граница. Следовательно, чтобы описанное явление можно было рассматривать как возникновение движущейся границы, сопровождающееся изменением углового распределения намагниченности в первоначально стабилизированной границе, должны выполняться два условия. Во-первых, толщина возникшей движущейся границы должна быть значительно меньше толщины исходной границы и, во-вторых, соответственно совершенно другим должно быть угловое распределение намагниченности. Поскольку подвижные границы могут образовываться спонтанно при охлаждении материала в размагниченном состоянии (из-за температурной зависимости намагниченности и анизотропии кристалла), при процессах намагничивания и перемагничивания существует целый ряд возможностей для поглощения и испускания подвижных границ стабилизированными границами; последние таким образом превращаются в сложные границы типа $k\pi$, $k = 0, 1, 2, \ldots$.

Перминвар-эффект и возникновение прямоугольной петли гистерезиса

Покажем теперь, как проявляется стабилизация границ и направления намагниченности доменов при намагничивании образца. Предположим, что в начальной стадии доменная граница занимает устойчивое положение z_0, соответствующее какому-либо локальному минимуму на кривой потенциальной энергии $E = E(z)$. Если в этом месте происходит стабилизация границы, то результирующая потенциальная энергия для произвольной точки z определяется суммой первоначальной энергии $E(z)$ и энергии стабилизации $W(u) = W(z - z_0)$. В соответствии с этим, как схематически показано на фиг. 6.35, глубина потенциальной ямы в точке z_0 увеличивается, в результате чего возрастает потенциальный барьер, который граница должна преодолеть, чтобы необратимо сместиться в некоторое другое положение. Это означает, что стабилизация приводит к увеличению критического поля H_k, при котором граница высвобождается из потенциальной ямы. Увеличение критического поля равно определяемому соотношением (6.53) полю стабилизации $H_p \equiv H_s(u_k)$, вычисленному при некотором критическом смещении u_k границы, которое можно найти из условия

$$\frac{d}{du}\left[E(z_0 + u) + W(u)\right] = \max.$$

В обычных ферромагнитных (или ферримагнитных) веществах значения глубины потенциальных ям распределены статистически, вследствие чего критическое поле H_k может принимать произвольно малые значения. Поэтому в отсутствие стабилизации уже при намагничивании в очень слабых полях происходят необратимые смещения границ, что приводит к образованию рэлеевской

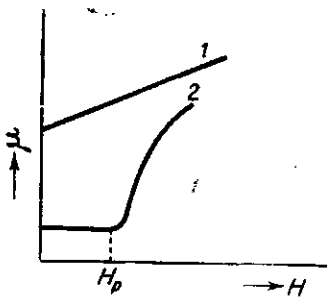


Фиг. 6.35. Схематические кривые, характеризующие поведение энергии $E(z)$ и ее производной dE/dz при стабилизации намагниченности внутри доменов (*а*) и при стабилизации границы (*б*).

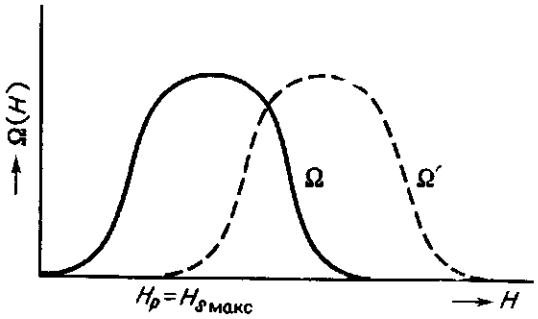
петли, характеризующейся линейным возрастанием проницаемости с увеличением магнитного поля (кривая *1* на фиг. 6.36, см. также § 6.1, стр. 282 и далее). Стабилизация приводит к тому, что все занимаемые границами минимумы становятся глубже. Увеличение глубины одинаково для всех границ, поскольку исходя из обычных размеров доменов и границ можно предположить, что постоянные F, G в выражении для наведенной анизотропии везде имеют одну и ту же величину. Если принять, что ширина потенциальных ям одинакова для всех границ [1]) и рассматривать только

[1]) По существу это предположение означает, что истинная ширина ямы заменяется некоторым средним значением, т. е. что критическое смещение u_k индивидуальной границы заменяется общим средним значением $\overline{u}_k$.

границы одного типа, то, обращаясь к фиг. 6.37, результирующий эффект стабилизации можно понять следующим образом. Форма первоначального статистического распределения критических напряженностей поля в основном сохраняется, и происходит лишь сдвиг всего распределения на величину поля стабилизации H_p. При напряженностях поля, удовлетворяющих условию $H < H_p$, все смещения происходят обратимо и гистерезис отсутствует, так что кривая намагничивания для этой области сводится к прямой.



Фиг. 6.36. Зависимость проницаемости от напряженности намагничивающего поля: для нормального ферромагнетика (*1*) и перминвара (*2*).



Фиг. 6.37. Изменение статистического распределения Ω (*H*) критических полей под влиянием стабилизации (схематически).

В области обратимых смещений можно положить $R(u) \approx -k_w u$, $P_s(u) \approx -k_s u$. Тогда на основании (6.52), например, для 180°-ной границы имеем

$$-u(k_s + k_w) + 2M_s H = 0. \tag{6.55}$$

Это означает, что восприимчивость

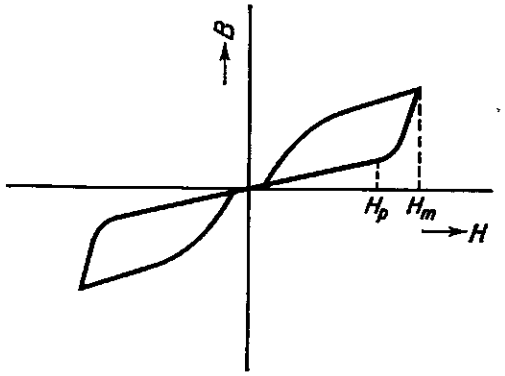
$$\chi = \frac{2M_s u}{Hl} = \frac{4M_s^2}{(k_s + k_w)\, l}, \tag{6.56}$$

а вместе с нею и проницаемость не будут зависеть от магнитного поля H.

Постоянство проницаемости и отсутствие гистерезиса кривой намагничивания в области слабых полей, являющиеся прямым следствием стабилизации доменных границ, характерны для класса магнитных материалов, известных под названием перминваров [1]). Восприимчивость этих веществ остается постоянной вплоть до

[1]) Сами по себе эти свойства были обнаружены у некоторых материалов значительно раньше, чем были установлены причины подобного поведения. Слово *перминвар* указывает, что речь идет о материале с постоянной (т. е. *инвариантной*) проницаемостью (Permeabilität).

некоторой определенной критической напряженности поля H_p. Когда поле превысит это критическое значение, называемое часто полем раскрытия петли гистерезиса (Öffnungsfeld), начинают преобладать необратимые смещения, что приводит к сильному возрастанию проницаемости (фиг. 6.36, кривая *2*). Чем меньше отличается друг от друга глубина отдельных потенциальных ям и чем больше величина H_p, тем внезапнее включаются необратимые смещения и тем резче становится излом зависимости проницаемости от поля.



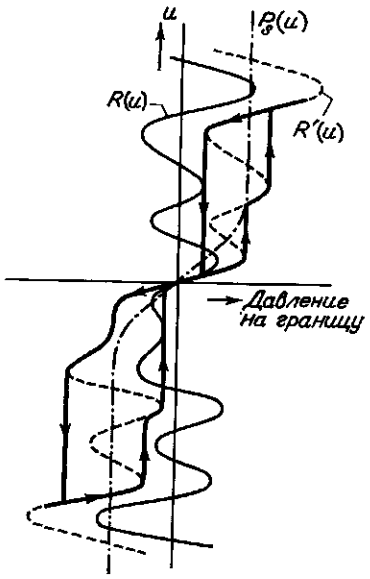
Фиг. 6.38. Перетянутая (перминварная) петля гистерезиса (схематически).

Второй отличительной чертой перминваров, возможно даже более существенной, является *стягивание* петли гистерезиса [1]), которое возникает, когда в ходе цикла намагничивания поле превысит поле раскрытия петли (фиг. 6.38). В большинстве случаев стягивание исчезает при очень сильных полях.

Образование перетянутой петли можно понять, обращаясь к фиг. 6.39, на которой схематически изображены изменения положения доменной границы в ходе цикла намагничивания. По оси ординат здесь отложено смещение u границы из исходного стабильного положения, а по оси абсцисс — соответствующие значения $R(u)$ и $P_s(u)$. Положение границы при произвольном магнитном поле **H**, согласно уравнению (6.52), определяется равновесием между суммарной возвращающей силой $R'(u) = R(u) + P_s(u)$ и давлением $\mathbf{H}\cdot(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)$, оказываемым на границу магнитным полем. Если теперь представить $R'(u)$ как функцию u, то стабильным позициям в ходе цикла намагничивания будут соответствовать определенные участки этой зависимости (выделенные на фиг. 6.39 жирными линиями). При возрастающем поле H это будут участки,

[1]) Петлю такой формы часто называют перминварной петлей, а для обоих явлений иногда используют общее название *перминвар-эффект*.

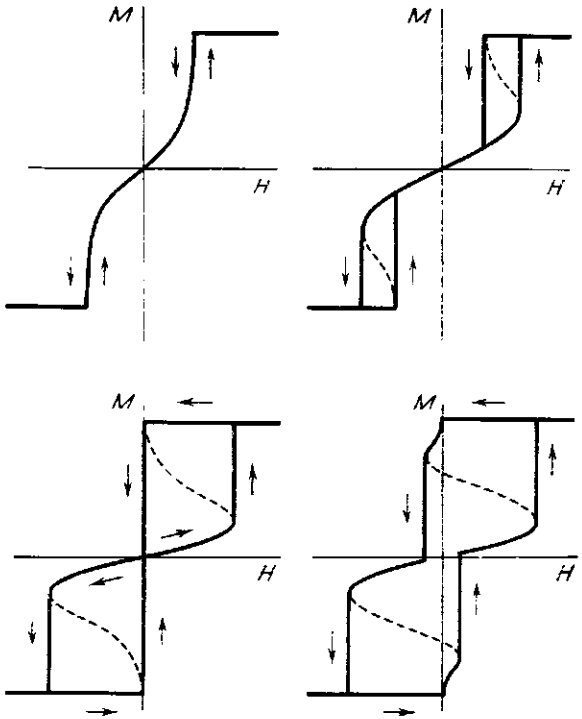
для которых $dR'/du < 0$ [1]). Напротив, при убывании поля стабильным положениям будут соответствовать участки, для которых $dR'/du > 0$. В точках перегиба [локальных экстремумах функции $R'(u)$] происходят необратимые смещения. Тогда жирная линия с точностью до масштаба непосредственно представляет элементарную петлю гистерезиса, соответствующую смещению одной доменной границы. На фиг. 6.39 хорошо видно, что она имеет перетянутую форму. Петля гистерезиса образца в целом представляет собой результат наложения таких элементарных петель и поэтому также имеет перетянутую форму. Степень сужения и форма петли определяются видом зависимости возвращающей силы $R'(u) = R(u) + P_s(u)$, ее статистическим разбросом для отдельных участвующих в намагничивании границ, а также, разумеется, и максимальным намагничивающим полем.



Фиг. 6.39. К рассмотрению возникновения перминварной петли.

Как было показано ранее, поведение стабилизирующего давления $P_s(u)$ зависит как от типа доменной границы, так и от относительной величины постоянных F и G в выражении (4.63) для наведенной анизотропии, тогда как величина P_s в каждом отдельном случае определяется абсолютной величиной этих постоянных. В общем случае можно утверждать, что сужение петли гистерезиса выражено тем более отчетливо, чем больше отношение P_s/R. В предельном случае, когда можно пренебречь величиной $R(u)$ по сравнению с $P_s(u)$, для различных типов границ получаются идеализированные петли, изображенные на фиг. 6.40. Для возникновения перетянутой петли очень важно, чтобы граница при ее смещении из стабильного положения оставалась в поле действия стабилизирующего давления. Если граница удаляется от этого положения на столь большое расстояние, что величина $P_s(u)$ становится очень малой по сравнению с флуктуациями функции $R(u)$, то для того, чтобы вернуть границу назад, необходимо приложить поле противоположного знака; в таком случае стягивание практически полностью исчезает. Этим можно объяснить то обстоятельство, что перминварная петля при приложении очень сильных полей обычно снова переходит в нормальную петлю. С этой точки зрения представляется, что 90°-ные границы особенно благоприятствуют возникновению перминварной петли, поскольку для них

[1]) Все давления и силы, действующие на границу, измеряются в положительном направлении, т. е. в направлении возрастания u. Равновесие может возникнуть лишь в том случае, если $-R'(u)$ в рассматриваемой точке является возрастающей функцией u.



Фиг. 6.40. Идеализированные перминварные петли ($R(u) \to 0$) для различных типов зависимости $P_s(u)$ (штриховые линии); см. также фиг. 6.34. (По Танигучи [69].)

величина $P_s(u)$ сохраняет максимальное значение при произвольно больших смещениях границы. Напротив, для 180°-ных границ $P_s(u)$ при больших значениях u стремится к нулю, а в некоторых случаях даже меняет знак, так что граница вместо притяжения начинает испытывать отталкивание (см. фиг. 6.34) [1]).

Следует заметить, что исчезнувшие в процессе намагничивания границы при последующем уменьшении намагничивающего поля часто возникают не там, где они находились прежде: вследствие этого нарушается корреляция со стабилизированной доменной структурой, и перминвар-эффект уменьшается или даже исчезает. Мерой величины $R(u)$ можно считать коэрцитивную силу H_c (см. стр. 292). Поэтому, если ферромагнитный материал незави-

[1]) Однако Танигучи [69] обратил внимание на то, что в случае 180°-ных границ перминвар-эффект может быть усилен за счет взаимодействия с 90°-ми границами или с границами другого типа, разделяющими замыкающие домены. Это объясняется тем, что смещение 180°-ной границы всегда сопровождается смещением таких границ, так что действующая на них сила оказывает обратное влияние на 180°-ную границу.

симо от стабилизации является мягким, т. е. обладает небольшой коэрцитивной силой, то при равной стабилизации он должен обнаруживать более сильно выраженный перминвар-эффект, чем магнитно-жесткий материал. По той же причине сама петля остается перетянутой при приложении сильных полей, если определяемое формулой (6.53) поле стабилизации $H_s(u)$ сравнимо с коэрцитивной силой или больше нее, тогда как при $H_s \ll H_c$ сужение происходит лишь в относительно слабых полях. Поскольку коэрцитивная сила, как правило, возрастает с увеличением кристаллографической анизотропии, решающее влияние на свойства перминварной петли оказывает, очевидно, соотношение между значениями наведенной и кристаллографической анизотропии. Как мы далее увидим, этот критерий очень важен также и при возникновении прямоугольной петли гистерезиса.

Перминвар-эффект впервые наблюдался Эльмином [73] в сплавах железа, никеля и кобальта. В соответствии с приведенным выше описанием этот эффект присущ всем материалам, в которых возможна стабилизация доменной структуры, т. е. всем материалам, в которых может возникать наведенная анизотропия. Действительно, с тех пор перминварные свойства были обнаружены у целого ряда других металлических и неметаллических ферромагнетиков и ферримагнетиков. Число известных ныне ферритов и ферримагнитных окислов с перминварными свойствами велико, причем в него входят вещества самого различного состава. Перминвар-эффект должны обнаруживать материалы, в которых существует сильная наведенная анизотропия, тогда как магнитокристаллическая анизотропия относительно мала. Указанному условию лучше всего удовлетворяют ферриты и другие ферримагнетики, содержащие небольшие количества ионов Co^{2+}.

Как было показано в § 4.2, вклад ионов Co^{2+} в кристаллографическую анизотропию кубических шпинелей положителен и может поэтому при подходящих концентрациях почти полностью компенсировать отрицательную анизотропию, обусловленную остальными ионами. При этом вклад ионов кобальта в наведенную анизотропию, который, как известно, велик, не претерпевает ослабления; в результате условия существования сильно перетянутой петли оказываются выполненными. Экспериментально полученные петли гистерезиса в ферритах с незначительной добавкой кобальта подтверждают этот вывод [74—77]. Менее выраженный перминвар-эффект наблюдался также и у других ферритов, в особенности таких, которые содержат одновременно ионы Fe^{2+} и катионные вакансии [67, 75]. То же самое относится к ферритам, в которых наведенная анизотропия может быть создана посредством упорядочения электронов или изменения электронной конфигурации катионов [78—80] [1]).

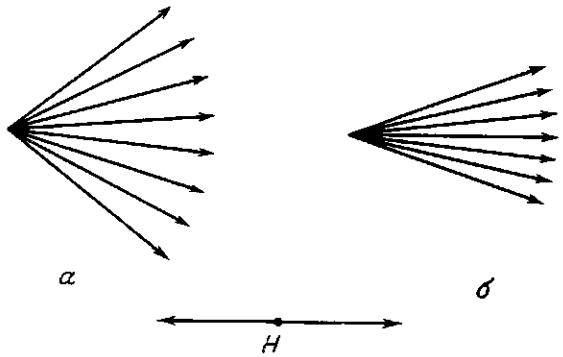
[1]) См. также сказанное о наведенной анизотропии различных ферритов в § 4.4 (подробные сведения о ферритах, обладающих прямоугольной петлей гистерезиса, содержатся в книгах Рабкина [190*], Рабкина, Соскина, Эпштейна [191*] и Ситидзе и Сато [192*].— *Прим. ред.*).

При стабилизации за счет электронных процессов перминвар-эффект обнаруживается лишь при низких температурах и обычно обладает временно́й нестабильностью, обусловленной тем, что не удается достигнуть полного «замораживания» наведенной анизотропии. В других случаях, в которых стабилизация возникает в результате диффузии ионов или вакансий, очень часто удается получить стабильный перминвар-эффект даже при комнатной температуре. Например, в упомянутых выше ферритах с незначительным содержанием кобальта стягивание петли гистерезиса стабильно практически до $+100$ °C; оно возникает при медленном охлаждении образца от более высоких температур при условии, что нагревание было не очень длительным. Исчезновение перминварной петли в этих и некоторых других перминвар-ферритах после охлаждения ниже некоторой определенной критической температуры обусловлено, как правило, изменением знака константы анизотропии и связанным с этим изменением доменной структуры. К подобному же эффекту может привести и сильное изменение величины анизотропии, влияющей на распределение магнитных моментов в границе, что вызывает изменение ее толщины, а, следовательно, и нарушение стабилизации [81].

Стягивание петли гистерезиса и независимость проницаемости от намагничивающего поля представляют большой практический интерес. Благодаря сужению петли энергетические потери при намагничивании в слабых переменных полях существенно уменьшаются, так как потери на гистерезис практически исчезают. С этой точки зрения весьма выгодна такая ситуация, когда стягивание петли является по возможности наиболее полным, а поле раскрытия имеет наибольшую величину (безгистерезисные петли в слабых полях). Одновременно почти всегда желательно иметь как можно более высокое значение проницаемости, хотя перминварные материалы в целом обладают меньшей проницаемостью, чем материалы с нестабилизированным состоянием. Если выполняется условие большой величины поля раскрытия петли, то можно обеспечить относительно высокое значение «интенсивности намагниченности раскрытия петли» M_p, т. е. намагниченности при напряженности поля, равной полю раскрытия. Поскольку величина M_p пропорциональна перемагниченному объему, она пропорциональна, с одной стороны, произведению полной площади границ в единице объема и намагниченности насыщения M_s, а с другой стороны — критическому значению смещения u_k. Вследствие зависимости P_s от u величину u_k можно считать пропорциональной толщине границы δ_w. Следовательно, наиболее выгодна доменная структура с возможно меньшими размерами доменов, а следовательно, с наибольшей возможной общей площадью границ. Сравнение некоторых ферритов на основании этого критерия приводится, например, в работе Корнецкого [82].

Предположим, что поликристаллический материал со свойствами перминвара помещен в магнитное поле, достаточное для технического насыщения, и имеет такую температуру, при которой возможно протекание процессов, приводящих к возникновению наведенной анизотропии. Если такие условия сохранятся достаточно долго, то состояние насыщения стабилизируется и свойства

образца после охлаждения оказываются во многих отношениях сходными со свойствами монокристалла. Так, образец оказывается магнитно-анизотропным и при намагничивании вдоль стабилизированного направления, которое теперь играет роль направления «легкого» намагничивания, при благоприятных условиях обладает прямоугольной петлей гистерезиса. Под благоприятными условиями мы понимаем здесь выполнение требования о достаточно сильной наведенной анизотропии, которая могла бы конкурировать с собственной кристаллографической анизотропией.



Фиг. 6.41. Распределение направлений намагниченности поликристаллического ферромагнетика в состоянии остаточного намагничивания в отсутствие наведенной анизотропии (*а*) и после возникновения наведенной анизотропии в результате отжига в магнитном поле (*б*).

Смысл этого условия ясен из фиг. 6.41. Без стабилизации вектор намагниченности при переходе от насыщения к состоянию остаточной намагниченности устанавливался бы в каждом зерне вдоль ближайшего направления легкого намагничивания. Возникающая при этом неоднородность намагниченности облегчает образование зародышей перемагничивания, так что петля гистерезиса приобрела бы нормальный вид. Однако при наличии стабилизации на намагниченность в отдельных кристаллитах действует момент, вызываемый наведенной анизотропией и направленный против вращающего момента, обусловленного кристаллографической анизотропией. В результате разброс направлений намагниченности в состоянии остаточной намагниченности оказывается меньше, чем в нестабилизированном состоянии. Если наведенная анизотропия сильнее магнитокристаллической, то состояние остаточной намагниченности лишь незначительно отличается от состояния насыщения, образование зародышей перемагничивания сильно затруднено и петля гистерезиса приобретает прямоугольную форму. При этом перемагничивание, как правило, происходит внезапно в результате одного скачка Баркгаузена, поскольку состояние насы-

щения является практически единственным устойчивым состоянием образца в течение всего цикла намагничивания.

Такие почти совершенно прямоугольные петли были получены в некоторых ферритах с ограниченным содержанием кобальта (например, в замещенном кобальтом магнетите) после отжига в магнитном поле при температурах выше 150 °С. При этом прямоугольная петля стабильна в окрестности комнатной температуры. При низких температурах прямоугольные петли наблюдались у некоторых содержащих медь ферритов (Mn — Cu, Mg — Cu и др.) [83—88], а также у частично восстановленных и содержащих поэтому ионы Fe^{2+} ферритов-гранатов иттрия [89] (см. фиг. 6.53).

Для иллюстрации на фиг. 6.42а и 6.42б приведены петли гистерезиса MnFe-феррита с составом $Mn_{0,75}Fe_{2,25}O_{4+\gamma}$, которые после предварительной термической обработки и различной последующей обработки были сняты при комнатной температуре.

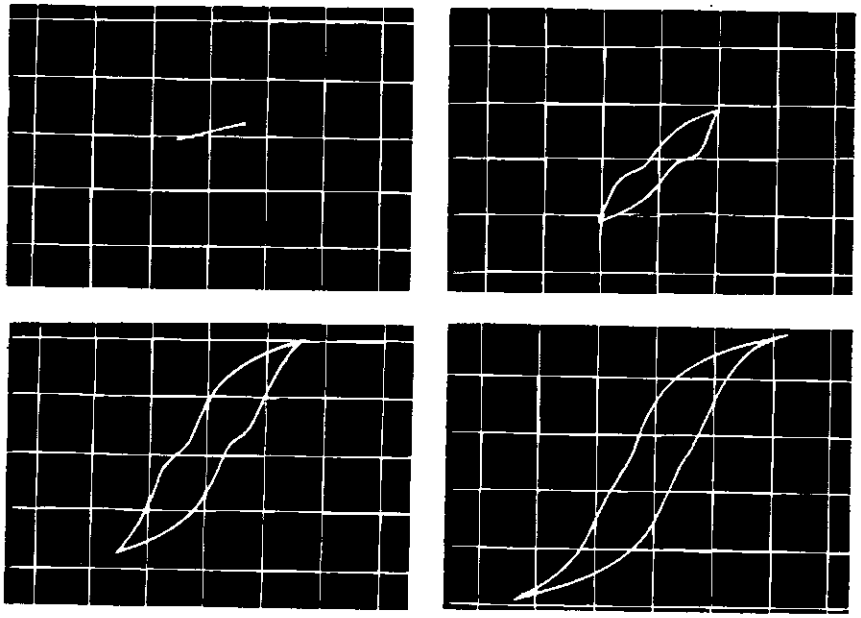
а) Пермиварное состояние: образец размагничивался при 262 °С, выдерживался при этой температуре в течение 1 ч и затем медленно охлаждался до 20 °С.

б) Прямоугольная петля: образец прокаливался в течение 1 ч при 262 °С в магнитном поле 2,6 Э с последующим медленным охлаждением в том же поле до 20 °С.

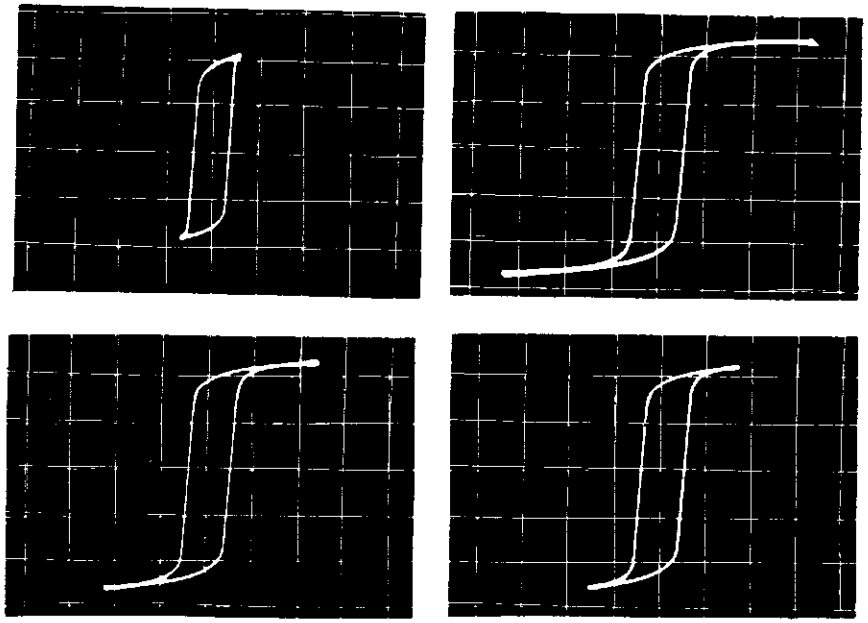
Следует заметить, что для создания стабильного магнитного состояния вместо постоянного поля с равным успехом может быть использовано переменное поле. Даже в области температур, в которой среднее значение временной постоянной процесса стабилизации несколько меньше периода намагничивающего поля, возникает прямоугольная петля гистерезиса без предварительной обработки образца магнитным полем [90] [1]). На другую возможность возникновения прямоугольной петли гистерезиса в переменном поле обратили внимание Поулз и Брезе Ван Гренау [91] (см. стр. 363 и далее). Если амплитуда намагничивающего поля достигает лишь такой величины, что доменные границы смещаются вплоть до самой поверхности зерна, но тем не менее полностью не исчезают, то они стабилизируются в этом смещенном положении. Такие стабилизированные доменные границы не могут смещаться при обращении направления поля, что и обусловливает прямоугольную форму петли гистерезиса.

Если намагничивание производится не вдоль стабильного направления, а перпендикулярно к нему, то мы получаем другую характеристическую форму петли гистерезиса, так называемую «изопермную петлю». Она характеризуется крайне низким значением остаточной намагниченности и практически линейным ходом

[1]) В § 6.4 рассматривается еще один тип ферритных материалов с прямоугольной петлей гистерезиса, возникающей спонтанно без какого-либо особого процесса стабилизации; однако прямоугольная форма петли, по-видимому, не связана непосредственно с описанным механизмом стабилизации.



Фиг. 6.42а.



Фиг. 6.42б.

ее в зависимости от величины намагничивающего поля. Полноты ради упомянем, что стабилизации некоторого определенного направления в поликристаллическом материале, а следовательно, и создания эффективной анизотропии в материалах с сильной магнитострикцией можно достичь также посредством приложения к образцу механического напряжения (см. § 6.4, стр. 398). Разумеется, такая анизотропия существует лишь до тех пор, пока приложено механическое напряжение, если при этом одновременно не происходит описанной выше стабилизации благодаря наведенной анизотропии.

Магнитное последействие

Откажемся теперь от использовавшегося выше предположения о том, что наведенная анизотропия «заморожена», неизменна во времени. Это дает нам возможность исследовать ее влияние на процессы намагничивания в тех случаях, когда время измерения или длительность самого процесса намагничивания больше или сравнима с временем, необходимым для возникновения наведенной анизотропии. Как было показано в § 4.4, для возникновения или изменения наведенной анизотропии необходимо некоторое определенное упорядочение или перестройка кристаллической решетки. Процессы, обусловливающие эти изменения, протекают с конечной скоростью и имеют, как правило, диффузионный характер. В результате возникает известное запаздывание реакции образца на изменения магнитного состояния, что хорошо отражено в общеупотребительном названии «магнитное последействие» [1]).

Постоянные времени, определяющие скорость диффузионных процессов, ответственных за магнитное последействие, непосредственно связаны с вероятностями переходов ионов, электронов и т. д. на другие узлы решетки и могут в зависимости от обстоятельств образовывать дискретный или непрерывный спектр. Разумеется, наиболее простым был бы случай существования только одной постоянной времени. Однако в действительности такая ситуация встречается очень редко и ее можно скорее рассматривать как некоторую идеализацию, позволяющую упростить рассуждения и вычисления. Гораздо чаще встречаются непрерывные спектры, характеризуемые определенным статистическим распределением постоянных времени относительно некоторого известного

---

[1]) Иногда используется более точный термин «магнитное диффузионное последействие», чтобы отличить это явление от эффектов, связанных с тепловыми флуктуациями намагниченности [92]. Магнитное диффузионное последействие наблюдалось впервые Рихтером в α-железе с примесью углерода [93—95]; в этом случае имеет место диффузия атомов углерода, находящихся в междоузлиях кристаллической решетки. Магнитное диффузионное последействие называют иногда также последействием «рихтеровского типа».

среднего значения. Поскольку речь идет о процессах, для возникновения которых необходима тепловая энергия активации, постоянные времени обнаруживают сильную зависимость от температуры. В результате путем нагревания или охлаждения образца можно существенно повлиять на скорость его реакции на изменения магнитного состояния [1]).

Основы теории магнитного последействия были заложены Неелем [70]. Несмотря на то что его теория была развита для частного случая последействия, обусловленного диффузией междоузельных атомов углерода в α-железе, т. е. для случая, который уже задолго до этого был детально исследован Рихтером [93—95], Снуком [96] [2]) и другими, она тем не менее имеет общий характер. Специфичным в теории Нееля является лишь выбор постоянных $F \neq 0$, $G = 0$ в общем выражении (4.63) для наведенной анизотропии и выбор константы анизотропии $K_1 > 0$, что соответствует рассмотренному случаю железа с незначительным содержанием атомов углерода в междоузлиях. Представления Нееля легко обобщить таким образом, чтобы они включали также и другие возможности выбора постоянных F, G и K_1. Напротив, микроскопические механизмы, ответственные как за возникновение индуцированной анизотропии, так и за различные проявления магнитного последействия, в значительной мере являются специфичными для каждого данного класса материалов, в частности и для магнитных окислов типа ферритов.

Наиболее важные эффекты, связанные с магнитным последействием, перечислены и кратко охарактеризованы в табл. 6.3. Информация, которую можно получить путем исследования этих эффектов, охватывает следующий круг вопросов: 1) локальный порядок, происхождение и величина элементарных анизотропных взаимодействий; 2) кинетика и механизм процессов, посредством которых осуществляется требуемая локальная перегруппировка в решетке (диффузия), включая времена релаксации; 3) влияние магнитного последействия на смещение доменных границ и на сами процессы намагничивания. В соответствии с целями всего раздела мы уделим основное внимание третьей группе вопросов. Их рассмотрение одновременно даст нам возможность использовать результаты исследования магнитного последействия для решения вопросов 1) и 2), которые

[1]) Температурная зависимость постоянных времени используется, например, для того чтобы «заморозить» магнитное состояние образца, стабилизированного наведенной анизотропией.

[2]) Обстоятельные исследования явлений магнитного последействия (магнитной вязкости и «сверхвязкости») в ферромагнитных сплавах и ферритах были проведены Р. В. Телесниным с сотр. [193* — 195*]. Были установлены некоторые общие закономерности этих явлений — так называемые правила магнитной вязкости. — *Прим. ред.*

Таблица 6.3

ВАЖНЕЙШИЕ ЯВЛЕНИЯ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ

Эффект	Характерные физические явления
Релаксация наведенной анизотропии	Изменения со временем наведенной анизотропии в магнитно насыщенном образце, обусловленные изменением ориентации постоянного поля.
Вращательный гистерезис и потери на вращательный гистерезис	Затухание равномерного вращения образца под действием вращающего момента, обусловленного наведенной анизотропией
Увеличение ширины линии ферромагнитного резонанса	Затухание однородной прецессии; частотно-зависимые максимумы на кривых $\Delta H - T$
Дезаккомодация	Уменьшение проницаемости со временем, обусловленное стабилизацией границ
Магнитная вязкость	Увеличение намагниченности со временем после приложения поля, обусловленное постепенной дестабилизацией границ
Изменения со временем формы петли гистерезиса, стягивание и прямоугольность	Стабилизация и дестабилизация направления намагниченности в границах и доменах; динамическая прямоугольность
Магнитные потери в переменных полях	Затухание движения границ; максимумы на кривых $\operatorname{tg}\delta - T$ и $\operatorname{tg}\delta - \omega$

подробно рассматриваются в § 4.4. Хотя для этого, несомненно, проще всего использовать непосредственные исследования наведенной анизотропии и ее релаксации или связанного с ней вращательного гистерезиса [97—99], важным источником информации могут служить также и другие явления последействия, включая явления, связанные с релаксацией доменных границ. Это относится прежде всего к тем ситуациям, когда времена релаксации столь малы, что невозможно осуществить непосредственное наблюдение временных изменений вращающих моментов, действующих на образцы.

Процессы, оказывающие влияние на наведенную анизотропию и ее релаксацию, в целом характеризуются некоторым определенным спектром постоянных времени. Этот спектр, как уже упоминалось, может состоять из одного или нескольких дискретных значений или быть непрерывным. Для дальнейшего, в сущности, феноменологического рассмотрения, в основе которого лежит представление о наведенной анизотропии вида (4.63) и ее релаксации, целесообразно найти также адекватное феноменологическое выражение для спектра постоянных времени. При этом имеются в виду непрерывные спектры, существование которых необходимо

предположить для объяснения большей части экспериментальных результатов.

Пусть спектр описывается функцией распределения $p(\tau)$; величина $p(\tau)d\tau$ представляет вероятность того, что постоянная времени заключена в интервале $(\tau, \tau + d\tau)$, следовательно, справедливо равенство

$$\int_0^\infty p(\tau)\,d\tau = 1. \tag{6.57}$$

В § 4.4 путем решения уравнения (4.77) было получено следующее выражение для релаксации наведенной анизотропии:

$$f_{K_i}(t) = f_{K_i}(0)\,e^{-t/\tau} + \int_0^t f_{K_{i\infty}}(\Theta)\,e^{-(t-\Theta)/\tau}\,\frac{d\Theta}{\tau}, \tag{6.58}$$

здесь $f_{K_i}(0)$ представляет собой начальное значение наведенной анизотропии в момент времени $t = 0$, которое можно положить равным нулю, если предположить, что в исходном состоянии вещество полностью размагничено. Перепишем выражение (6.58), лежащее в основе всего нашего дальнейшего рассмотрения, для случая, когда вместо одной постоянной времени τ имеется непрерывный спектр $p(\tau)$. Заменим входящую в подынтегральное выражение величину $\tau^{-1}\exp\{-(t-\Theta)/\tau\}$ функцией $g(t-\Theta)$, которая определяется выражением

$$g(t-\Theta) = \int_0^\infty p(\tau)\,e^{-(t-\Theta)/\tau}\,\frac{d\tau}{\tau}. \tag{6.59}$$

Далее, определим функцию релаксации

$$\mathcal{Y}(t) = \int_0^t g(t-\Theta)\,d\Theta, \tag{6.60}$$

которая, очевидно, является монотонной функцией t, причем $\mathcal{Y}(0) = 0$ и $\mathcal{Y}(t) \to 1$ при $t \to \infty$.

В случае одной постоянной времени τ имеем

$$\mathcal{Y}(t) = 1 - e^{-t/\tau}. \tag{6.61}$$

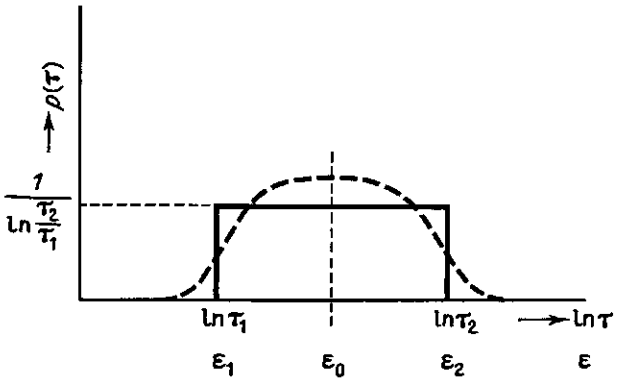
Смысл функции $\mathcal{Y}(t)$ ясен из выражения (6.60). Если после начального размагничивания в момент времени $\Theta = 0$, гарантирующего выполнение условия $f_{K_i}(0) = 0$, вектор намагниченности в рассматриваемой точке кристалла в течение всего промежутка времени $0 < \Theta < t$ остается в положении $\boldsymbol{\beta}$, а затем в момент t скачком изменяет свое направление на $\boldsymbol{\alpha}$, то, согласно (6.60),

имеем

$$f_{K_i}(t) = f_{K_{i\infty}}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})\,\mathcal{Y}(t). \tag{6.62}$$

Таким образом, $\mathcal{Y}(t)$ описывает относительное приращение энергии стабилизации или наведенной анизотропии с течением времени.

Возникновение непрерывного спектра постоянных времени можно представить себе, например, как следствие разброса значений энергии активации, обусловленного различными неоднородностями материала. Легко убедиться, что уже сравнительно



Фиг. 6.43. Логарифмическое распределение постоянных времени.
Штриховой линией показано истинное распределение постоянных времени, аппроксимируемое логарифмическим распределением.

небольшие различия в энергии активации могут изменять на порядок величину постоянных времени; это вытекает из экспоненциальной зависимости между двумя названными величинами. Кроме того, благодаря экспоненциальной зависимости симметричному распределению энергии активации относительно определенного среднего значения $\mathscr{E}_0$ соответствует также симметричное распределение постоянных времени относительно некоторого среднего значения в шкале $\ln\tau$. В простейшем случае, предполагая, что энергии активации равномерно распределены в интервале $(\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2)$ (фиг. 6.43), получаем для величины $\ln\tau$ равномерное распределение в интервале $(\ln\tau_1, \ln\tau_2)$. Это распределение, которое часто с успехом может применяться как аппроксимация истинного распределения, называется логарифмическим; впервые оно было использовано Рихтером [93, 94] и Беккером [100]. Тогда для функции распределения $p(\tau)$ получим

$$p(\tau) = \frac{kT}{\tau(\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_1)} = [\tau(\ln\tau_2 - \ln\tau_1)]^{-1},$$

так что

$$g(t-\Theta)=\int_{\tau_1}^{\tau_2}\frac{e^{(\Theta-t)/\tau}}{\ln(\tau_2/\tau_1)}\frac{d\tau}{\tau^2} \tag{6.63}$$

и

$$\mathcal{Y}(t)=1+\frac{1}{\ln(\tau_2/\tau_1)}\left[\mathrm{Ei}\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)-\mathrm{Ei}\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right], \tag{6.64}$$

здесь $\mathrm{Ei}(-x)$ — интегральная показательная функция; ее значения протабулированы, например, в справочнике [101]. При $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$ выражение (6.64) можно упростить; тогда получается обычная логарифмическая зависимость вида

$$\mathcal{Y}(t)\approx 1+\frac{C-\ln(t/\tau_2)}{\ln(\tau_2/\tau_1)}. \tag{6.65}$$

Соотношение (6.65) в большинстве случаев с успехом может быть применено к ферритам. Это обусловлено большим разбросом постоянных времени (достигающим 10^8 и более [102, 103]) в том случае, когда магнитное последействие связано с диффузией электронов. Следует отметить, что разброс постоянных времени, помимо дисперсии энергии активации, разумеется, связан и со сложностью самого механизма диффузии, которая может осуществляться не только путем однократных перескоков между соседними положениями, но и путем многократных перескоков.

Релаксация энергии стабилизации доменной границы

Как уже упоминалось, стабилизирующее влияние наведенной анизотропии сильнее всего проявляется при смещениях доменных границ. По этой причине, рассматривая теперь магнитное последействие, мы также уделим основное внимание этому типу процессов намагничивания. Выведем сначала общее выражение для временной зависимости энергии стабилизации границы, аналогичное соотношению (6.58), а затем применим этот фундаментальный результат к трем типичным процессам, с которыми чаще всего приходится встречаться при изучении магнитного последействия. Этими процессами являются: а) дезаккомодация, б) возрастание намагниченности с течением времени (магнитное последействие в узком смысле), в) возникновение релаксационных потерь при намагничивании в переменных полях.

Вернемся на минуту к формуле (6.48). Из нее следует, что плотность энергии наведенной анизотропии f_{K_i} в некоторой заданной точке z при наличии доменной границы может быть представлена как функция расстояний этой точки от середины границы

в исходном (стабильном) положении z_0 и в новом положении z_0' [1]). Это утверждение остается справедливым, если считать теперь, что z_0 является функцией времени; лишь f_{K_i} по аналогии с формулой (6.58) будет зависеть от магнитной предыстории, что в рассматриваемом случае означает зависимость от предыдущих изменений положения границ, описываемых функцией $z_0=z_0(\Theta)$. Чтобы вычислить вклад $W_s(t)$ наведенной анизотропии в энергию границы для случая, когда граница в момент времени t занимает положение $z_0'(t)$, можно воспользоваться формулой (6.58), полагая в ней для простоты $f_{K_i}(0)=0$, преобразовать ее с помощью соотношения (6.48) и проинтегрировать по z от $-\infty$ до $+\infty$. Изменяя порядок интегрирования, при произвольном спектре постоянных времени получим для $W_s(t)$ соотношение

$$W_s(t)=\int_0^t W_{s\infty}(u)\,g(t-\Theta)\,d\Theta, \tag{6.66}$$

где величина

$$W_{s\infty}(u)=\int_{-\infty}^{\infty} f_{K_{i\infty}}(z,\Theta)\,dz \tag{6.67}$$

означает энергию, которую наведенная анизотропия внесла бы в энергию границы, если бы последняя была бы полностью стабилизирована в положении $z_0=z_0(\Theta)$, а затем испытала бы очень быстрое смещение (без изменения стабилизации) в виртуальное положение $z_0'=z_0(\Theta)+u\equiv z_0(t)$. С помощью формул (6.49) и (6.50) можно получить и более точное выражение для энергии $W_s(u)$. Поскольку

$$u=z_0(t)-z_0(\Theta), \tag{6.67а}$$

зависящая от этой динамической переменной энергия $W_s(u)$ также будет функцией времени.

Предположим для простоты, что члены с F и G в выражении (4.63) для энергии наведенной анизотропии обладают одинаковым спектром постоянных времени. В общем случае это условие, разумеется, не выполняется, и каждый из этих двух членов может иметь свою функцию распределения $g(t-\Theta)$; в подобных случаях следует заменить правую часть выражения (6.66) по аналогии с (6.49) суммой

$$F\int_0^t S_{1\infty}(u)\,g_1(t-\Theta)\,d\Theta+G\int_0^t S_{2\infty}(u)\,g_2(t-\Theta)\,d\Theta. \tag{6.68}$$

[1]) Разность $z-z_0$ определяет направление $\boldsymbol{\beta}$, разность $z-z_0'$ — направление $\boldsymbol{\alpha}$ в общем выражении для f_{K_i}.

На практике чаще всего член с G близок к нулю, так что тут проблем не возникает; однако ясно, что учет различия в функциях распределения для членов с F и G не может привести к каким-либо особым затруднениям.

Иногда предпочтительнее описывать влияние магнитного последействия на границу с помощью эффективного давления, действующего на нее в положении $z_0'(t)$. В этом случае по аналогии с (6.51) имеем

$$P_s(t) = -\frac{\partial W_s(t)}{\partial z_0'} = -\frac{\partial W_s(t)}{\partial u} = -\int_0^t \frac{\partial W_{s\infty}(u)}{\partial u} g(t-\Theta)\, d\Theta \qquad (6.69)$$

или, если необходимо учесть возможное различие спектров постоянных времени членов с F и G,

$$P_s(t) = F\int_0^t \frac{\partial S_1}{\partial u} g_1(t-\Theta)\, d\Theta + G\int_0^t \frac{\partial S_2}{\partial u} g_2(t-\Theta)\, d\Theta. \qquad (6.69а)$$

Функции S_1, S_2 и $\partial S_1/\partial u$, $\partial S_2/\partial u$ идентичны уже введенным ранее функциям (см. стр. 328 и далее и фиг. 6.34); единственное отличие состоит в том, что переменная u зависит теперь от времени в соответствии с (6.67а). Эти соотношения мы используем в дальнейшем при объяснении основных явлений магнитного последействия, связанных со смещениями границ. Действительно, если известно эффективное давление P_s на границу в любом ее положении в произвольный момент времени, то с помощью основного уравнения равновесия (6.52) можно определить истинное положение границы как функцию времени. Ясно, что одновременно с этим мы получим данные о временных изменениях намагниченности, которые представляют собой внешнее проявление магнитного последействия, чаще всего доступное экспериментальному наблюдению.

Дезаккомодация. Пусть в момент времени $\Theta = 0$ образец был размагничен, так что можно положить величину $f_{K_i}(0)$ равной нулю[1]). Пусть, далее, в течение времени $0 < \Theta < t$ размагниченное состояние стабилизируется. Включим после этого в момент $\Theta = t$ внешнее поле H и измерим (например, баллистическим

[1]) Для выполнения условия $f_{K_i}(0) = 0$ необходимо, чтобы поны, вакансии и т. п., обусловливающие наведенную анизотропию, были распределены совершенно изотропно. Как правило, это невозможно. Как, однако, показал Неель [70], вполне достаточно, если при размагничивании происходит настолько радикальная перегруппировка доменных границ, что их новые положения можно считать совершенно независимыми от исходных. Для этой цели обыкновенно бывает достаточно несколько раз подряд произвести размагничивание в переменном поле убывающей амплитуды (используя для этого, например, затухающие колебания, возникающие при разряде конденсатора) — см., например, [78].

методом) величину намагниченности. Повторяя этот опыт в различные моменты времени t, получим кривую, описывающую изменения намагниченности (проницаемости, восприимчивости) в зависимости от времени включения t. Такие кривые монотонно спадают, поэтому мы говорим о дезаккомодации.

Причина такого спадания заключается в постепенной стабилизации границы после размагничивания образца. Легче всего провести рассмотрение, если ограничиться областью слабых полей, в которой практически все смещения границ происходят обратимо. Предположим, кроме того, что поведение совокупности доменных границ может быть описано поведением одной образцовой «средней» границы, которой мы припишем площадь, равную полной площади границ в единице объема образца. Относящаяся к этой границе переменная u во всем интервале $0 < \Theta < t$ не зависит от Θ и равна $z_0(t) - z_0(0)$, т. е. она определяется смещением границы непосредственно после включения поля. Следовательно, функции S_i и $\partial S_i/\partial u$ также не зависят от Θ. Подставляя их в (6.69а), получим поэтому

$$P_s(t) = F\frac{\partial S_1}{\partial u}\mathcal{G}_1(t) + G\frac{\partial S_2}{\partial u}\mathcal{G}_2(t), \qquad (6.70)$$

где значения функции $\partial S_1/\partial u$, $\partial S_2/\partial u$ взяты при $u = z_0(t) - z_0(0)$ и, кроме того,

$$\mathcal{G}_i(t) = \int_0^t g_i(t-\Theta)\, d\Theta, \quad i = 1, 2.$$

Функции $\partial S_i/\partial u$ и u имеют противоположные знаки, так что функции $\mathcal{G}_i(t)$ положительны и возрастают с течением времени от нуля до единицы. Давление P_s, определяемое выражением (6.70), представляет собой добавочную действующую на границу возвращающую силу; она возрастает с течением времени. Возрастание этой силы означает постепенную стабилизацию границы, что сопровождается уменьшением отклонения[1]) $u(t)$, а следовательно, и уменьшением намагниченности образца.

Отклонение $u(t)$ определяется уравнением (6.52), которое описывает равновесие сил, действующих на границу. Если ограничиться слабыми полями и малыми смещениями границ, можно решить это уравнение точно. Тогда имеем $R(u) \approx -k_w u$, $P_s(u, t) \approx -k_s(t)\, u$ и по аналогии с (6.55) и (6.56) получим, например, для 180°-ной границы в предположении, что магнитное поле параллельно плоскости границы:

$$u(t) = \frac{2M_s H}{k_w + k_s(t)}.$$

Переходя к восприимчивости, имеем

$$\frac{1}{\chi(t)}=\frac{k_w-k_s(t)}{4M_s^2S}=\frac{1}{\chi_0}+\frac{1}{\chi_1}\mathcal{G}_1(t)+\frac{1}{\chi_2}\mathcal{G}_2(t). \qquad (6.71)$$

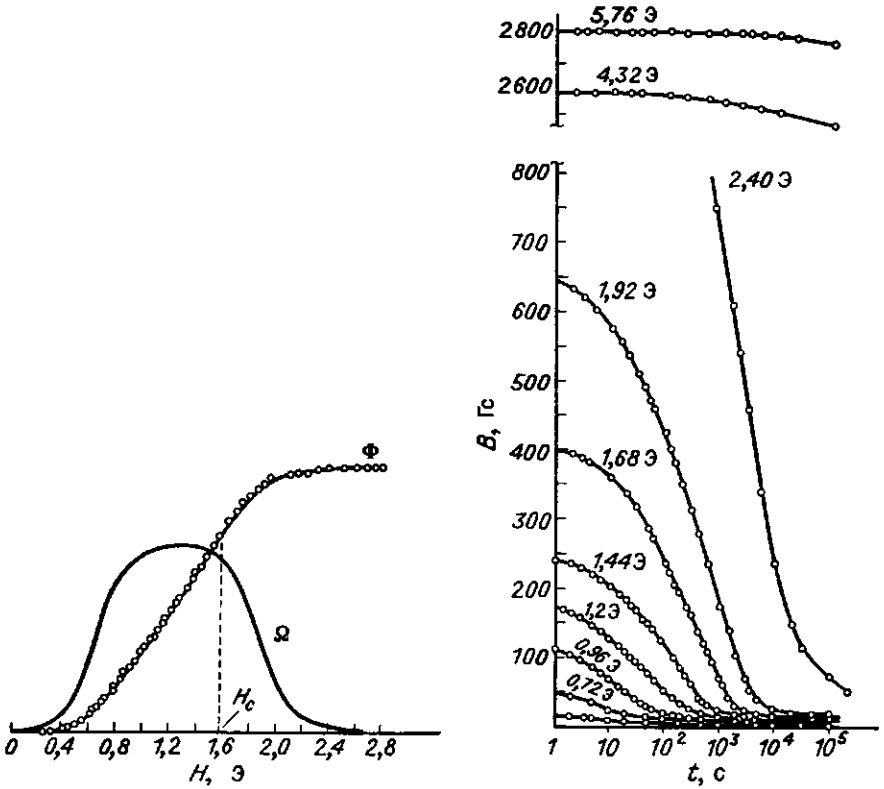
Здесь χ_0 — значение восприимчивости до релаксации, S — эффективная общая площадь границ в единице объема, а χ_1, χ_2 определяются соотношениями

$$\frac{1}{\chi_1}=\frac{F}{4M_s^2S}\left(\frac{1}{u}\frac{\partial S_1}{\partial u}\right)_{u\to 0},\quad \frac{1}{\chi_2}=\frac{G}{4M_s^2S}\left(\frac{1}{u}\frac{\partial S_2}{\partial u}\right)_{u\to 0}.$$

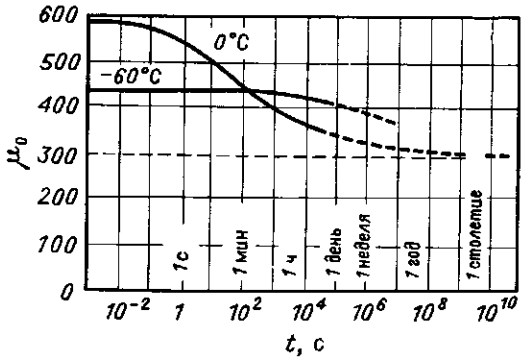
Таким образом, измеряя дезаккомодацию восприимчивости в слабых полях (начальная восприимчивость), можно с помощью уравнения (6.71) экспериментально определить вид релаксационных функций $\mathcal{G}_1(t)$, $\mathcal{G}_2(t)$, соответствующих вкладам членов F и G в выражении для наведенной анизотропии, предполагая, разумеется, что эти вклады удастся разделить.

В действительности же провести такое разделение, не располагая информацией о константах наведенной анизотропии или о соответствующих спектрах времен релаксации, очень сложно, если вообще возможно. Однако, с другой стороны, анализ кривых дезаккомодации часто облегчается тем, что одна из констант наведенной анизотропии, обычно G, намного меньше другой, так что ею в первом приближении можно пренебречь; задача тогда сводится к анализу *одной* релаксационной функции $\mathcal{G}(t)$. Дополнительную информацию, например, о типе границ, участвующих в магнитном последействии, и о статистическом распределении критических напряженностей поля смещения границ можно получить путем исследования дезаккомодации в более сильных полях [106—108]. При этом используется то обстоятельство, что число границ, освобождаемых данным магнитным полем из потенциальных ям, в которых они оказались после размагничивания образца, уменьшается с течением времени. Процесс протекает таким образом, как если бы приложенное поле уменьшилось на величину эффективного поля последействия $H_s(t)$, которое связано с давлением $P_s(t)$, определяемым соотношением (6.53). Полученное таким способом для поликристаллического марганцевого феррита $Mn_{1,36}Fe_{1,64}O_4$ при температуре жидкого азота распределение критических напряженностей поля смещения доменных границ приведено вместе с соответствующими кривыми дезаккомодации на фиг. 6.44. Следует заметить, что применение переменного поля позволяет осуществлять непрерывное измерение дезаккомодации начальной проницаемости, что часто представляет большой интерес [109].

Дезаккомодация в ферритах, а именно в некоторых MnZn-ферритах, содержащих ионы Fe^{2+} (фиг. 6.45), впервые наблюдалась Снуком [104, 105]. Описанная им дезаккомодация, очевидно, связана с процессами упорядочения катионов и вакансий, которые возникают в богатых железом ферритах, если они прокаливались в слабо окислительной атмосфере, вследствие чего содержание кислорода в них несколько превышает стехиометрическое значение (см. § 4.4, стр. 116 и далее). Позднее такой тип дезаккомодации детально исследовался другими авторами на различных соединениях [107, 110—117]. Исследовалась также дезаккомодация.

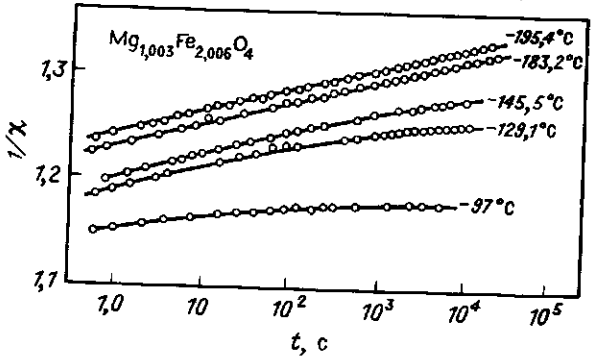


Фиг. 6.44. Кривые дезаккомодации и определенное из них статистическое распределение $\Omega = d\Phi/dH$ критических полей доменных границ для феррита $Mn_{1,36}Fe_{1,64}O_4$ при 77 К. (По Кратохвиловой [108].)

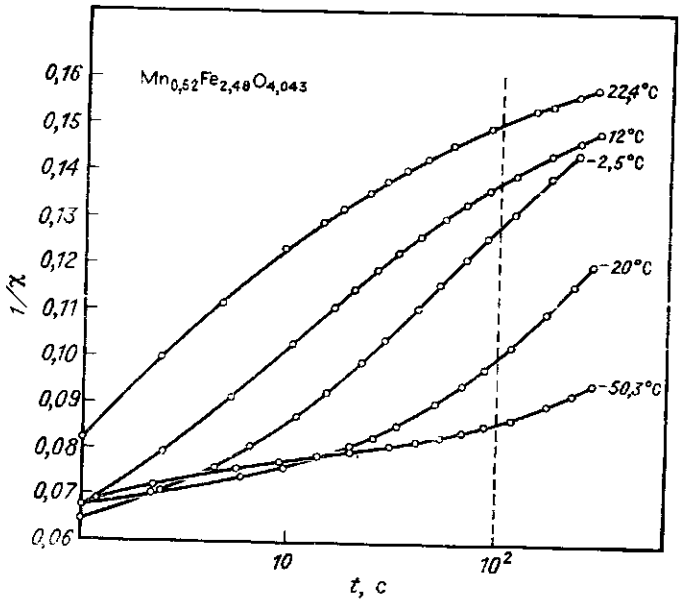


Фиг. 6.45. Дезаккомодация проницаемости MnZn-феррита. (По Снуку [104, 105].)

связанная с электронными процессами, главным образом в марганцевых и марганец-магниевых ферритах [102, 108, 118]. Эксперименты показывают, что дисперсия постоянных времени при электронных процессах обычно намного больше, чем при диффузионных



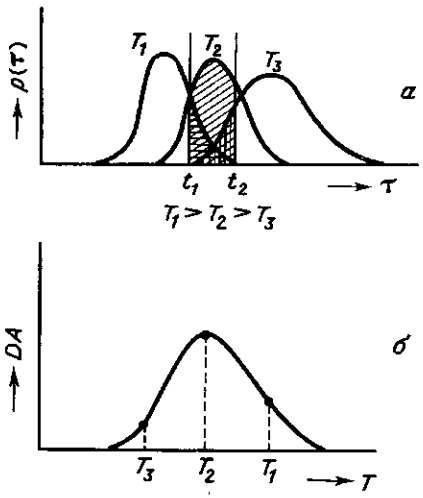
Фиг. 6.46. Пример кривых дезаккомодации [зависимость величины $\chi^{-1}(t)$ от $\ln t$] при электронном процессе. (По Крупичке [102].)



Фиг. 6.47. Пример кривых дезаккомодации [зависимость величины $\chi^{-1}(t)$ от $\ln t$] при ионном процессе. (По Крупичке и Вилиму [112].)

процессах, имеющих ионный характер [102, 103]. По этой причине в некоторой определенной области температур для функции релаксации часто можно использовать логарифмическое приближение (6.65), справедливое при $\tau_1 \ll t \ll \tau_2$. Тогда выражение (6.71), описывающее кривые дезаккомодации, сводится к линейной зависимости между $1/\chi(t)$ и $\ln t$. Примеры снятых при различных температурах кривых $1/\chi(t)$ приведены на фиг. 6.46 и 6.47 для обоих типов процессов (электронных и ионных).

Как было упомянуто выше, постоянные времени процесса магнитного последействия сильно зависят от температуры. Поскольку время, в течение которого можно измерять дезаккомодацию, по необходимости ограничено, для наблюдения определенного процесса следует подобрать подходящую температуру. Дезаккомодация, связанная с процессами диффузии электронов, может наблюдаться при более низких температурах, которые в зависимости от обстоятельств лежат в интервале 100—200 К и ниже. Если протекание процесса обусловливается диффузией катионных вакансий и перегруппировкой ионов (а не только их валентности), разумно проводить измерения при температурах выше приблизительно —50 °С [1]).



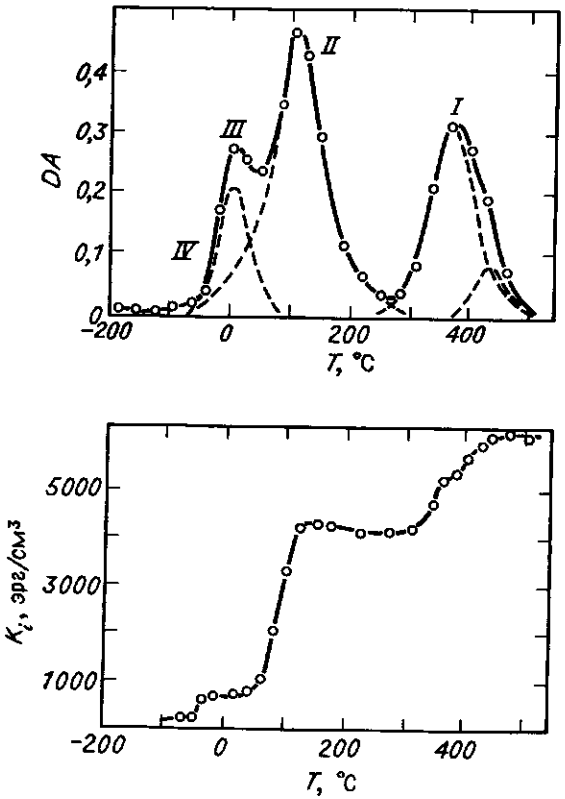
Фиг. 6.48. К рассмотрению спектра дезаккомодации.

а — статистическое распределение постоянных времени $p(\tau)$ при трех различных температурах; *б* — пояснение перехода к температурной шкале. Значения DA отвечают заштрихованным площадям под соответствующими кривыми $p(\tau)$.

Температурная зависимость постоянных времени может оказаться полезной для нахождения их спектров [111]. Выберем два момента времени t_1, t_2, отсчитываемых от момента окончания размагничивания. Измерим в эти моменты времени восприимчивость и повторим затем измерения при различных температурах. Относительное изменение обратного значения восприимчивости $[\chi^{-1}(t_2) - \chi^{-1}(t_1)]/\chi^{-1}(t_1)$, которое мы для простоты обозначим символом DA (дезаккомодация), можно рассматривать как меру дезаккомодации в исследованном интервале времени. Оно приближенно характеризует частоту элементарных процессов, которые дают вклад в дезаккомодацию и характеризуются постоянными времени, заключенными в интервале (t_1, t_2). Если построить температурную зависимость DA, то получается кривая, которую можно рассматривать, в соответствии с фиг. 6.48, как спектр

[1]) Верхняя граница определяется температурой Кюри.

постоянных времени, приведенный в температурной шкале [1]). Зависимость DA от T называют иногда *спектром дезаккомодации*; он обычно содержит один или несколько характеристических максимумов, соответствующих температурам, при которых частота

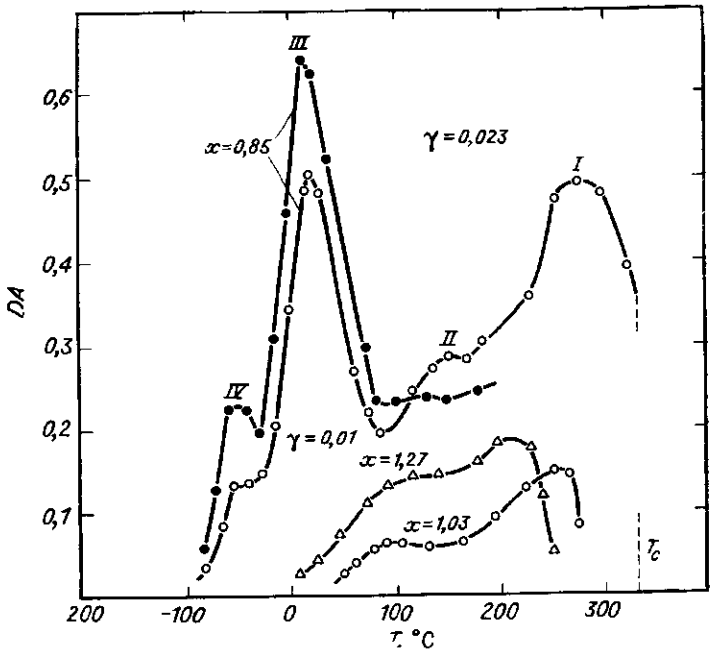


Фиг. 6.49. Спектр дезаккомодации DA и измеренная после закалки наведенная анизотропия шпинели $Mn_{0,2}Fe_{2,80}O_{4,014}$. (По Марэ и Мерсирону [119].)

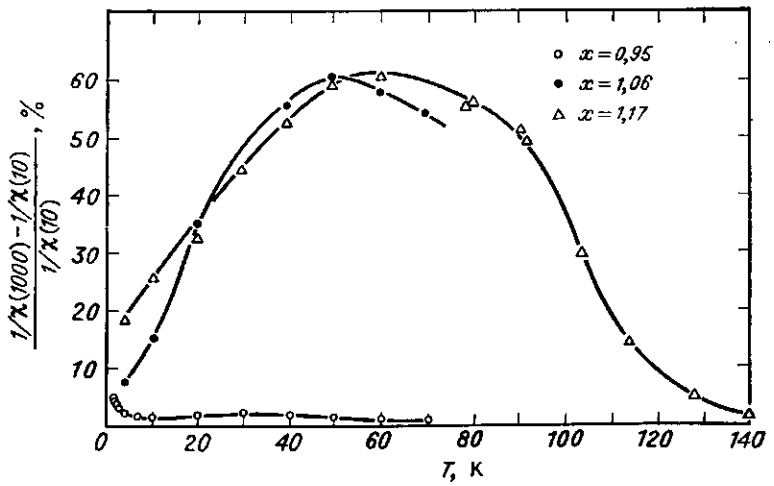
элементарных процессов с постоянными времени, попадающими в интервал (t_1, t_2), имеет наибольшую величину. Выбирая соответствующую длину исследуемого интервала, можно повлиять на разрешение отдельных максимумов спектра.

Для примера на фиг. 6.49—6.51 приведены типичные спектры дезаккомодации MnFe-шпинелей $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в двух различных областях температур, отвечающих соответственно ионным и элек-

[1]) Нечто аналогичное мы имеем при исследовании магнитных потерь, обусловленных магнитным последействием: вместо зависимости от частоты часто исследуется зависимость от температуры при постоянной частоте (см. стр. 368).



Фиг. 6.50. Спектры дезаккомодации DA, обусловленной ионными процессами в шпинелях $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ при $x = 0,85$; показано влияние содержания кислорода.

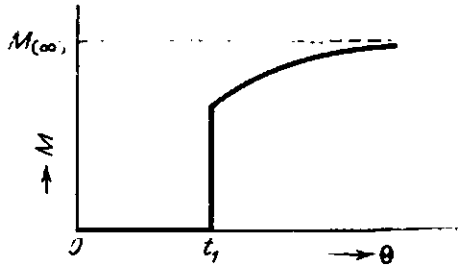


Фиг. 6.51. Спектры дезаккомодации, обусловленной электронными процессами в $Mn_xFe_{3-x}O_4$. (По Завете и др. [118].)

тронным процессам. Представленный на фиг. 6.49 DA-спектр ($x = 0{,}2$) характерен также для большинства других богатых железом ферритов (NiFe, MgFe и т. д.); он убедительным образом демонстрирует связь с наведенной анизотропией. Четко видны три главных максимума I—III при температурах 380, 100 и 0 °C, а также намек на существование еще одного процесса при —50 °C (последний обнаруживается только в MnFe-ферритах). С ростом концентрации вакансий $c_{\square}$ максимумы I и II, как правило, сдвигаются в сторону низких температур без существенного изменения их величины; напротив, позиция максимума III практически не зависит от $c_{\square}$, однако его величина приблизительно прямо пропорциональна $c_{\square}$ (см. фиг. 6.50). Для спектров соединений, обогащенных марганцем ($x > 1$), характерно отсутствие максимумов III и IV (фиг. 6.50). Эти и другие результаты, содержащиеся в работах [107, 114, 120], согласуются с объяснением причин наведенной анизотропии и ее релаксации в MnFe-шпинелях[1]). В низкотемпературных DA-спектрах (фиг. 6.51), относящихся к электронным процессам, наблюдаются две различные релаксационные полосы B, C, которые сосуществуют при $x < 1$ и соответствуют обозначенным таким же образом максимумам tgδ на фиг. 6.59 (см. стр. 368 и далее). Для релаксационного процесса C типичен очень большой разброс времен релаксации.

Возрастание намагниченности со временем. Это явление противоположно дезаккомодации, поскольку оно означает постепенную подстройку (аккомодацию) к внешним условиям, задаваемым направлением и величиной приложенного магнитного поля. Оно может наблюдаться при различных условиях, однако для наглядности мы будем исходить из ситуации, удовлетворяющей тем же условиям, которые были оговорены при рассмотрении вопроса о возникновении дезаккомодации. Предположим снова, что в момент времени $\Theta = 0$ образец был размагничен и что в течение следующего за этим промежутка времени $0 < \Theta < t_1$ он не подвергался воздействию внешнего магнитного поля. В момент времени t_1 включается поле; начиная с этого момента производится наблюдение за изменениями намагниченности с течением времени. Сначала происходит увеличение намагниченности, которое продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, соответствующее приложенному внешнему магнитному полю (фиг. 6.52). Если намагничивание, как мы здесь предполагаем, осуществляется за счет смещения границ, то подобное увеличение намагниченности можно, очевидно, объяснить тем, что границы, которые в момент времени $\Theta = t_1$ при включении поля сместились из своих исходных позиций, в течение последующего времени $\Theta > t_1$ пребывают в движении, пока не будет достигнуто равновесие. Качественно это явление можно представить себе таким образом, что возникшая в течение промежутка времени $0 < \Theta < t_1$ стабилизация после смещения границы магнитным полем постепенно исчезает, поскольку исчезают причины, обусловливающие ее существование. В результате уменьшается давление, стремящееся удержать границу в ее исходном положении, граница постепенно освобождается и удаляется от своего первоначального положения. При этом возникает тенденция к стабилизации мгновенных положений доменной границы. В зависимости от формы и глубины потенциальной ямы, в которой первоначально была стабилизирована граница, и напряженности приложенного магнитного поля реализуется одна из двух возможностей: либо конечное состояние достигается в результате обратимого смещения, либо граница преодолевает энергетический барьер и необратимо сдвигается в новое положение и, пройдя объем домена, сливается с другой границей. Задачу о движении границы при одновременном влиянии магнитного последействия и внешнего магнитного поля при известных упрощающих условиях можно решить также численно с помощью уравнения (6.52) [122, 123].

[1]) Как показал Инда [121], существование DA-максимума II в богатых железом ферритах можно объяснить наличием незначительных примесей кобальта (см. сказанное в § 4.4 по поводу наведенной анизотропии, возникающей вследствие упорядочения ионов Co^{2+}). Это предположение согласуется с измерениями наведенной анизотропии в NiZn-ферритах, выполненными Мотцке.



Фиг. 6.52. Возрастание намагниченности со временем при магнитном последействии (схематически).

Рассмотрим поведение изолированной границы и вычислим обусловленное магнитным последействием давление $P_s(z_0, t)$, которому она подвергается. Давление $P_s(z_0, t)$ описывается полученным выше общим выражением (6.69) или (6.69а), поэтому достаточно уточнить лишь поведение переменной $u = z_0(t) - z_0(\Theta)$. В рассматриваемом случае можно положить $z_0(\Theta) = 0$ при $\Theta < t_1$, так что величина u в этом интервале времени не зависит от Θ и равна $z_0(t)$[1]). При $\Theta > t_1$, напротив, $z_0(t)$ зависит от Θ, поэтому величина u в подынтегральном выражении в (6.69) остается неиз-

[1]) Мы предполагаем, что $t > t_1$; при $t < t_1$ имеем $z_0(t) - z_0(\Theta) = 0$.

вестной функцией. Таким образом, после подстановки $P(z_0, t)$ уравнение равновесия (6.52) представляет собой интегральное уравнение относительно $z_0(t)$, которое в общем случае невозможно точно решить.

Неель [70] показал, как можно устранить эту трудность в том случае, когда магнитное последействие слабо и представляет лишь незначительное возмущение движения границы. Задачу о движении границы можно тогда решить методом последовательных приближений. При этом будем предполагать, что положение границы $z_0(t)$ в первом приближении совпадает с ее положением в отсутствие последействия. В этом приближении имеем $u = z_0(t)$ при $\Theta < t_1$ и $u = 0$ при $\Theta > t_1$, благодаря чему интегрирование в (6.69) или (6.69а) не представляет трудностей. Подставляя эти значения в (6.52) и решая относительно $z_0(t)$, находим первую зависящую от времени поправку к положению границы. Используя это новое значение, можно повторить всю процедуру и получить вторую поправку для $z_0(t)$. Процедуру можно продолжать до тех пор, пока величина $z_0(t)$ не будет определена с удовлетворительной точностью. Однако часто можно ограничиться первым приближением. Тогда для $P_s(t)$ получаем приближенное соотношение

$$P_s(t) \approx \tag{6.72}$$

$$\approx F\left(\frac{\partial S_1}{\partial u}\right)_{u=z_0(t)} \int_0^{t_1} g_1(t-\Theta)\,d\Theta + G\left(\frac{\partial S_2}{\partial u}\right)_{u=z_0(t)} \int_0^{t_1} g_2(t-\Theta)\,d\Theta \approx$$

$$\approx F\left(\frac{\partial S_1}{\partial u}\right)_{u=z_0(t)}\left[\mathcal{G}_1(t) - \mathcal{G}_1(t-t_1)\right] + G\left(\frac{\partial S_2}{\partial u}\right)_{u=z_0(t)}\left[\mathcal{G}_2(t) - \mathcal{G}_2(t-t_1)\right],$$

которое при логарифмическом распределении постоянных времени и выполнении условия $\tau_1 \ll t - t_1 \ll \tau_2$ приводит к линейной зависимости между $P_s(t)$ и $\ln t$.

Другой путь связан с упрощением вида функций $\partial S_1/\partial u$, $\partial S_2/\partial u$ [122, 123]. Если заменить эти функции, например, линейными членами, то неизвестная функция $z_0(\Theta)$ будет входить в интегралы (6.69а) только в первой степени, поэтому уравнение (6.52) перейдет в интегральное уравнение Вольтерра, которое может быть решено. Ради простоты предположим, что граница не слишком сильно удаляется от своего исходного стабильного положения; кроме того, произведем еще одно упрощение, полагая в (6.69а) $G = 0$. Тогда имеем

$$\frac{\partial S_1}{\partial u} \approx C_1 u = C_1\left[z_0(t) - z_0(\Theta)\right],$$

а после подстановки в (6.52) приходим к интегральному уравнению

$$z_0(t) - \int_{t_1}^{t} \frac{g_1(t-\Theta)}{\mathcal{G}_1(t)+A}\, z_0(\Theta)\,d\Theta = B\left[\mathcal{G}_1(t) + A\right], \tag{6.73}$$

описывающему движение границы как функцию времени [1]). При этом мы использовали сокращенные обозначения

$$A = \frac{k_w}{C_1 F}, \qquad B = \frac{(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}}{C_1 F}.$$

В том случае, когда имеется только одна постоянная времени τ, легко найти замкнутое решение уравнения (6.73) [123]:

$$z_0(t) = \frac{B}{A+1}\left\{1 + \frac{1}{A}\left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\,\frac{A}{A+1}\right)\right]\right\}. \tag{6.74}$$

Для нахождения общего вида спектра можно использовать, например, последовательные приближения и численное интегрирование.

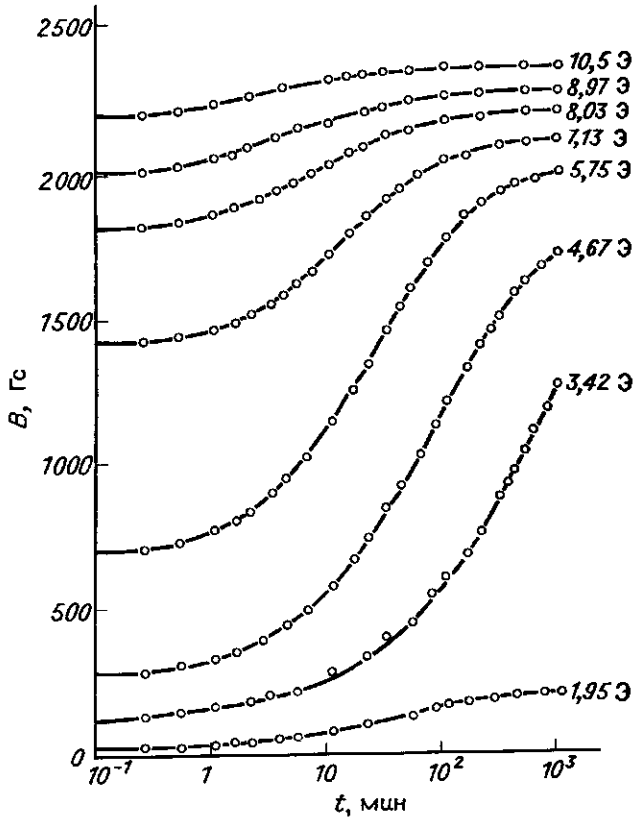
Из решения (6.74) вытекает важный результат, заключающийся в том, что конечное положение границы $z_0(t \to \infty)$ не зависит от магнитного последействия. Поэтому можно ожидать, что если в отсутствие стабилизации, обусловленной наведенной анизотропией, границы под действием внешнего поля освобождаются из потенциальных ям и испытывают необратимые смещения, то подобным же образом они будут вести себя и при наличии стабилизации и магнитного последействия. Разница заключается лишь в том, что освобождение происходит лишь по истечении некоторого определенного времени.

На фиг. 6.53 представлено возрастание намагниченности с течением времени в MnCu-феррите при температуре жидкого азота. Сравнение этих кривых показывает, что возрастание намагниченности происходит сравнительно медленно в слабых и сильных полях и весьма быстро в средних полях. В случае слабых полей причина такого поведения заключается в том, что H для большинства границ меньше соответствующего критического поля H_k. Следовательно, границы движутся обратимо внутри первоначальной потенциальной ямы, так что различие между начальным и конечным положением оказывается незначительным. В случае сильных полей, напротив, для большинства границ выполняется условие $H > H_k + H_s$, поэтому их необратимое смещение происходит сразу же после включения поля, без какого-либо запаздывания. В области средних полей $H_k < H < H_k + H_s$ границы какое-то время движутся внутри потенциальной ямы; их освобождение и необратимое смещение происходит лишь по истечении некоторого времени. В результате различие между начальным и конечным положением в среднем оказывается большим.

Возрастание намагниченности со временем и некоторые связанные с ним аномалии исследовались в MnCo- и MnCu-ферритах [123, 124]. Если наблюдать возрастание намагниченности не в постоян-

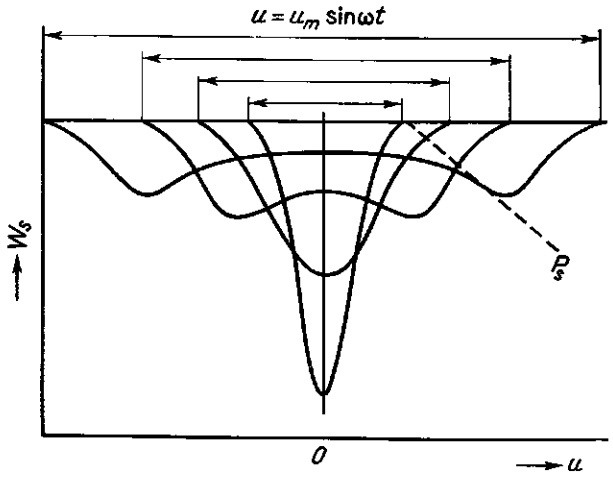
[1]) Это уравнение применяется также для описания магнитной релаксации границы в переменном магнитном поле.

ном, а в переменном магнитном поле, то при многократном повторении цикла намагничивания, помимо дестабилизации первоначальных положений границы, происходит образование новых стабилизирующих потенциальных минимумов в области предельных положений границы (фиг. 6.54), что приводит к возникновению прямоугольных петель гистерезиса [91, 125] (см. стр. 340).



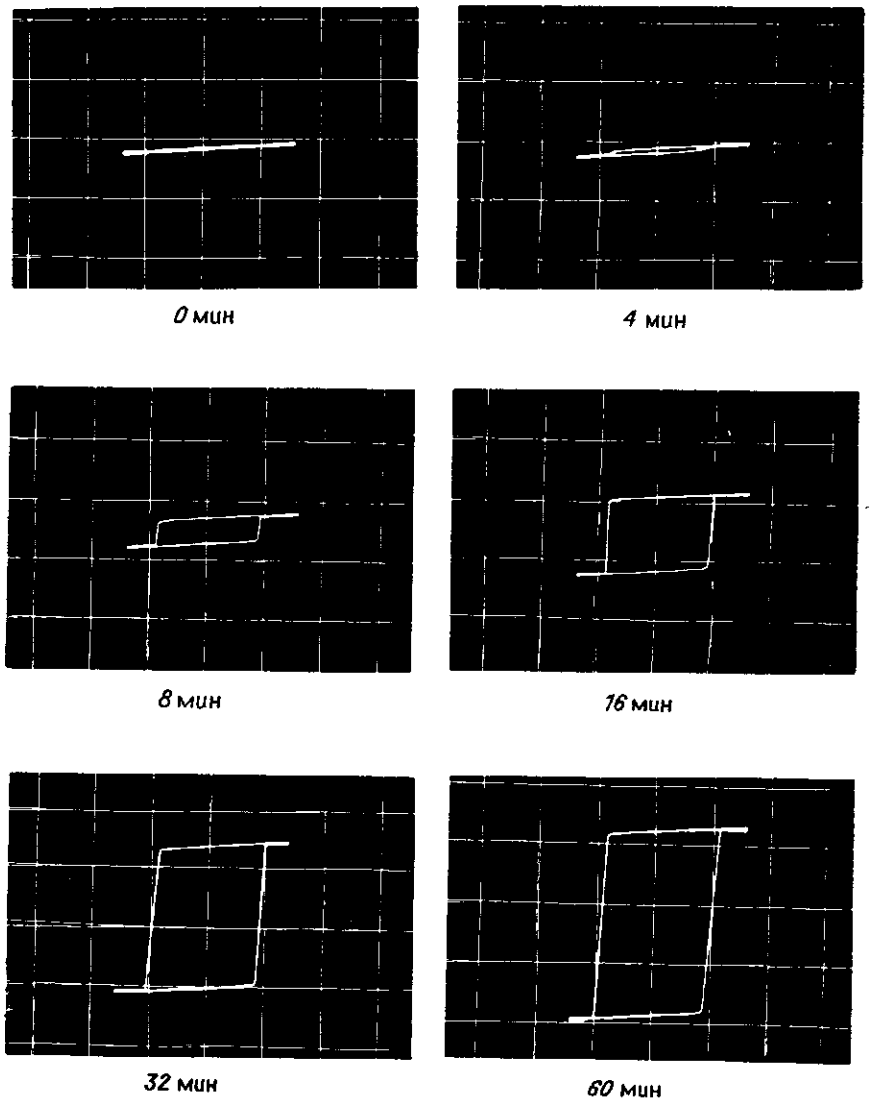
Фиг. 6.53. Возрастание намагниченности со временем для феррита $Cu_{0,47}Mn_{0,53}Fe_2O_4$. (По Кратохвиловой [123].)
Измерения производились в постоянном поле при 77 К.

Во всех прочих отношениях процесс возрастания намагниченности не отличается от такового в статическом случае, разумеется, если амплитуда переменного поля достаточно велика [86]. Развитие петли гистерезиса в переменном поле с частотой 50 Гц показано на фиг. 6.55. Сначала гистерезис отсутствует; по истечении некоторого времени петля раскрывается и начинает расширяться. Для объяснения этого явления обратимся к фиг. 6.37. Распределение критических полей, необходимых для необратимых смещений границ в размагниченном образце в отсутствие дополнительной стабилизации, описывается функцией $\Omega(H)$. Стабилизация приводит к тому, что распределение $\Omega(H)$ в целом сдвигается на величину эффективного поля стабилизации H_s и оказывается в положении Ω'. После включения переменного магнитного поля возникает периодическое смещение границ из стабильных положений, что приводит к уменьшению H_s с течением времени. На фиг. 6.37



Фиг. 6.54. Изменение энергии стабилизации $W_s(u)$ доменной границы при синусоидальном движении с различными амплитудами (схематически). (По Ноузу и Брезе ван Греноу [91, 125].)
Предполагается, что периодическое движение границы продолжается достаточно долго, т. е. достигается стационарное состояние. Пунктирная линия, проведенная через точку перегиба потенциальной ямы, показывает критическое давление последействия, которое должна преодолеть граница (под действием магнитного поля), чтобы она снова могла двигаться.

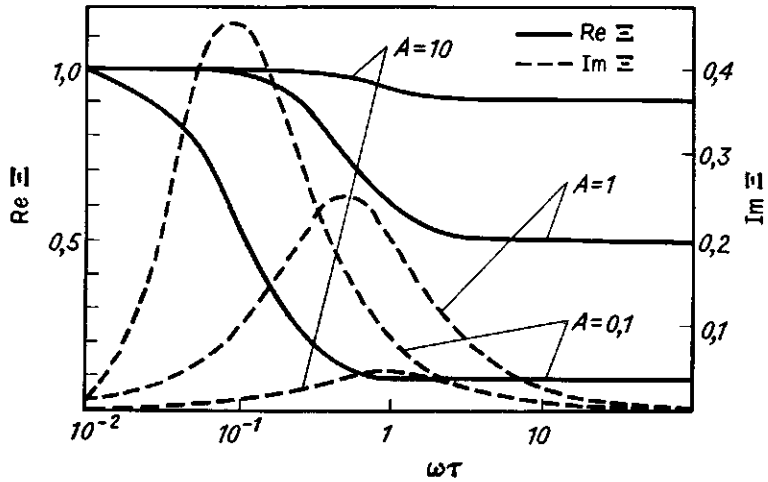
этому соответствует постепенное смещение функции распределения полей H_k из положения Ω' назад по направлению к первоначальному положению. Если амплитуда намагничивающего поля меньше величины, отвечающей краю распределения $\Omega(t)$, иными словами, если она меньше величины $H_s(t)$, смещения границ происходят обратимо. В противоположном случае начинаются необратимые смещения, и возникает петля гистерезиса. При этом можно предполагать, что первоначальная доменная структура, образовавшаяся в результате размагничивания при высокой температуре (в рассматриваемом случае при комнатной температуре), при $T = 77$ К нестабильна, поэтому необратимые смещения будут сопровождаться существенным уменьшением числа границ. Это подтверждается формой петель гистерезиса, характерной для больших скачков Баркгаузена.



Фиг. 6.55. Развитие петли гистерезиса со временем для феррита $Cu_{0,47}Mu_{0,53}Fe_2O_4$ в переменном поле с частотой 50 Гц и амплитудой $H_m = 5{,}3$ Э. (По Брозу и др. [80].)

Под отдельными осцилограммами указано время после включения поля.

Релаксация доменной границы при намагничивании в переменных полях. Ограничимся переменными полями малой амплитуды, когда все смещения границ происходят обратимо. Рассмотрим ту же самую ситуацию, как в предыдущем случае, с той лишь разницей, что в момент времени t_1 включается переменное поле. Далее, упростим задачу, предполагая, что t_1 столь велико, что в течение



Фиг. 6.56.

интервала времени $(0, t_1)$ стабилизация осуществляется полностью [1]). Если теперь пренебречь инерционными свойствами границы, то ее движение снова будет определяться интегральным уравнением вида (6.73), в котором при сделанных предположениях можно положить $\mathcal{G}_1(t) = 1$. Кроме того, вследствие периодичности поля постоянная B заменится величиной $B_0 \exp j\omega t$. Для случая когда имеется только одна постоянная времени τ, легко найти периодическое решение, имеющее вид [71]

$$z_0(t) = \frac{B_0}{A}\,\Xi(\omega\tau)\exp(j\omega t),$$
$$\Xi(\omega\tau) = \frac{1+\omega^2\tau^2(\eta+1)-j\omega\tau\eta}{1+\omega^2\tau^2(1+\eta)^2}, \qquad \eta = A^{-1}. \tag{6.75}$$

Амплитуда $z_0(t)$, очевидно, комплексна и зависит от ω, что указывает на релаксационный характер частотной зависимости. Множитель $B_0/A = (\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}_0/k_w$ представляет собой величину отклонения границы при $\omega \to 0$, а функция $\Xi(\omega\tau)$ определяет

[1]) Как мы увидим, это ограничение несущественно, поскольку для нас представляют интерес лишь стабилизированные периодические смещения границы.

частотную зависимость $z_0(t)$. Поведение вещественной и мнимой частей $\Xi(\omega\tau)$ показано на фиг. 6.56 для различных значений параметра A, характеризующего относительную величину возвращающей силы для нестабилизированной границы по сравнению с стабилизирующим давлением. При $\omega \to \infty$ вещественная часть амплитуды z_0 стремится к следующему значению: $B_0/(1+A) = [(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)\cdot\mathbf{H}_0]/(k_w + C_1F)$, что соответствует отклонению границы в потенциальной яме, глубина которой увеличилась благодаря стабилизации. Мнимая часть амплитуды z_0 достигает максимума на частоте

$$\omega_m = \frac{1}{\tau}\frac{A}{1+A} = [\tau(1+\eta)]^{-1}, \quad (\mu = A^{-1}, \qquad (6.76)$$

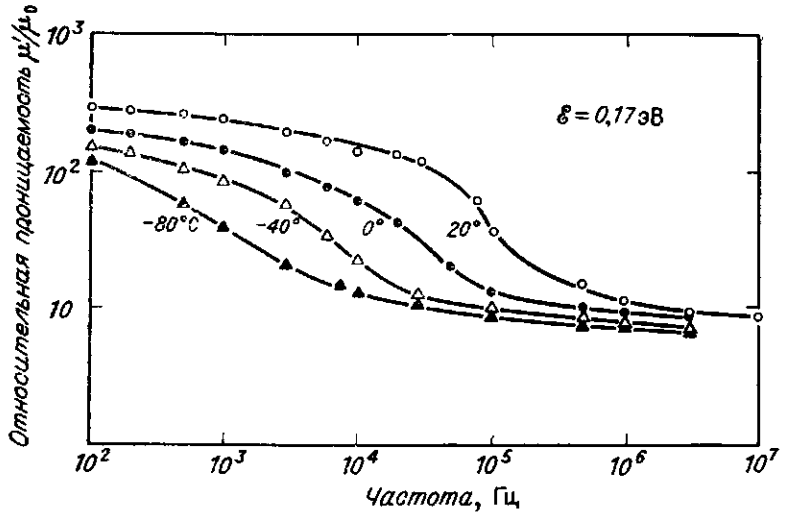
имеющей смысл частоты релаксации, тогда как $\operatorname{tg}\delta$ достигает максимума при частоте

$$\omega\tau = \left[\frac{\mu_0+1}{(1+\eta)(1+\eta+\mu_0)}\right]^{1/2} \approx \left(\frac{1}{1+\eta}\right)^{1/2} \quad (\text{при } \eta \gg \mu_0).$$

Ясно, что $\omega_m\tau \to 0$ при $A \to 0$; последнее соответствует гипотетическому случаю, когда смещение границы определяется исключительно эффектом стабилизации за счет наведенной анизотропии. В противоположность этому при очень слабой стабилизации имеем $A \to \infty$ и $\omega_m\tau \to 1$. Отсюда следует, что частота релаксации в общем случае зависит от параметров границы и от величины стабилизации, поэтому обычное условие $\omega_m\tau \approx 1$ будет выполняться лишь при слабой стабилизации. Если аппроксимировать поведение всей совокупности доменных границ в материале с помощью одной «средней» границы, то частотная зависимость комплексной восприимчивости будет совпадать с зависимостью $\Xi(\omega\tau)$. Следует отметить, что вклад в ширину максимума χ'' дает не только дисперсия самих постоянных времени τ, но и дисперсия возвращающих сил, действующих на отдельные границы [126].

Теоретические кривые, приведенные на фиг. 6.56, можно сравнить с измеренными частотными зависимостями начальной проницаемости феррита-граната иттрия, слабо легированного кремнием (фиг. 6.57). Присутствие Si приводит к изменению валентности $Fe^{3+} \to Fe^{2+}$ соответствующего количества ионов железа в октаэдрических позициях, вследствие чего возникает релаксация, обусловленная перескоками электронов $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$. Сдвиг кривых при изменении температуры указывает на сильную температурную зависимость времени релаксации τ, что согласуется с поведением, ожидаемым для термически активируемых процессов. При 20 °C имеем $\chi_0/\chi_\infty \approx 30$, а в соответствии с (6.76) $\eta = A^{-1} = 29$. Сравнительно большое значение η указывает на то, что стабилизация за счет магнитного последействия играет более важную роль, чем собственно возвращающая сила, действующая на границу. Такой вывод согласуется с тем фактом, что измерения проводились на монокристаллическом образце в форме рамки. В противоположность этому при измерении на поликристаллических образцах [90] для η получается на порядок меньшее значение, тогда как частота релаксации ω_m испытывает в целом примерно такое же увеличение, как это и должно быть согласно соотношению (6.76) (см. также фиг. 6.72).

Наглядная интерпретация частотных зависимостей, приведенных на фиг. 6.56, напрашивается сама собой. На частотах $\omega \ll \omega_m$



Фиг. 6.57. Частотная зависимость начальной проницаемости легированного кремнием феррита-граната иттрия $Y_3Fe_{5-\delta}Si_\delta O_{12}$, $\delta = 0.068$ при различных температурах. (По Эпштейну и Ванасу, неопубликованная работа.)
Измерения выполнены на рамке из монокристалла.

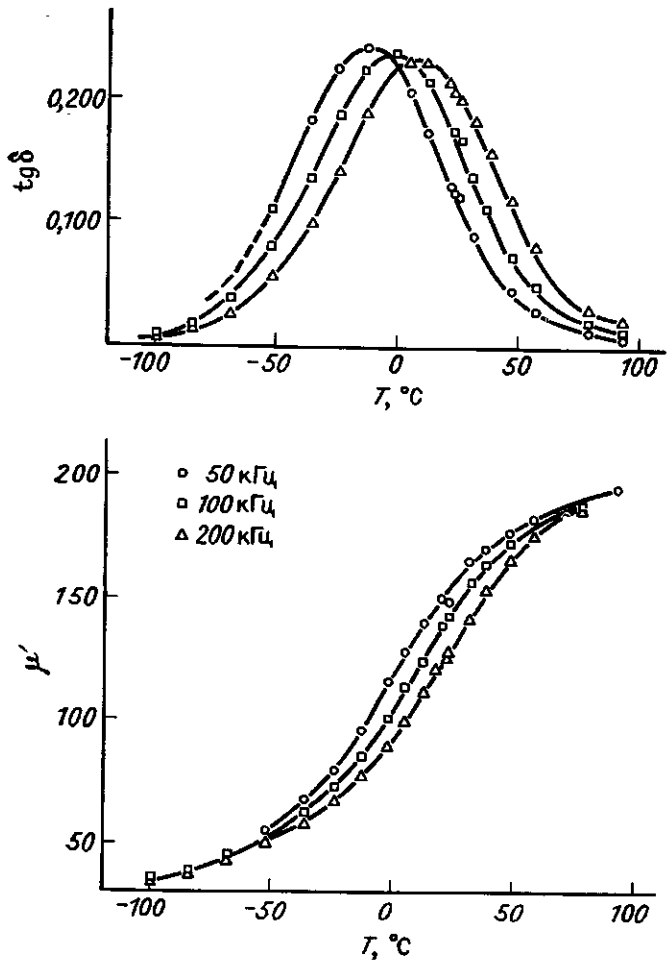
наведенная анизотропия при движении границы успевает следовать за мгновенным состоянием, поэтому граница несет с собой свой «стабилизирующий барьер» и движется свободно, как если бы стабилизации не было совсем. Напротив, при $\omega \gg \omega_m$ наведенная анизотропия не успевает согласоваться с изменениями положения границы, положение стабилизирующего барьера не меняется и граница движется относительно него. При $\omega \approx \omega_m$ возникают релаксационные потери, поскольку скорость согласования приблизительно соответствует скорости движения границы. Неточность, обусловленная тем, что мы не учитываем инерционных свойств границы, не сказывается при низких частотах, на которых обычно производятся наблюдения релаксации границы. Впрочем, всю задачу легко сформулировать таким образом, что инерционные свойства границы также будут учтены. Достаточно

лишь добавить к левой части уравнения (6.73) инерционный член $m_w \ddot{z}_0$. При этом получается интегро-дифференциальное уравнение, которое путем дифференцирования можно свести к обычному дифференциальному уравнению третьего порядка. Таким образом, уравнение движения границы под влиянием магнитного последействия отличается от уравнения (6.41). Следовательно, релаксация, обусловленная магнитным последействием, не носит характера вязкого затухания. Решение уравнения движения третьего порядка показывает, что релаксационная зависимость при частотах релаксации $\omega_m \ll \omega_0 = (k_w/m_w)^{1/2}$, как и следовало ожидать, совпадает с зависимостью, показанной на фиг. 6.56. Если бы это условие не выполнялось, то релаксация, обусловленная магнитным последействием, перекрывалась бы с резонансной зависимостью, связанной со смещениями границ (ср. § 6.2, стр. 309 и далее).

Релаксационные потери обусловливают максимум частотной зависимости мнимой части восприимчивости $\chi''(\omega)$ и тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\delta$ при одновременном уменьшении величины χ'. Вследствие сильной температурной зависимости постоянных времени τ положение максимума также сильно меняется при изменении температуры. В силу сказанного этот максимум можно обнаружить более удобным способом, снимая, подобно тому, как это было сделано при представлении спектра дезаккомодации, например, температурную зависимость $\operatorname{tg}\delta$ при постоянной частоте (фиг. 6.58, см. также фиг. 6.59). В обычно используемой области частот, простирающейся от нескольких сотен герц до нескольких сотен килогерц, найденные максимумы, как правило, отвечают электронным процессам. Это объясняется тем, что по сравнению с ионными электронные процессы характеризуются более низкими значениями энергии активации ($\leqslant$0,7 эВ), а следовательно, и меньшими временами релаксации, которые могут быть измерены в доступной области температур. В качестве примера на фиг. 6.59 показаны температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ для шпинелей $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в широком интервале температур [128] (ср. также [129, 130]). Четко видны три группы максимумов, обозначенные через A, B, C; величина и положение этих групп обнаруживают различную зависимость от химического состава.

Такое поведение, очевидно, связано с различием механизмов, ответственных за максимумы A, B, C (см. § 4.4). Процесс B соответствует упорядочению ионов Fe^{2+}, обусловленному перескоками электронов $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$, и аналогичен явлениям в других шпинелях, содержащих одновременно ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке [1]). В отличие от него два других процесса A и C свя-

[1]) В некоторых случаях для возникновения такой релаксации достаточно весьма незначительной концентрации ионов Fe^{2+}, которая может возникнуть, например, в результате частичного восстановления материала при высокотемпературном обжиге.



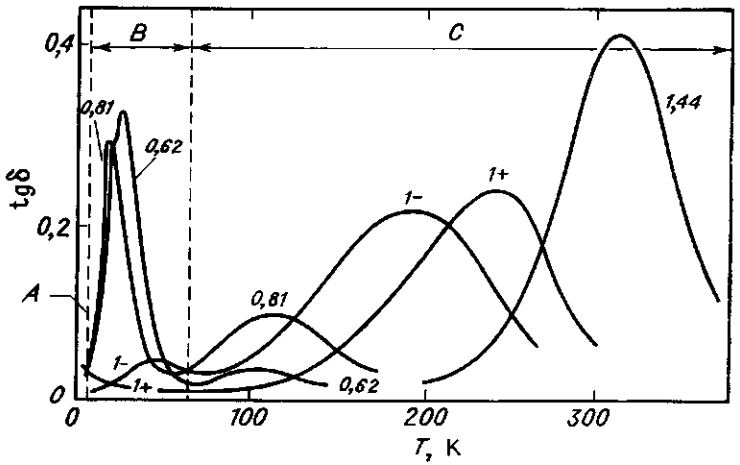
Фиг. 6.58. Температурная зависимость величин μ' и $\operatorname{tg}\delta$ для феррита $Mn_{1,15}Fe_{1,85}O_{4,05}$, указывающая на релаксационный эффект электронного типа со средней энергией активации 0,4 эВ. (По Крупичке и Вилиму [127].)

заны с присутствием ионов марганца, точнее говоря, ионов Mn^{3+}. Они были интерпретированы как термически активированная переориентация искажений Яна — Теллера [128], причем в случае процесса A, вероятно, мы имеем дело с нестабилизированными искажениями (динамический эффект Яна — Теллера), а в случае процесса C — со стабилизированными искажениями, переориентация которых коррелирована с электронным движением. Альтернативное объяснение процесса C основано на предположении об

обмене валентностями между ионами марганца, например, $Mn^{2+} \rightleftarrows Mn^{3+}$ [131, 132]. Процессы релаксации типа C были обнаружены также и в других ферроШпинелях, содержащих марганец, таких, как MnZn- [95, 133], MnMg- [102] и MnCu-шпинели [128].

Как видно из фиг. 6.59, в области богатых железом составов ($x < 1$) сосуществуют оба максимума, B и C.

При переходе к составам, бедных железом ($x > 1$), первый максимум быстро исчезает, тогда как второй сильно возрастает и сдвигается в сторону более высоких температур. Подобное поведение



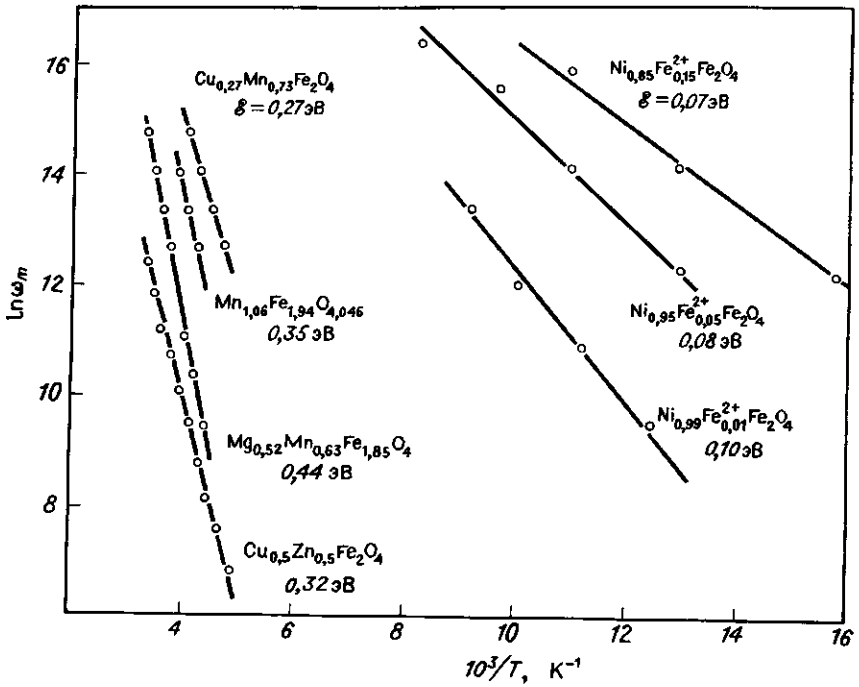
Фиг. 6.59. Температурная зависимость tg δ для шпинели $Mn_xFe_{3-x}O_4$ при различных значениях x, указанных около кривых. (По Крупичке и Завете [128].)

Кривые, отмеченные цифрами 1+ и 1−, относятся к Mn-ферриту ($x = 1$) с избытком и недостатком кислорода.

наблюдалось как в MnZnFe-шпинелях, так и в MnCuFe-шпинелях. В последней из упомянутых систем, подобно тому, как это имеет место в CuMg-ферритах [134], в релаксации могут принимать участие также ионы меди, либо посредством обмена валентностями, либо за счет эффекта Яна—Теллера ионов Cu^{2+}, либо в результате действия обоих этих механизмов одновременно. Обмен валентностями $Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+}$ также приводит к ярко выраженным релаксационным явлениям [74, 111, 135, 136], что можно легко понять, если принять во внимание большой вклад ионов Co^{2+} в анизотропию.

Важной величиной, которую можно получить, измеряя сдвиг максимума tg δ при изменениях частоты, является средняя энергия активации соответствующего процесса. На фиг. 6.60 приведены примеры линейной зависимости $\ln \omega_m$ от $10^3/T$ для различных ферритов, в которых было обнаружено магнитное последействие, обусловленное электронными процессами. По наклону этих пря-

мых можно определить величину энергии активации. В некоторых случаях, однако не всегда, эти энергии активации совпадают со значениями, получаемыми на основании температурной зависимости электропроводности (см. § 7.3). Энергии активации электронных процессов по порядку величины составляют, как правило,



Фиг. 6.60. Зависимость $\ln \omega_m$ от T^{-1} для различных ферроШпинелей; температуры соответствуют положениям максимумов на кривых зависимости tg δ от T при заданной частоте ω_m.

от нескольких сотых до нескольких десятых электронвольта. Особенно низкое значение они имеют при электронных перескоках типа $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ в тех случаях, когда благодаря большой концентрации ионов железа возможен обмен валентностями непосредственно между ионами, являющимися ближайшими соседями, как, например, процесс B в MnFe-шпинелях. Если механизм более сложен, т. е., если обмен валентностями происходит между более далекими ионами, разделенными несколькими другими ионами (как, например, в никелевом феррите с незначительной концентрацией Co^{2+} и Co^{3+}), то энергия активации будет больше на несколько десятых электронвольта [74, 81, 90].

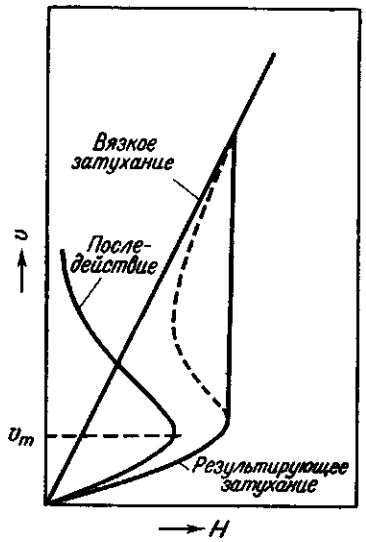
Следует заметить, что энергии активации, получаемые из сдвига максимума $\operatorname{tg}\delta$, обычно превышают значения, определяемые при низких температурах по дезаккомодации начальной восприимчивости [102]. Однако поскольку изменение энергии активации с температурой наблюдалось в некоторых случаях лишь в одном эксперименте (сдвиг максимума $\operatorname{tg}\delta$) [137] и, кроме того, подобные же изменения часто наблюдаются и при исследовании аналогичной зависимости электропроводности (см. § 7.1 и 7.3), можно предположить, что названные различия, вероятно, связаны скорее с изменением механизма диффузии электронов, а не с несколько различающимся смыслом релаксационных постоянных в этих двух процессах [см. также (6.76)] [1]).

В заключение обсуждения магнитного последействия скажем несколько слов о влиянии последействия на движение доменных границ, когда граница смещается на *значительное расстояние*. Как следует из приведенного выше рассмотрения, релаксационные явления, обусловленные стабилизацией посредством процессов диффузии, не имеют характера вязкого затухания. Это обстоятельство в общем случае выражается в неприменимости уравнения движения (6.41) и, в частности, в нелинейной зависимости скорости границы от напряженности поля при равновесном движении границы, когда движущая сила со стороны магнитного поля компенсируется тормозящим действием затухания.

Янак [122], занимавшийся этой проблемой, показал, что в случае 180°-ных границ существует даже некоторое известное критическое поле, превышение которого приводит к нестабильности в том смысле, что магнитное последействие перестает оказывать тормозящее влияние на движение границы. Иначе говоря, в полях, превышающих это критическое значение, торможение обусловливается некоторым другим механизмом. Этот результат схематически представлен на фиг. 6.61. При $H < H_m$ граница движется под влиянием магнитного последействия, и ее скорость возрастает с увеличением напряженности поля H. Однако, как только скорость границы достигнет величины v_m, соответствующей критической напряженности поля H_m, для дальнейшего увеличения скорости требуется поле меньшей величины. Действительно, когда скорость границы достигает величины v_m, на нее перестает действовать стабилизирующее давление. Тогда скорость снова возрастает и движение может стать равновесным лишь под действием какого-либо другого механизма релаксации; для простоты можно принять, что он имеет характер вязкого затухания ($v \sim H$).

[1]) При одном и том же механизме последействия дезаккомодацию можно наблюдать при существенно более низких температурах, чем магнитные потери, обусловленные релаксацией доменных границ. Дезаккомодация обычно позволяет исследовать явления с постоянными времени $\tau \gtrsim 1$ с, в то время как магнитные потери удобнее измерять при более высоких частотах, порядка $10^3 - 10^6$ Гц.

Физически это означает, что магнитное диффузионное последействие является эффективным механизмом торможения лишь при малых скоростях ($v < v_m$). При превышении этой скорости, которая сама является функцией времени релаксации диффузионных процессов, последние уже не успевают следовать за изменениями спиновых состояний во время прохождения границы через заданную область образца. В результате диффузионные процессы становятся неэффективными. Однако этот вывод относится, прежде всего, к 180°-ным границам, для которых стабилизирующее давление P_s, обусловленное последействием, отлично от нуля практически лишь в пределах самой границы. Наоборот, в случае 90°-ных границ величина P_s сохраняет практически постоянное, отличное от нуля значение во всем прилегающем домене (см. фиг. 6.34), поэтому граница не может выйти из области, где на нее действуют стабилизирующие силы. Следует отметить, что скорости границ, с которыми обычно приходится иметь дело в экспериментах по перемагничиванию образцов в форме рамок, часто слишком велики, поэтому наблюдаемое затухание следует связывать не с диффузионным последействием, а с каким-либо другим механизмом релаксации (см. § 6.2, стр. 306 и далее).



Фиг. 6.61. Связь между скоростью v доменной границы и напряженностью поля H при затухании за счет последействия и при вязком затухании. (По Эпштейну и Ванасу, не опубликовано.)

§ 6.4. ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФЕРРИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Благодаря рассмотренным выше свойствам, связанным с процессами намагничивания, ферриты находят многочисленные практические применения. Для примера назовем ферритовые сердечники для высокочастотных катушек индуктивности, трансформаторов, антенн и т. п., которые обычно используются в слабых высокочастотных полях. Далее следует упомянуть ферритовые сердечники для запоминающих устройств, в которых используется прямоугольность петли гистерезиса и которые работают в режиме импульсного перемагничивания. Наконец, следует назвать ферритовые постоянные магниты, где существенна большая величина

коэрцитивной силы некоторых ферритов [1]). Во всех названных случаях, как правило, используются поликристаллические спеченные ферриты, чаще всего с изотропным распределением ориентаций кристаллитов. Важные с точки зрения практического применения параметры (проницаемость, коэрцитивная сила и т. д.), как правило, не являются свойствами самого феррита, а зависят, помимо химического состава, также от различных дефектов и несовершенств кристаллитов и не в последнюю очередь от поликристаллической структуры, т. е. от формы и размеров зерен и пор и т. п. В настоящем параграфе мы обсудим сделанные ранее выводы, касающиеся процессов намагничивания, с точки зрения важных для техники макроскопических параметров, дополним их и кратко упомянем, каким образом можно достичь оптимальных условий.

Стремление добиться оптимальных параметров обыкновенно не удается реализовать для всех параметров одновременно, поскольку часто речь идет о прямо противоположных тенденциях. Тривиальным примером могут служить магнитно-мягкие и магнитно-жесткие материалы, обладающие взаимоисключающими характеристиками. Однако имеются и менее очевидные ограничения; нельзя, например, как мы позже увидим, одновременно удовлетворить требованию большого значения проницаемости и применимости материала на высоких частотах. Тем не менее, если оставить пока в стороне магнитно-жесткие материалы, предназначенные для постоянных магнитов, то можно назвать все же одно общее условие, выполнение которого необходимо для получения хороших свойств подавляющего большинства ферритовых материалов. Этим условием является однородность химического и фазового состава. Его выполнение должно обеспечиваться выбором подходящей технологии. Очень часто эта задача весьма сложна, поскольку некоторые ферриты обладают сильной тенденцией к окислению на воздухе и к выделению чужеродных фаз. Особенно капризны в этом отношении системы, содержащие ионы Mn^{2+} и Fe^{2+}, которые легко меняют свою валентность. Однако мы не будем здесь подробно описывать способы изготовления веществ с требуемым составом и однородностью, поскольку этот круг вопросов относится скорее к химии. В дальнейшем будем лишь априори предполагать, что требование относительно однородности материала выполнено.

Условия, необходимые для получения большой проницаемости

Рассмотрим прежде всего начальную проницаемость, поскольку ферриты обычно используются в области слабых полей. В § 6.1 были указаны три механизма, которые эффективны при намагничивании в слабых полях и поэтому могут давать вклад в начальную проницаемость или восприимчивость: обратимое смещение доменных границ, изгибание границ и вращение вектора намагниченности. Начальная восприимчивость χ_0, соответствующая этим механизмам, описывается формулами (6.21), (6.11), (6.12), (6.16) и (6.17), которые для удобства собраны в табл. 6.4. Как видно из табл. 6.4, первое условие наличия высокой восприимчивости во всех случаях заключается в достаточно большом значении спонтанной намагниченности M_s. Второе условие, которое также является общим для всех механизмов, заключается в возможном более низком значении магнитной анизотропии. Необходимость второго требования особенно очевидна при вращательном механизме [формулы (6.16), (6.17)] и при изгибании границы, если последняя удерживается за счет размагничивающего действия образующихся полюсов [формула (6.12)]. Однако названное условие должно выполняться и в других случаях. При цилиндрическом изгибании границы [формула (6.11)] это следует из соотношения $\sigma_w \sim K^{1/2}$. При параллельном, т. е. без изгибания, смещении границ [формула (6.21)], оно связано с тем, что $\sigma_w \approx 0$ при $K \approx 0$, вследствие чего $d\sigma_w/dx$, $d^2\sigma_w/dx^2$, а потому и $\bar{k}_w$ имеет малую величину [1]). При этом величина K имеет смысл эффективной анизотропии, в которую, помимо собственно кристаллической анизотропии, входит также магнитно-упругая анизотропия, а в случае процессов вращения — также и анизотропия формы [2]).

Таблица 6.4

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ НАЧАЛЬНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ χ_0 ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КУБИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ НАМАГНИЧИВАНИЯ

Механизм намагничивания	Выражение для χ_0	Обозначение в тексте
Обратимые смещения границ	$\approx M_s^2/\bar{k}_w$	(6.21)
Цилиндрическое изгибание границ	$M_s^2D^2/6d\sigma_w$	(6.11)
Эллипсоидальное изгибание границ	$\approx M_s^4D/K^2d$	(6.12)
Вращение вектора намагниченности	$2M_s/3H_A$	(6.17)

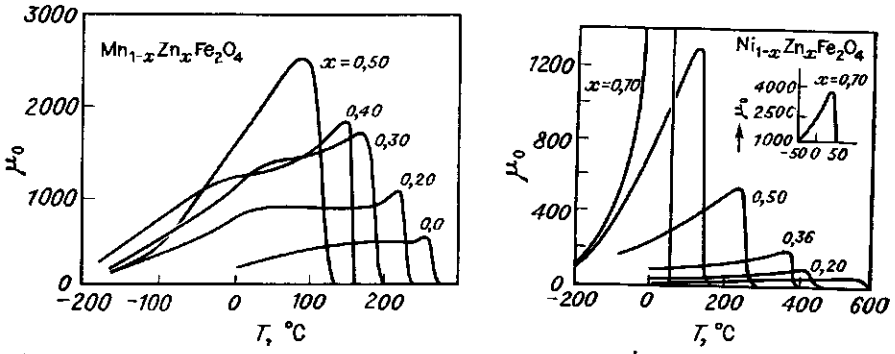
Влияние анизотропии на начальную восприимчивость при смещениях границ можно наглядно представить себе следующим об-

[1]) Некоторые применения, связанные с поведением ферритов в области ферромагнитного резонанса, уже были упомянуты в гл. V (стр. 152 и далее).

[1]) В первом приближении изменения кристаллической энергии при смещении границы можно непосредственно идентифицировать с изменениями энергии границы σ_w.

[2]) Строго говоря, в общем случае эффективная анизотропия, проявляющаяся при смещениях границ, отличается от анизотропии внутри доменов, которая играет решающую роль при процессах вращения [138].

разом. При очень небольшой анизотропии толщина границы δ_w сравнительно велика, поэтому локальные колебания энергии почти полностью усредняются в пределах объема, занимаемого границей. Следовательно, не очень большое смещение границы окажет лишь незначительное влияние на результирующую энергию. Если положить в основу модель включений Керстена [32—34], то полная энергия кристалла будет зависеть от взаимодействия немагнитных включений или пор с распределением намагниченности внутри доменной границы. При небольших размерах включений ($d \ll \delta_w$)



Фиг. 6.62. Температурная зависимость начальной проницаемости различных ферритов. (По Смиту и Вейну [3].)

Максимумы кривых соответствуют температурам, лежащим немного ниже T_c.

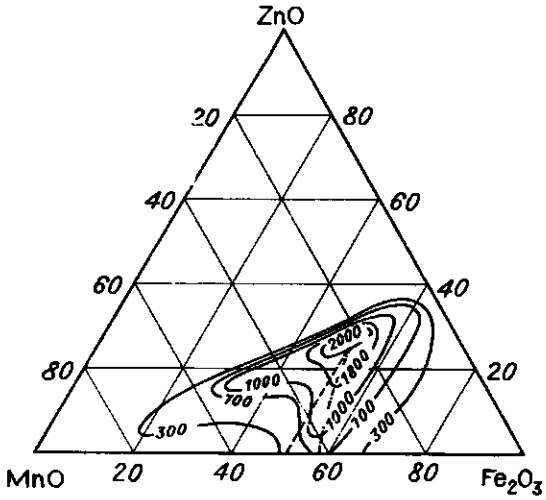
энергия такого взаимодействия, зависящая от расстояния включений от середины границы, при незначительных смещениях последней будет меняться тем медленнее, чем медленнее происходят соответствующие изменения намагниченности, т. е. чем больше δ_w. Более точный расчет подтверждает этот вывод и приводит к следующему соотношению для χ_0 [33]:

$$\chi_0 \approx \text{const} \cdot \frac{M_s^2 \delta_w s^2}{K d^3 l}; \qquad (6.77)$$

здесь s — среднее расстояние между включениями, d — их диаметр и l — среднее расстояние между границами.

Таким образом, независимо от того, в соответствии с каким из перечисленных механизмов происходит намагничивание в слабых полях, для получения высоких значений проницаемости необходимо не только достаточно большое значение намагниченности, но и малое значение констант K_1 и λ_s. Эти единственные условия, которые относятся к основным константам вещества и которые поэтому могут быть в большей или меньшей степени выполнены путем выбора подходящего химического состава. Очень часто при

этом используется температурная зависимость кристаллографической анизотропии, которая очень резко убывает при приближении температуры к точке Кюри. Убывание анизотропии преобладает над одновременным убыванием M_s, вследствие чего большинство ферритов обладает выраженным максимумом начальной проницаемости непосредственно ниже температуры Кюри



Фиг. 6.63. Представление значений μ_0, полученных в ферритовой системе MnZn. (По Оте [171, 172].)

Пунктиром показана линия $\lambda_s = 0$, штрих-пунктиром — линия $K_1 = 0$.

(фиг. 6.62). Путем выбора подходящего химического состава, в частности путем введения определенного количества диамагнитных катионов, например Zn^{2+}, в решетку феррита, можно сдвинуть температуру Кюри чуть выше области рабочих температур и таким образом существенно увеличить проницаемость. В других случаях используется то обстоятельство, что в некоторых системах существует состав или целая область составов, для которых K_1, а иногда также и λ_s, приближенно равны нулю. Примером может служить тройная система $MnFe_2O_4$— $ZnFe_2O_4$— Fe_3O_4 (фиг. 6.63); у нее при комнатной температуре существует линия, вдоль которой выполняется условие $K_1=0$, а также линия $\lambda_s=0$. При условии тщательного изготовления, выбора подходящего состава и применения технологии, позволяющей получать совершенно непористые образцы, в этой системе наблюдались рекордные до сих пор значения начальной проницаемости, достигающие $3 \cdot 10^4$ Гс/Э [140, 141]. Высокие значения начальной проницаемости были получены также в системе никель-цинковых ферритов ($\mu_0 \approx 6000$) при

незначительном избытке железа по сравнению с стехиометрическим составом. Присутствие ограниченного количества Fe_3O_4 и в этом случае компенсирует магнитострикцию и понижает кристаллографическую анизотропию.

Поскольку магнитоупругая энергия пропорциональна произведению $\lambda_s\sigma$, ее неблагоприятное влияние можно уменьшить, сведя к минимуму внутренние механические напряжения. В веществах с кубической структурой это может быть достигнуто с помощью подходящей технологии, в частности, путем медленного охлаждения. Однако в веществах с более низкой симметрией, например в гексагональных соединениях, не удается избежать возникновения напряжений из-за анизотропии коэффициента теплового расширения [3].

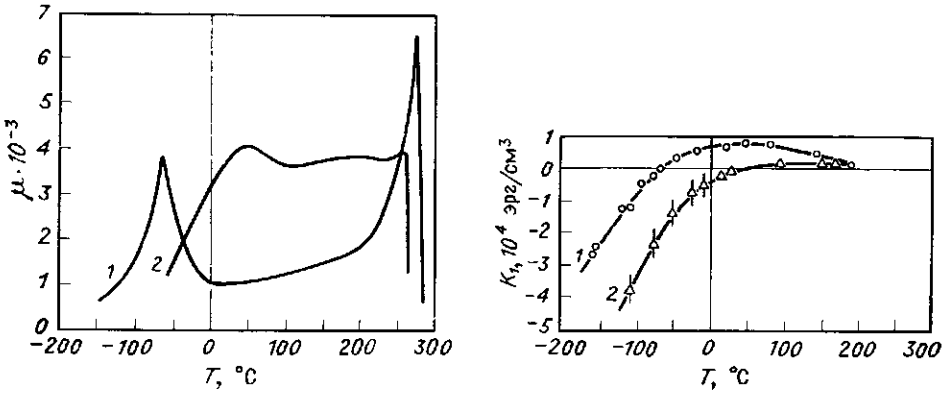
Поскольку ионы Co^{2+} вносят положительный вклад в магнитокристаллическую анизотропию, выполнения условия $K_1 = 0$ обычно легко удается достичь, вводя эти ионы в соответствующие системы (см. § 4.2). Однако если цель заключается в получении высоких значений проницаемости, то такой способ компенсации магнитокристаллической анизотропии невыгоден, поскольку введение ионов Co^{2+} сильно увеличивает магнитострикцию. Следует отметить, что даже при выполнении условия $K_1 = 0$ магнитокристаллическую анизотропию не удается устранить полностью, так как остается еще вклад, связанный с константами более высокого порядка, в частности с K_2, которым не всегда можно полностью пренебречь (см. § 4.1 и 4.2), а также вклад, связанный с наведенной анизотропией.

При заданном составе условие $K_1 = 0$, как правило, может выполняться лишь при некоторой определенной температуре, которой, следовательно, соответствует максимум температурной зависимости проницаемости (фиг 6.64) [1]). Иногда выгодно подобрать состав таким образом, чтобы максимум проницаемости (т. е. точка $K_1 = 0$) отвечал температуре, лежащей несколько ниже рабочей точки. Таким образом можно добиться того, чтобы проницаемость в некоторой области в окрестности рабочей точки практически совершенно не зависела от температуры, что имеет исключительное значение для целого ряда технических применений.

Однако для получения высоких значений начальной проницаемости необходимо, чтобы параметры, характеризующие поликристаллическую структуру материала, также имели оптимальные значения. Форма и размер или расположение кристаллитов, число, форма и размер пор и т. д. — все это факторы, оказывающие существенное влияние на процессы намагничивания, а следовательно, и на значения проницаемости. Такое влияние объясняется

[1]) В этой точке константа K_1, как правило, меняет знак.

тем, что перечисленные параметры определяют исходную доменную структуру при намагничивании в слабых полях и влияют на ее стабильность, в частности на возможность обратимых смещений границ. С одной стороны, это означает, что величина начальной проницаемости определяется такими величинами, как среднее расстояние между доменными границами l, константа жесткости k_w и т. д., которые входят в выражения для χ_0, приведенные



Фиг. 6.64. Температурная зависимость начальной проницаемости μ_0 и константы анизотропии K_1 двух MnZn-ферритов: $Mn_{0,59}Zn_{0,21}Fe_{2,2}O_4$ (*1*) и $Mn_{0,31}Zn_{0,39}Fe_{2,3}O_4$ (*2*). (По Оте [171, 172].)

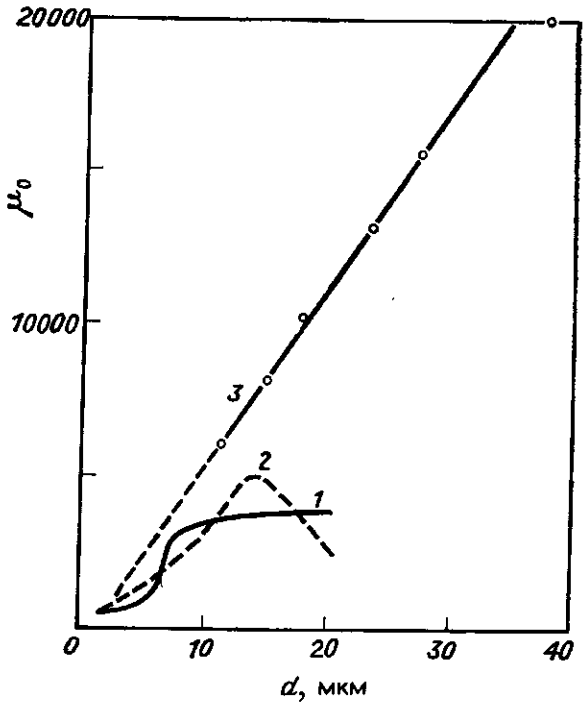
Проницаемость измерялась на кольцевом сердечнике, изготовленном из монокристалла.

в табл. 6.4. С другой стороны, из сказанного следует, что степень участия того или иного механизма в процессе намагничивания в слабых полях сама зависит от поликристаллической структуры [1]).

Особенно детальные исследования влияния поликристаллической структуры на проницаемость ферритов были выполнены Гийо и др. [142—145]. На фиг. 6.65 показаны результаты исследования влияния размера зерен на начальную проницаемость марганец-цинковых и никель-цинковых ферритов. Хотя приведенные данные относятся к определенным составам ферритов, вид кривых характерен также и для других составов тех же систем. Гийо интерпретировал полученную им зависимость следующим образом. Если линейные размеры зерен не превышают 5—6 мкм, намагничивание происходит посредством процессов вращения, тогда как при бо́льших размерах зерен основную роль играют обратимые смеще-

[1]) Легко убедиться, что в общем случае отдельные механизмы, которым соответствуют формулы в табл. 6.4, даже при одинаковых значениях входящих в них параметров приводят к существенно различным значениям восприимчивости.

ния границ, приводящие, как правило, к более высоким значениям проницаемости [1]). Смещения границ могут происходить практически без их деформации лишь в том случае, когда поры, обычно возникающие при спекании материалов, имеются лишь в промежутках между зернами. Однако при увеличении размеров зерен поры часто возникают и внутри зерен. Такие внутренние поры

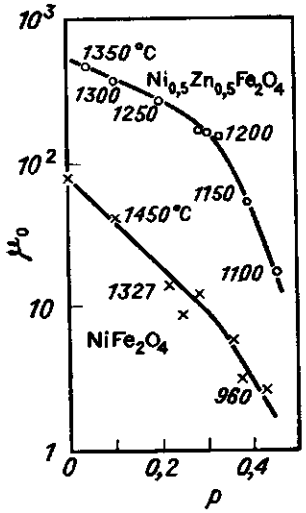


Фиг. 6.65. Влияние размера зерен на начальную проницаемость MnZn-феррита (кривая *1*) и NiZn-феррита (кривая *2*) (по Гийо и др. [144]), а также непористого образца MnZn-феррита (кривая *3*) (по Рессу и др. [141]).

препятствуют свободному движению границ, тогда при намагничивании преобладает механизм изгибания границ. В этом диапазоне размеров зерен (выше 15 мкм) проницаемость снова убывает. Такое убывание проницаемости особенно ярко выражено в NiZn-ферритах; оно, очевидно, связано с трудностью получения достаточно плотных образцов этих материалов. Как показали Ресс

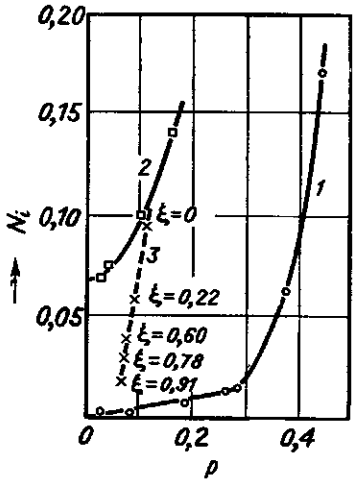
[1]) Предположив статистическое распределение размеров кристаллитов и положив $\mu_0 = 500$ для процессов вращения и $\mu_0 = 4000$ для смещений границ, Гийо в случае MnZn-ферритов получил хорошее согласие с экспериментальной кривой *1* на фиг. 6.64.

и др. [141], в случае непористых образцов MnZn-ферритов, которые можно изготовить с помощью специальной технологии, найденная Гийо зависимость проницаемости от размеров зерен изменяется (кривая *3* на фиг. 6.65). Однако неблагоприятное влияние пор проявляется не только при смещениях границ, но и при процессах вращения. Причиной этого являются внутренние размагничивающие полюсы, возникающие в окрестности пор. Они,



Фиг. 6.66. Зависимость начальной проницаемости μ_0 от относительного объема пор p. (По Смиту и Вейну [3].)

Около некоторых точек указаны температуры спекания.



Фиг. 6.67. Типичная зависимость внутреннего размагничивающего фактора N_i от относительного объема пор p: для образца $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (кривая *1*); для изотропных (неориентированных) образцов Co_2Z (кривая *2*); для ориентированных образцов из Co_2Z с различной степенью ориентации ξ (кривая *3*). (По Смиту и Вейну [3].)

с одной стороны, уменьшают действие внешнего поля таким образом, как если бы в магнитный контур зерна был включен некоторый воздушный промежуток, а с другой стороны, в случае нешарообразных пор могут обусловливать анизотропию формы. Для иллюстрации на фиг. 6.66 показана зависимость начальной проницаемости в Ni- и NiZn-ферритах от относительного объема пор.

Для характеристики внутреннего размагничивания вводится так называемый внутренний размагничивающий фактор N_i. Его значение можно получить, проводя касательную к так называемой идеальной (или безгистерезисной) кривой намагничивания в точке $H = 0$. Чтобы получить точки этой кривой, на постоянное поле H налагают переменное поле, амплитуда которого меняется от большого значения до нуля [1, 146]. Типичная зависи-

мость внутреннего размагничивающего фактора N_i от относительного объема пор представлена на фиг. 6.67. В то время, как у кубических шпинелей зависимость примерно одинакова для различных составов, соединения Co_2Z (гексагональные окислы с плоскостью легкого намагничивания) даже при ограниченной пористости характеризуются гораздо большими значениями фактора N_i. Этот эффект можно объяснить размагничивающим действием тех зерен, плоскость легкого намагничивания которых расположена неблагоприятно по отношению к действующему полю. Вследствие сильно выраженной кристаллографической анизотропии такие зерна в слабом поле остаются ненамагниченными, так что их размагничивающее влияние практически равно аналогичному действию пустот того же размера. Если изготовить текстурованный, т. е. магнитно-анизотропный образец, и направить поле параллельно наибольшему размеру кристаллитов, внутреннее размагничивание исчезает, и значения величины N_i приближаются к значениям, характерным для кубических материалов. Аналитическое выражение для N_i, отражающее зависимость внутреннего размагничивающего фактора от относительного объема пор и от средней проницаемости образца, было получено Брожем и Штернберком [147].

Перечисленные параметры можно оптимизировать путем использования подходящей технологии изготовления материала, в частности путем правильного выбора температурного цикла при окончательном обжиге и охлаждении. В общем случае условия изготовления очень сильно различаются для материалов разного химического состава. Наоборот, с помощью различных присадок, а возможно, путем изменения самого состава, можно повлиять на ход процессов и на рост кристалла как в положительном, так и в отрицательном смысле [148—152]. Ради полноты следует еще отметить, что кроме температуры на проницаемость могут влиять и другие внешние воздействия, например внешние механические растягивающие или сжимающие напряжения, способ размагничивания и т. п.

Частотная зависимость проницаемости и магнитные потери

Вследствие сравнительно высокого электрического сопротивления ферриты применяются главным образом в технике высоких частот. Важной характеристикой материала является при этом частотная зависимость комплексной проницаемости $\mu = \mu' - j\mu''$. Эту зависимость называют иногда также *магнитным спектром* феррита [41, 42, 153] [1]).

[1]) Такое название вполне оправданно, поскольку, как было подробно показано в гл. V, величина $\chi'' = \mu''/4\pi$ в принципе определяет поглощаемую образцом энергию высокочастотного поля. Поэтому зависимость $\chi'' = \chi''(\omega)$ описывает спектр поглощения в обычном смысле. Определение «магнитный» отражает тот факт, что обусловливающие поглощение квантовые переходы возбуждаются магнитной компонентой высокочастотного поля, в отличие от «диэлектрических» спектров, для которых активной является электрическая компонента. С этой точки зрения зависимость $\chi''(\omega)$ при ферромагнитном резонансе представляет собой общий случай магнитного спектра образца в статическом магнитном поле $H \neq 0$, тогда как здесь нас интересует частный случай, когда статическое поле равно нулю.

Как мы видели в § 6.2, гиромагнитный эффект приводит к тому, что все процессы намагничивания протекают с конечной скоростью. Поэтому при любом механизме намагничивания должна существовать определенная критическая частота, выше которой намагниченность уже не способна следовать за изменением поля. Прекращение процессов намагничивания при этой частоте проявляется в уменьшении вещественной части проницаемости, тогда как мнимая часть на этой частоте имеет максимум. В зависимости от обстоятельств критическая частота может иметь смысл резонансной или релаксационной частоты, что можно определить по виду частотной зависимости величины μ' [1]). При этом в принципе как резонанс, так и релаксация могут быть связаны с каждым из двух элементарных механизмов, а именно с вращением и смещением границ. О том, какой из этих двух случаев имеет место, можно судить по относительной величине резонансной и релаксационной частот, соответствующих данному механизму намагничивания. Резонансные и релаксационные частоты были определены § 6.2 [см. (6.30), (6.32),(6.44) и (6.45)]; для удобства обозрения они воспроизводятся еще раз в табл. 6.5 Приводятся также

Таблица 6.5

ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ РЕЗОНАНСНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЧАСТОТ

γ — гиромагнитное отношение, H_A — эффективное поле анизотропии, M_s — намагниченность насыщения, χ_0 — начальная восприимчивость, α — постоянная затухания при процессах вращения, $H^{эфф}$ — эффективное внутреннее поле, $\bar{k}_w$ — средняя константа жесткости границ, m_w — эффективная масса границы, c — постоянная, зависящая от типа границы, по порядку величины равная 1, l — среднее расстояние между границами, β — коэффициент затухания при смещениях границ.

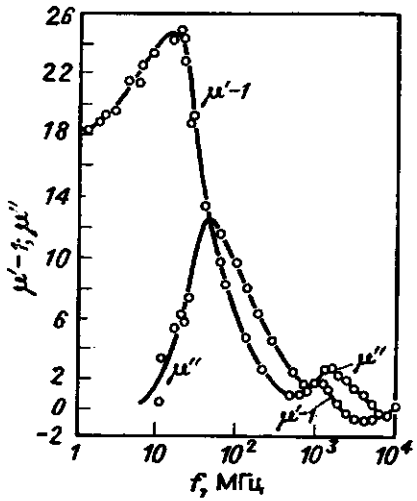
Процесс намагничивания	Резонансная частота ω_0	Релаксационная частота $\omega_{релакс}$
Вращение	$\gamma H_A = {}^2/_3 \gamma M_s/\chi_0$	$\alpha\gamma H^{эфф}$
Смещение границ	$(\bar{k}_w/m_w)^{1/2} = M_s\,(c/l m_w/\chi_0)^{1/2}$	$\bar{k}_w/\beta$

соотношения, полученные с помощью выражений для χ_0 из табл. 6.4, поскольку они представляют интерес как с точки зрения интерпретации конкретных магнитных спектров, так и с точки зрения практических соображений при выборе феррита, наиболее

[1]) В резонансном случае величина μ' до убывания проходит через характерный максимум в области критической частоты, за которым выше этой частоты следует минимум, тогда как релаксационная зависимость характеризуется монотонным убыванием μ'. Разумеется, могут встречаться также и спектры промежуточного типа.

подходящего для той или иной цели. Из табл. 6.5 видно, в частности, что условие высокой начальной восприимчивости несовместимо с условием высокой критической частоты, которую в большинстве случаев можно одновременно рассматривать как предельную частоту для технической применимости материала. Поэтому, исходя из предполагаемого применения, необходимо всегда искать компромисс между этими двумя условиями.

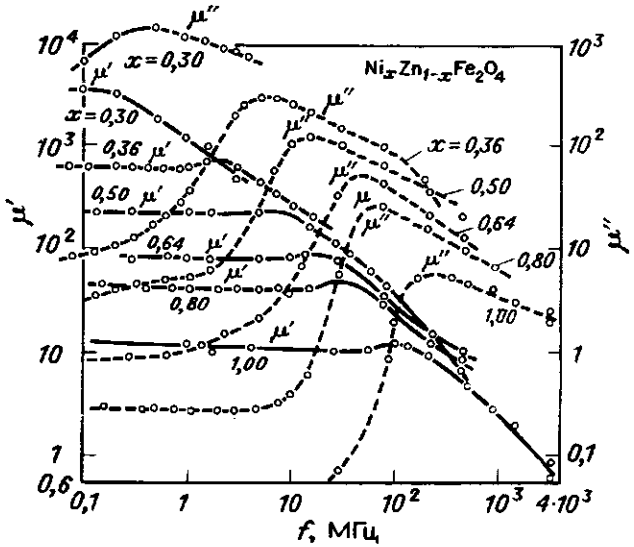
Вид магнитного спектра поликристаллического феррита определяется, с одной стороны, процессами намагничивания, дающими вклад в начальную восприимчивость, с другой стороны — критическими частотами, связанными с этими процессами. Мы видели, что в процессе намагничивания поликристаллических ферритов в слабых полях, вообще говоря, могут одновременно принимать участие вращение и смещение границ (или изгибание границ). В подобном случае спектр должен содержать две области дисперсии проницаемости, которые в зависимости от обстоятельств могут иметь резонансный или релаксационный характер. Такие спектры, действительно, наблюдались у целого ряда ферритов, например у Li-, MgFe-, Ni-феррита и т. д.; в особенности это относится к достаточно плотным спеченным образцам с ограниченной пористостью. Однако в других случаях, в частности в сильно пористых материалах, наблюдается лишь одна область дисперсии. При этом иногда бывает трудно решить, идет ли речь лишь о перекрытии обеих областей или же наличие только одной области дисперсии обусловлено тем, что из-за пористости материала, ограниченности размеров зерен или по каким-либо другим причинам процесс намагничивания происходит только посредством вращения. В качестве примеров обоих типов спектров на фиг. 6.68 и 6.69 приведены частотные зависимости величин μ' и μ'' для одного из MgFe-ферритов (феррамик А) [154] и NiZn-ферритов различного состава (ферроксуб IV) [155]. Ферриты со структурой граната имеют спектры, очень похожие на спектры ферритов со структурой шпинели [156]. В гексагональных ферритах, если направление легкого намагничивания параллельно оси c ($K_1' > 0$), спектр



Фиг. 6.68. Магнитный спектр материала феррамик А. (По Радо и др. [154]).

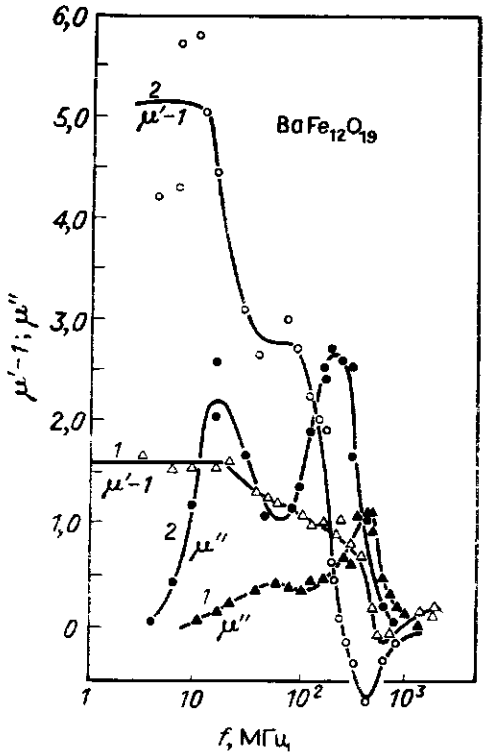
имеет более сложный вид, поскольку в нем, помимо естественного ферромагнитного резонанса в области нескольких десятков гигагерц, обычно обнаруживаются еще две другие частично перекрывающиеся области дисперсии на более низких частотах (фиг. 6.70). Напротив, в гексагональных ферритах с плоскостью легкого намагничивания спектр прост и состоит обычно лишь из одной области дисперсии (фиг. 6.71).

Наблюдаемые области дисперсии не всегда легко связать с определенными механизмами намагничивания, и очень часто приведенных в табл. 6.5 формул оказывается недостаточно для однозначного



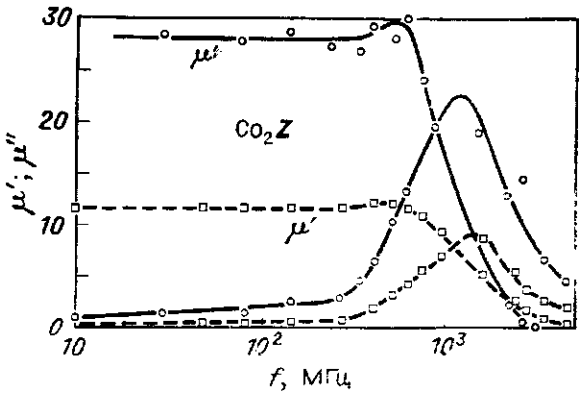
Фиг. 6.69. Магнитные спектры NiZn-ферритов (ферроксуб IV). (По Смиту и Вейну [3].)

решения. Это связано, с одной стороны, с отсутствием точных сведений о некоторых входящих в формулы величинах, зависящих от поликристаллической структуры, с другой стороны — с трудностью определения относительного вклада вращения и смещений границ в результирующую начальную восприимчивость. По этим причинам для интерпретации спектров привлекаются различные косвенные соображения, основанные, например, на зависимости спектров от температуры, от величины приложенного магнитного поля или на сравнении со спектрами монокристаллических образцов и т. д. [37, 154, 157]. Резюмируя, можно сказать, что при наличии двух разделенных областей дисперсии первая из них, отвечающая более низкой критической частоте, свя-



Фиг. 6.70. Магнитный спектр $BaFe_{12}O_{19}$. (По Смиту и Вейну [3].)

1 — изотропный (неориентированный) образец, *2* — текстурованный образец, гексагональные оси кристаллитов параллельны направлению поля.



Фиг. 6.71. Магнитный спектр материала Co_2Z (ферроксплан). (По Смиту и Вейну [3].)

□ — изотропный (неориентированный) образец, ○ — текстурованный образец.

зана, как правило, со смещениями границ, тогда как вторая, расположенная при более высоких частотах, обусловлена процессами вращения.

Вращательная дисперсия имеет обычно резонансный характер, поскольку для большинства ферритов постоянная затухания $\alpha \ll 1$, что в соответствии с формулами (6.30) и (6.32) эквивалентно условию $\omega_{релакс} \ll \omega_0$, необходимому для возникновения резонанса. Резонансные частоты, вычисленные по формуле (6.30) с помощью известных значений константы анизотропии K_1 и намагниченности насыщения M_s, обычно несколько ниже соответствующих экспериментальных значений, найденных по спектрам (табл. 6.6).

Таблица 6.6

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ ω_0 ВРАЩЕНИЯ СПИНОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТАХ $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ [158] И $Mg_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ [159]

Состав	Температура, °C	K_1, 10^4 эрг/см³	M_s, Гс	H_A, Э	$(\omega_0/2\pi)_{теор}$, МГц	$(\omega_0/2\pi)_{эксп}$, МГц
$Mg_{0,97}Fe_{2,03}O_4$	26	—3,1	183	225	640	1100
$Mg_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	26	—3,3	131	335	940	1400
$Mg_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	—196	—11,3	183	820	2300	3900
$Mg_{0,81}Fe_{2,19}O_4$	26	—4,3	123	470	1300	1700
$Mg_{0,81}Fe_{2,19}O_4$	—196	—11,7	151	1030	2900	4000
$MgFe_2O_4$	20	—2,4	85	380	1050	2040
$Mg_{0,5}Ni_{0,5}Fe_2O_4$	20	—3,8	120	420	1180	2260
$NiFe_2O_4$	20	—4,6	220	280	780	2500

Эти отклонения можно объяснить влиянием доменной структуры на резонансную частоту (см. стр. 303) [1]). Дисперсия, связанная со смещениями границ, может в зависимости от обстоятельств иметь резонансный или релаксационный характер, однако чаще всего приходится иметь дело с зависимостью переходного типа. Это показывает, что обе частоты, $\omega_{вр}$ и ω_c, лишь незначительно отличаются друг от друга. Количественное сравнение теории с экспериментом сталкивается с трудностями при определении среднего расстояния между доменными границами. Предполагая, что в MgFe-феррите, спектр которого приведен на фиг. 6.68, это расстояние составляет приблизительно 10^{-3} см, и что, кроме того, $\chi_0 \approx 1{,}5$, $M_s = 131$ Гс, $m_w \approx 10^{-10}$ г см², получаем

$$\frac{\omega_{вр}}{2\pi} = \frac{M_s}{2\pi\,(\chi_0 m_w l)^{1/2}} \approx 55 \text{ МГц};$$

последняя величина находится в удовлетворительном согласии со значением 45 МГц, определяемым из спектра на фиг. 6.68. Необходимо, однако, подчеркнуть, что выбор $l \approx 10^{-3}$ см, даже если он опирается на экспериментально определенные размеры зерен [154], все же достаточно произволен, поэтому приведенную выше оценку нельзя считать строгой.

[1]) С этим, очевидно, связаны также и обычно значительная ширина резонансной кривой и форма максимума. Другой причиной отклонений может быть влияние анизотропии формы пор или магнитоупругой энергии на эффективную анизотропию.

В тех случаях, когда в магнитном спектре наблюдается только одна область дисперсии, это часто бывает обусловлено близостью, а возможно, и равенством двух резонансных частот ω_0 и ω_{0w}. Тогда путем изменения температуры можно разделить оба явления. Иногда резонанс, связанный со смещениями границ, может не возникать просто потому, что и в статическом случае намагничивание осуществляется лишь в результате вращения вектора намагниченности. Такая ситуация возможна, когда кристаллиты, из которых состоит поликристаллический образец, очень малы, или когда движение границ блокируется порами в материале.

При анализе спектров гексагональных ферритов с $K_1' > 0$ (см. фиг. 6.70) получается хорошее согласие, если резонанс в области 50 ГГц (не показанной на фиг. 6.70) приписать вращению, тогда как две другие области дисперсии, расположенные при 10 и 10^2 — 10^3 МГц, связать со смещениями границ. Бóльшая из двух последних частот хорошо согласуется с оценкой резонансной частоты, обусловленной смещением границ, однако происхождение области дисперсии, отвечающей более низкой частоте, остается до сих пор невыясненным.

Одно из преимуществ гексагональных ферритов с плоскостью легкого намагничивания ($K_1' < 0$) (торговое название — ферроксплан) заключается, в частности, в том, что в них можно получить особенно благоприятную частотную характеристику проницаемости. Именно, если добиться того, чтобы намагничивание происходило исключительно за счет процессов вращения, то спектр будет содержать только одну область дисперсии, соответствующую резонансу с частотой, определяемой выражением (6.33). Комбинируя последнее с формулой (6.16), находим

$$\omega_0\chi_0 = \frac{1}{3}\gamma M_s\left[\left(\frac{H_A^z}{H_A^y}\right)^{1/2} + \left(\frac{H_A^y}{H_A^z}\right)^{1/2}\right] \approx \frac{1}{3}\gamma M_s\left(\frac{H_A^z}{H_A^y}\right)^{1/2}, \qquad (6.78)$$

поскольку H_A^z — поле анизотропии, характеризующее анизотропию по отношению к гексагональной оси, существенно превышает поле H_A^y, характеризующее анизотропию в плоскости легкого намагничивания. Сравнение с аналогичным соотношением для кубических и магнитно-одноосных кристаллов

$$\omega_0\chi_0 = \frac{2}{3}\gamma M_s \qquad (6.79)$$

показывает, что при равных значениях величин M_s и χ_0 в веществах с плоскостью легкого намагничивания могут быть получены более высокие критические частоты при условии, что $H_A^z/H_A^y > 4$. В действительности же это отношение по порядку величины составляет 10^2, так что можно ожидать приблизительно пятикратного выигрыша. Эксперимент подтверждает такой вывод, как это видно из сравнения фиг. 6.71 и 6.69.

Частотные характеристики рассматриваемых веществ можно еще больше улучшить, если с помощью подходящей технологической обработки в магнитном поле осуществить ориентацию зерен. При этом в отличие от обычных поликристаллических материалов, которые внешне ведут себя как магнитно-изотропные, мы будем иметь анизотропный материал, в котором зерна упорядочены таким образом, что их базисные плоскости расположены параллельно друг другу. Если теперь приложить поле в направлении, параллельном базисным плоскостям, то проницаемость будет сравнительно большой, поскольку магнитные моменты вращаются относительно поля H_A^y исключительно в плоскости легкого намагничивания. При этом резонансная частота остается практически неизменной. На фиг. 6.71 приведены для сравнения спектры анизотропного и изотропного образцов. Хотя анизотропный материал обладает значительно большей проницаемостью, тем не менее ориентация кристаллитов в исследованном образце, очевидно, является неполной, поскольку отношение H_A^z/H_A^y составляет около 100.

Механизмы, рассмотренные до сих пор в связи с обсуждением дисперсии проницаемости, характерны для всех ферритов и ферро- или ферримагнитных материалов, удельное электрическое сопротивление которых достаточно велико, чтобы воспрепятствовать возникновению скин-эффекта и затухания процессов намагничивания за счет вихревых токов. Однако в некоторых случаях дисперсия может быть обусловлена и другими причинами. Прежде всего необходимо упомянуть сравнительно часто встречающиеся случаи затухания процессов намагничивания, в особенности смещений границ, вследствие магнитного последействия (см. § 6.3). Поскольку последействие связано с процессами, которые чаще всего имеют характер диффузии и характеризуются определенной энергией активации, соответствующая средняя релаксационная частота ω_m должна сильно зависеть от температуры [1]). Эта зависимость, как правило, может быть описана экспоненциальным законом

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{\mathscr{E}}{kT}\right), \qquad (6.80)$$

в котором $\mathscr{E}$ представляет соответствующую среднюю энергию активации. При комнатной и более низких температурах в магнитном спектре может проявиться практически лишь последействие, связанное с электронными процессами, так как явления, обусловленные диффузией ионов или вакансий, при этих температурах

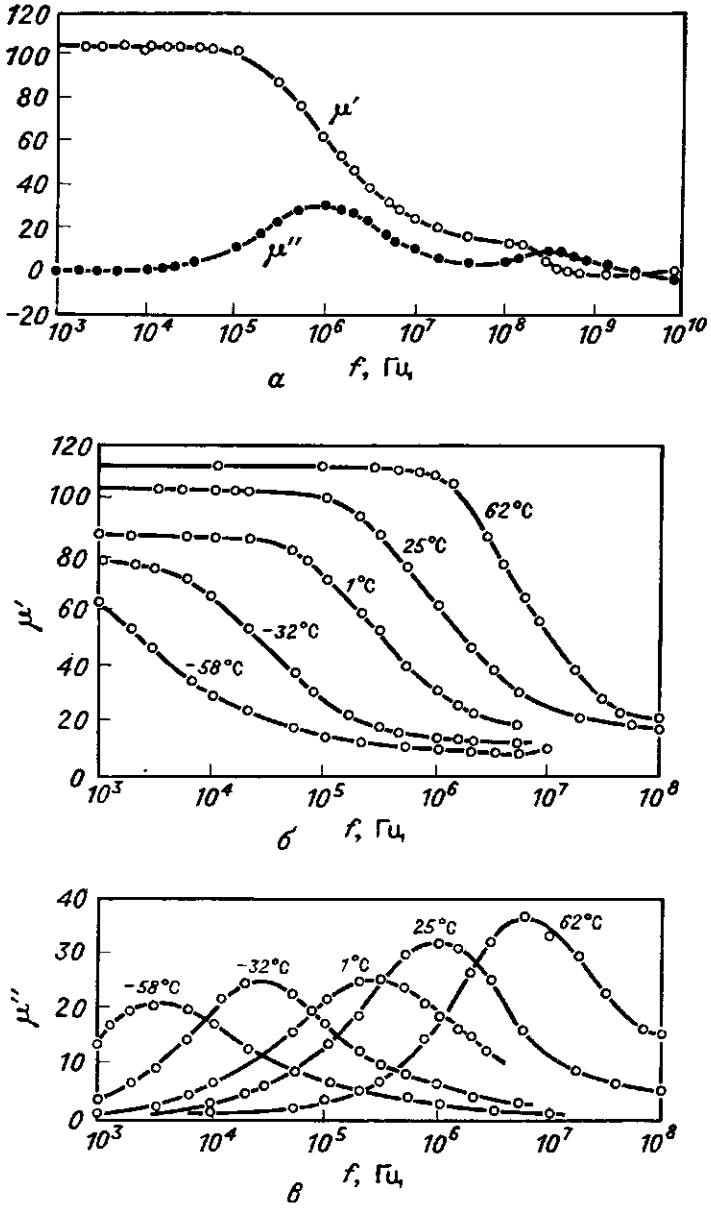
[1]) Мы говорим о средней релаксационной частоте, поскольку в большинстве случаев имеется целый спектр релаксационных частот (см. стр. 345 и далее). Средняя релаксационная частота определяется обычно как частота, при которой тангенс угла потерь $\operatorname{tg}\delta = \mu''/\mu'$ достигает максимального значения.

протекают очень медленно. Очевидно, что магнитное последействие, особенно эффективное при смещениях границ, может повлиять на вид спектра лишь в том случае, когда ω_m меньше критической частоты смещений (резонансной или релаксационной частоты). Если энергия активации $\mathscr{E}$ процессов диффузии мала, как это имеет место, в частности, когда феррит одновременно содержит в достаточной концентрации ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, между которыми легко происходит переход электронов, то частота ω_m при комнатной температуре лежит обычно выше этих частот и дисперсия появляется лишь при низких температурах. При бо́льших значениях энергии активации ($\mathscr{E} \simeq 0{,}3 \div 0{,}5$ эВ), как, например, в ферритах, которые содержат ионы Mn^{3+} или в которых концентрация ионов Fe^{2+} незначительна, магнитное последействие, как правило, проявляется уже при комнатной температуре. Оно приводит к появлению самостоятельного максимума на кривой $\mu''(\omega)$, которому соответствует убывание μ' (фиг. 6.72). Поскольку, однако, ширина полосы постоянных времени велика, некоторое увеличение магнитных потерь в области низких частот наблюдается и в том случае, когда средняя релаксационная частота магнитного последействия ω_m больше критической частоты для затухания смещений границ.

Другим источником дисперсии проницаемости могут служить механические резонансы образца, которые иногда возбуждаются при намагничивании в переменном поле за счет магнитоупругой связи, в особенности в материалах с сильной магнитострикцией. Наличие таких резонансов приводит к появлению в магнитном спектре острого максимума на кривой μ', за которым следует минимум, а также максимума на кривой μ'' [153].

Наконец, в случае образцов больших размеров может возникать так называемый размерный резонанс, при котором длина электромагнитной волны в веществе сравнима с размерами образца [160].

Все перечисленные механизмы, обусловливающие дисперсию проницаемости, являются одновременно источниками магнитных потерь, максимум которых приходится на область соответствующих критических частот. О величине потерь обычно судят по так называемому тангенсу угла потерь $\operatorname{tg}\delta = \mu''/\mu'$, который определяет сдвиг фаз между полем и запаздывающей относительно него намагниченностью. Магнитные потери являются важным критерием при оценке качества материала и возможностей его применения. Потери, связанные с прекращением элементарных процессов намагничивания, а также потери, обусловленные магнитным последействием, представляют собой *собственные потери* материала в слабых полях, в которых все процессы намагничивания можно рассматривать как обратимые. Собирательно их иногда не совсем удачно называют «остаточными потерями».



Фиг. 6.72. Магнитные спектры феррита-граната иттрия. (По Эпштейну и Фракневичу [90].)

а — частотная зависимость величин μ' и μ'' при комнатной температуре, *б* и *в* — то же при других температурах.

Такое название подчеркивает то обстоятельство, что речь идет о потерях, остающихся после того, как выделены два других типа потерь, а именно потери, связанные с гистерезисом и с вихревыми токами [1]).

Вихревые токи являются главным источником высокочастотных потерь в металлических ферромагнитных материалах; однако благодаря низкой электропроводности ферритов в них этими потерями, как правило, можно пренебречь [2]). Потери на гистерезис, связанные с необратимостью процессов намагничивания, проявляются здесь сравнительно мало, поскольку ферриты применяются главным образом в слабых полях. Так как потери на гистерезис пропорциональны площади, охватываемой петлей гистерезиса, проходимой за один магнитный цикл, для уменьшения таких потерь в слабых и средних полях целесообразно применять ферриты с перминварной или изопермной петлей гистерезиса [82] (см. § 6.3). Таким образом, главным источником потерь в поликристаллических ферритах являются остаточные потери, которые были подробно рассмотрены выше.

Ферриты как материалы для постоянных магнитов

Хотя требования, предъявляемые к материалам для постоянных магнитов, и могут отличаться в деталях в зависимости от того, для какой цели предназначаются магниты, требование магнитной жесткости остается основным для всех материалов подобного рода. Под магнитной жесткостью понимается, вообще говоря, свойство, заключающееся в том, что намагниченный однажды материал лишь с трудом можно вернуть в размагниченное состояние, причем для этого необходимы сильные размагничивающие поля. Магнитная жесткость всегда связана с наличием анизотропии того или иного рода. Анизотропия препятствует вращению магнитных моментов в магнитном поле, а следовательно, и перемагничиванию или размагничиванию ферромагнитного тела. Без анизотропии не существовало бы постоянных магнитов. При этом в различных материалах эффективными могут быть различные виды магнитной анизотропии (см. § 4.1), однако, в большинстве случаев речь идет о магнитокристаллической анизотропии и об анизотропии формы.

[1]) Потери на гистерезис пропорциональны первой степени, а потери, обусловленные вихревыми токами, — второй степени частоты; поэтому их легко отличить друг от друга, если остаточные потери в соответствующей области частот можно считать постоянными.

[2]) В тех случаях, когда остаточные потери достигают большой величины, их, согласно Паулюсу и Гийо [145], можно уменьшить путем добавления незначительного количества подходящей присадки, например, кальция. Ионы кальция выделяются на границах зерен и образуют там электрически изолирующий слой, который прерывает вихревые токи и уменьшает таким образом связанные с ними потери.

Магнитно-жесткие материалы иногда классифицируются в соответствии с характером преобладающей в них анизотропии [161].

В ферритах и ферримагнитных окислах вследствие характерного для них низкого значения намагниченности насыщения, как правило, основную роль играет кристаллографическая анизотропия. Последняя достигает особенно больших значений в окислах с некубической кристаллической структурой и в кубических ферритах со структурой шпинели, содержащих ионы Co^{2+} в достаточно большой концентрации [1]). В этом смысле пока лучше всего зарекомендовали себя ферримагнитные окислы типа $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ с гексагональной структурой магнетоплюмбита (ионы Ba^{2+} могут быть частично или полностью замещены ионами Pb^{2+} или Sr^{2+}). Эти окислы используются в настоящее время в качестве материалов для постоянных магнитов, имеющих самый обширный круг применений [2]).

Характеристические параметры магнитно-жестких материалов определяются по статической петле гистерезиса [3]). Этими параметрами являются остаточная индукция B_r, коэрцитивная сила ${}_BH_c$ или ${}_MH_c$ и максимальное значение так называемой магнитной энергии $(BH)_{\text{макс}}$; смысл этой величины ясен из фиг. 6.73. Полезные свойства гексагональных окислов типа $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ определяются сильной одноосной кристаллографической анизотропией, которая, если характеризовать ее константой анизотропии K_1, достигает при комнатной температуре значений, превышающих $3 \cdot 10^6$ эрг см^3. Однако для полного использования такой сильной анизотропии необходимо, чтобы размагничивание вдоль нисходящей ветви петли гистерезиса осуществлялось посредством когерентного вращения, поскольку остальные процессы (образование зародышей и смещение границ или некогерентные вращения) связаны, как правило, с меньшей коэрцитивной силой. Отсюда следует, что кристаллиты, из которых состоит поликристаллический материал, должны представлять собой однодоменные частицы.

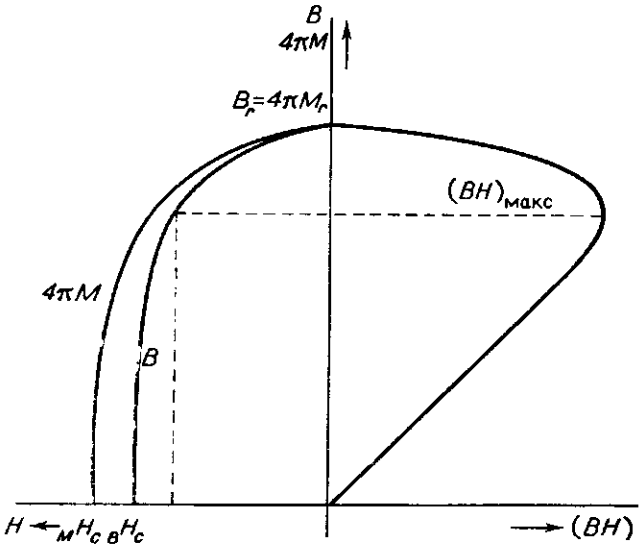
В § 4.1 было приведено выражение (4.29) для критических размеров шарообразной однодоменной частицы. Используя для

[1]) Стоит упомянуть, что первые ферритовые постоянные магниты были изготовлены из кобальтового феррита [162] еще в 1933 г.

[2]) Эти материалы были выпущены в продажу в 1952 г. фирмой «Филипс» под названием «феррокседюры».

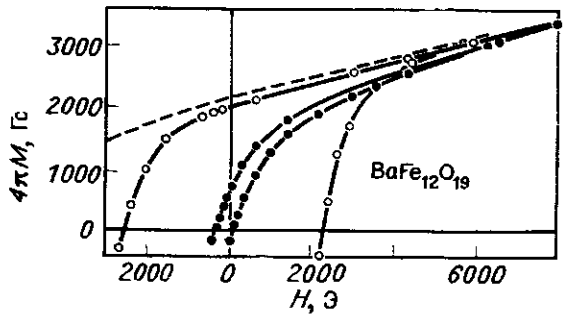
[3]) При рассмотрении петель гистерезиса необходимо помнить о различии между зависимостью магнитной индукции B от поля H и похожей зависимостью намагниченности M (или $4\pi M$) от поля H. Параметры, которые можно определить по этим двум типам петель, в общем случае различны. В технике чаще используются параметры петель типа $B - H$. С физической точки зрения параметры, относящиеся к намагниченности, более просты. Во избежание путаницы мы будем обозначать коэрцитивную силу, измеренную на кривых $B - H$ или $M - H$, соответственно через ${}_BH_c$ и ${}_MH_c$.

$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ при комнатной температуре значения $K_1' = 3{,}3 \cdot 10^6$ эрг/см^3, $4\pi M_s = 4780$ Гс, $T_c = 723$ К и полагая $a \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см, найдем сначала по формуле (4.28) $\sigma_w \approx 5$ эрг/см^2.



Фиг. 6.73. К определению величин $_BH_c$, $_MH_c$, M_r и $(BH)_{макс}$.

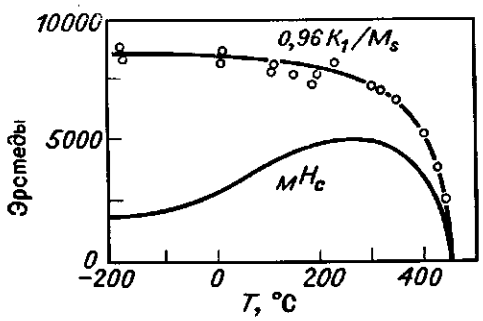
Подставляя это значение в формулу (4.29), получаем $d_{крит} = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ см. Поэтому при комнатной температуре можно ожидать, что частицы будут обнаруживать однодоменное поведение,



Фиг. 6.74. Влияние температуры обжига (или размера зерен) на форму петли гистерезиса в $BaFe_{12}O_{19}$. (По Ратенау и др. [163].)

если размеры зерен меньше 1 мкм. Фиг. 6.74 наглядно показывает различие в форме петли гистерезиса для двух образцов $BaO \times 6Fe_2O_3$, обжиг которых производился при двух различных температурах: 1350° С (светлые кружки) и 1400° С (черные кружки). Средний размер зерен в этих образцах составлял 1 и 10 мкм. Пунктирная кривая соответствует теоретическому изменению намагниченности при размагничивании, обусловленном чистыми процессами вращения.

При наличии одних только процессов вращения поликристаллический материал, состоящий из статистически ориентированных кристаллитов, должен в соответствии с (6.27) обладать коэрцитивной силой $_MH_c = 0{,}96K_1'/M_s$, что применительно к бариевому



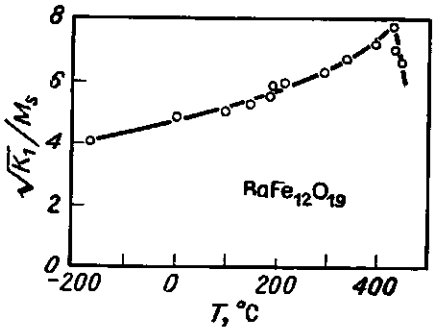
Фиг. 6.75. Температурная зависимость величин $_MH_c$ и K_1'/M_s для мелкозернистого $BaFe_{12}O_{19}$. (По Кокхарду [164].)

ферриту $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ при комнатной температуре дает величину порядка 8000 Э. Экспериментально достигаемые значения $_MH_c$, как правило, ниже. Это говорит о том, что при наложении отрицательного (размагничивающего) поля не удается полностью избежать образования известного числа доменных границ [1]). Одной из причин этого являются магнитные взаимодействия между зернами, которые неизбежно существуют, если только пористость материала не превышает сколько-нибудь разумного значения. Кроме того, невозможно полностью исключить рост зерен во время процесса спекания. Наличие доменных границ в мелкозернистом $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ можно установить по температурной зависимости величины $_MH_c$ (фиг. 6.75). В интервале между 200 и 300° С имеется выраженный максимум величины $_MH_c$, которая убывает по мере понижения температуры. Это противоречит соотношению (6.27), согласно которому при наличии только процессов вращения величина $_MH_c$ при понижении температуры должна возрастать пропорционально K_1'/M_s.

Ратенау объяснил указанное противоречие температурной зависимостью критического размера частиц. Как следует из (4.26)

[1]) Даже если в отсутствие внешнего магнитного поля частица обнаруживает однодоменные свойства, при наложении магнитного поля в ней могут образоваться доменные границы. По этому поводу см. [163].

и (4.29), критический размер $d_{крит}$ пропорционален величине $\sqrt{K_1}/M_s$, температурная зависимость которой показана на фиг. 6.76. Поэтому при низких температурах критический размер меньше, чем при высоких температурах, вследствие чего число границ при низкой температуре возрастает, а коэрцитивная сила соответственно падает. Максимум на кривой $_MH_c - T$ может тогда быть обусловлен противоположным влиянием температурной зависимости критического размера $d_{крит}$ и возвращающей силы, действующей на доменные границы.



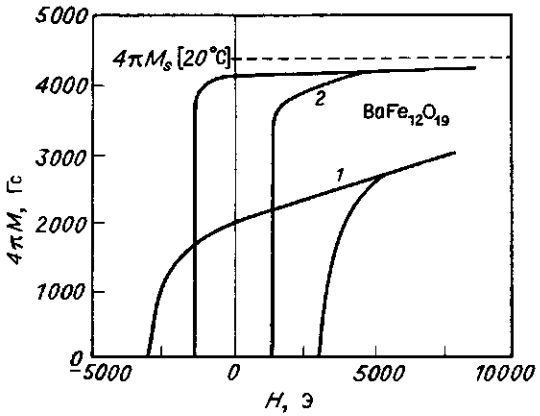
Фиг. 6.76. Температурная зависимость величины $(K_1)^{1/2}/M_s$ для феррита $BaFe_{12}O_{19}$. (По Ратенау и др. [163].)

Уменьшение коэрцитивной силы и образование доменных границ в процессе охлаждения могут иногда привести к нежелательным практическим последствиям. Возникшие доменные границы, даже если они утрачивают стабильность после повторного нагревания, остаются, тем не менее, в материале в виде метастабильных образований, уменьшающих его коэрцитивную силу; при неудачном выборе рабочей точки они могут привести к частичному или полному размагничиванию магнита. Это явление называют иногда температурной нестабильностью магнитов.

Улучшение параметров магнитно-жестких ферритовых материалов достигается посредством ориентации кристаллитов. С этой целью порошок, состоящий из маленьких кристалликов $BaO \times 6Fe_2O_3$, перед окончательным обжигом спрессовывается в магнитном поле. Отдельные кристаллики, имеющие обычно форму пластинок, ориентируются в магнитном поле таким образом, что их гексагональные оси, являющиеся направлениями легкого намагничивания, располагаются параллельно друг другу. Такая ориентация при последующем спекании не только не нарушается, а, напротив, становится даже более совершенной, в результате чего конечный материал обладает ярко выраженной анизотропией и имеет единственное направление легкого намагничивания [1]). Типичная петля гистерезиса ориентированного бариевого феррита приведена на фиг. 6.77; как нетрудно видеть, в результате ориента-

[1]) Как показали Ратенау и др. [163], в процессе роста зерен при спекании число кристаллитов с правильной ориентацией увеличивается за счет кристаллитов с неблагоприятной ориентацией, разумеется, если выполнено условие, что до этого при прессовании в магнитном поле была достигнута достаточная степень ориентации.

ции петля становится более прямоугольной, что выражается в существенном возрастании остаточной намагниченности M_r и магнитной энергии $(BH)_{макс}$. Напротив, коэрцитивная сила в ориентированных материалах, как правило, несколько ниже, что можно объяснить наличием доменных границ, пересекающих большое число зерен. Образование доменных границ облегчается ориентацией кристаллитов, и оно происходит, даже если размеры



Фиг. 6.77. Петля гистерезиса неориентированного (1) и ориентированного (2) феррита $BaFe_{12}O_{19}$. (По Смиту и Вейну [3].)

зерен лежат ниже предельной величины $d_{крит}$. Типичные значения величин M_r, $_MH_c$ $_BH_c$ и $(BH)_{макс}$, получаемые в ориентированных и неориентированных $BaO \cdot 6Fe_2O_3$-ферритах, вместе с данными для других гексагональных окислов приведены в табл. 6.7.

Приблизительно такие же значения, как и в неориентированном $BaO \cdot 6Fe_2O_3$-феррите, были получены также при частичном или

Таблица 6.7

ПАРАМЕТРЫ МАГНИТНО-ЖЕСТКИХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ

	B_r, Гс	$_MH_c$, Э	$_BH_c$, Э	$(BH)_{макс}$, Гс·Э
$BaFe_{12}O_{19}$ ориентированный	4080	1450—2100	1360—1930	$3{,}0—4{,}45 \cdot 10^6$
$BaFe_{12}O_{19}$ изотропный	2000	3000	1650	$0{,}8 \cdot 10^6$
Fe_2W	—	—	—	10^6
$SrFe_{12}O_{19}$ *)	4100	3000	—	$4 \cdot 10^6$

*) Точный состав: $(SrO)_{1-x} \cdot (CaO)_x \cdot 5{,}6\ Fe_2O_3$, $x < 0{,}1$ [164].

полном замещении бария стронцием или свинцом и при замене части ионов кислорода фтором. Сходными свойствами, как это видно из табл. 6.7, обладают также некоторые другие типы гексагональных ферритов, например соединения типа Fe_2W. С целью увеличить коэрцитивную силу или остаточную намагниченность и магнитную энергию ферритов, используемых для изготовления постоянных магнитов, были предприняты также систематические экспериментальные исследования влияния замещения ионов Fe^{3+} другими магнитными и немагнитными ионами. Однако эти опыты увенчались успехом лишь в отношении коэрцитивной силы; были получены значения $_MH_c$, достигающие 10 000 Э, разумеется, за счет значительного уменьшения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности.

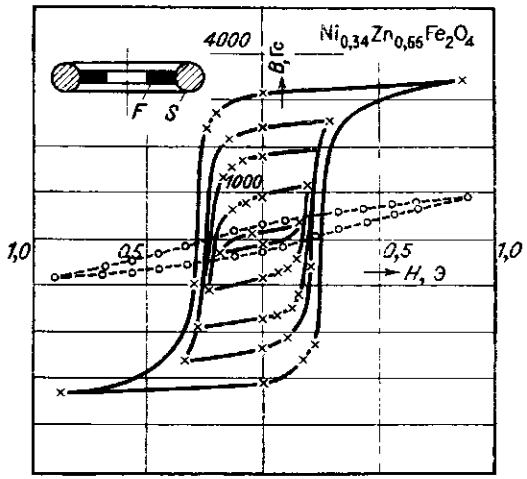
Следует отметить, что коэрцитивную силу стронциевого феррита удалось несколько увеличить по сравнению с бариевым ферритом и благодаря этому одновременно получить бо́льшее значение магнитной энергии [164—166].

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса

В магнитно-мягких ферритовых материалах при некоторых условиях прямоугольную петлю гистерезиса можно получить без ориентации кристаллитов. Два таких способа обработки были уже упомянуты ранее. В одном из них используется наведенная анизотропия, которая, если она достаточно сильна, приводит после замораживания к возникновению единственного направления легкого намагничивания во всем образце; этот способ был детально рассмотрен в § 6.3. Он с успехом применяется прежде всего в тех случаях, когда кристаллографическая анизотропия относительно слаба по сравнению с наведенной анизотропией (NiZnCo-ферриты) [114]. Вторая возможность основана на возникновении преимущественного направления намагничивания при наложении постоянного механического напряжения. Такой способ пригоден для материалов с сильной магнитострикцией, и практически он был применен в NiZn-феррите [3]. При этом петля гистерезиса остается прямоугольной до тех пор, пока действует механическое напряжение.

Направление механического напряжения, которое необходимо приложить, зависит от знака эффективной константы магнитострикции λ_s. Если $\lambda_s < 0$, как это имеет место в NiZn-феррите и многих других ферритах, то необходимо приложить давление в направлении, которое должно стать направлением легкого намагничивания (см. § 4.3). Растягивающее напряжение, напротив, привело бы в таком случае к уменьшению остаточной намагниченности. На основе этого принципа для получения прямоугольной петли гистерезиса в сердечниках из NiZn-феррита применялся следующий способ. На ферритовые сердечники при высокой температуре надевались стеклянные кольца, тепловое расширение которых больше расширения феррита. При

охлаждении стеклянное кольцо создает в ферритовом тороиде тангенциальное давление, которое при достаточно большой величине приводит к возникновению преимущественного направления намагничивания вдоль окружности кольцевого сердечника. Семейство прямоугольных петель гистерезиса, полученных таким способом при различных значениях максимального поля, изображено на фиг. 6.78; их форма разительно отличается от формы петли гистерезиса того же феррита в отсутствие механического напряжения.



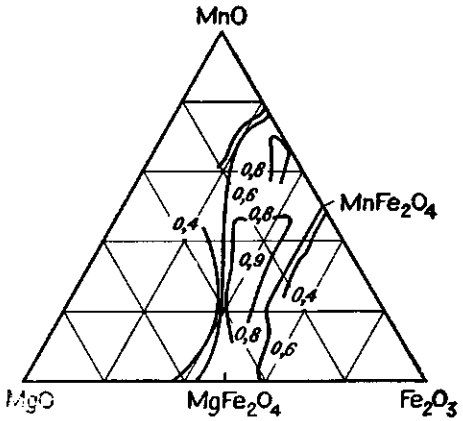
Фиг. 6.78. Петля гистерезиса ферритового сердечника F с $\lambda_s < 0$, испытывающего тангенциальное давление со стороны надетого на него стеклянного кольца S. (По Смиту и Вейну [3].)

Однако наиболее важную группу составляют ферритовые материалы, которые обладают прямоугольной петлей гистерезиса уже в изотропном состоянии, т. е. материалы, в которых не нужно каким-либо образом создавать магнитную или кристаллографическую текстуру. Примером могут служить MnMg-, MnCu- или NiMn-ферриты, которые обладают прямоугольной петлей в пределах довольно ограниченной области составов (фиг. 6.79).

Причины возникновения прямоугольной петли гистерезиса в этих ферритах пока не вполне ясны. Впервые этот вопрос был рассмотрен Гудинафом [31], который пытался найти условие существования положительного поля образования зародышей H_N (см. § 6.1, стр. 290 и далее), т. е. условие, при котором образование зародышей перемагничивания начинается лишь при отрицательных напряженностях поля после перехода через точку, соответствующую остаточной намагниченности, на нисходящей ветви петли гистерезиса. Предполагая, что зародыши образуются на границах зерен, Гудинаф получил следующее условие:

$$LM_s^2(\cos\Theta_1 - \cos\Theta_2)^2 < 60\sigma_{ис}; \qquad (6.81)$$

здесь L — средний диаметр зерен, M_s — спонтанная намагниченность, σ_w — поверхностная плотность энергии доменной границы, Θ_1, Θ_2 — углы, которые векторы намагниченности в соседних кристаллитах составляют с нормалью к поверхности раздела. Поскольку $\sigma_w \sim \sqrt{K}$ (см. стр. 22), результат Гудинафа означает, что прямоугольной петлей должны обладать материалы с большой анизотропией; при этом предпочтительны ограниченные размеры зерен и низкое значение намагниченности. Однако результаты



Фиг. 6.79. Область составов в системе MnMg-ферритов, отвечающая прямоугольной петле гистерезиса. (По Гудинафу [168].)
Указаны величины коэффициента прямоугольности R_s.

Гудинафа не были однозначно подтверждены опытными данными; кроме того, остался невыясненным целый ряд фундаментальных вопросов, в частности вопрос о том, почему в одних системах прямоугольная петля возникает, а в других не возникает.

В противоположность этому Бальтцер [169] высказал предположение, что прямоугольная форма петли связана с исчезновением эффективной анизотропии внутри доменов [1]). Предположим, что мы производим размагничивание вдоль нисходящей ветви петли гистерезиса, исходя из состояния насыщения, в котором весь образец представляет собой один большой домен. Тогда намагниченность во всем образце будет оставаться параллельной направлению поля, поскольку отсутствуют анизотропные силы, которые стремились бы повернуть вектор намагниченности в отдельных кристаллитах в соответствующие направления легкого намагничивания. Следовательно, $M_r \approx M_s$, и обращение намагниченности происходит лишь после того, как поле достигнет некоторого опре-

[1]) Эта анизотропия, вообще говоря, может отличаться от анизотропии, возникающей в доменных границах; точные определения см. в [138].

деленного отрицательного критического значения. Таким образом, петля гистерезиса будет иметь прямоугольную форму.

Такое представление несовместимо с полученным Гудинафом условием (6.81) существования прямоугольной петли. Если анизотропия *внутри домена равна нулю*, т. е. если выполняется условие $K_D = 0$, то $\cos\Theta_1 = \cos\Theta_2$ и условие (6.81) будет выполнено при отличной от нуля эффективной анизотропии K_w, действующей на вектор намагниченности внутри границы [1]). Как показывает подробный анализ, проведенный Бальтцером, в большинстве случаев действительно можно ожидать, что $K_D \neq K_w$. Однако для выполнения условия $K_D = 0$ не всегда необходимо, чтобы магнитокристаллическая анизотропия была равна нулю. Для этого достаточно, чтобы она компенсировалась магнитоупругим взаимодействием, что при благоприятных условиях может произойти, если константы магнитострикции λ_{111}, λ_{100} удовлетворяют определенным соотношениям. Тогда существенно, чтобы отдельные кристаллиты, из которых состоит поликристаллический образец, не могли свободно деформироваться под действием магнитострикции (как вел бы себя изолированный монокристалл). Напротив, необходимо, чтобы они были подвержены механическим напряжениям, обусловленным воздействием со стороны окружающих кристаллитов. Свои выводы Бальтцер подкрепляет анализом результатов магнитострикционных измерений в системах $MgFe_2O_4$ — Mn_3O_4 и $NiFe_2O_4$ — $NiMn_2O_4$.

Другой причиной возникновения прямоугольной петли гистерезиса, согласно Вейну и др. [170], может быть исчезновение магнитострикции в направлении легкого намагничивания, т. е. выполнение условия $\lambda_{111} \approx 0$ при сохранении относительно высоких отрицательных значений K_1. Эту гипотезу подтверждают результаты Ота и Кобаяши [171, 172] и Шичио и Миросавы [173, 174] для системы MnZnFe-шпинелей; подобным же образом объясняется возникновение прямоугольной петли в литиевых ферритах [175]. Для окончательного решения необходимо располагать точной информацией об основных константах (K_1, λ_{100}, λ_{111}) для большого числа систем с прямоугольной петлей гистерезиса. Следует заметить, что в MnZnFe-шпинелях в области составов, отвечающей избытку марганца, наблюдается существенное уменьшение величины λ_{111}. Как раз при таких составах рассматриваемые шпинели содержат ионы Mn^{3+}, которые обнаруживают сильную тенденцию к искажению кристаллической решетки за счет эффекта Яна — Теллера (см. § 2.4). То обстоятельство, что практически все ферритовые соединения с прямоугольной петлей гистерезиса содержат ян-теллеровские ионы (Mn^{3+}, Cu^{2+}), было впервые отмечено Бальтцером [169]. Вичек и Келли [139] подробно исследовали влияние большого числа самых различных ионов на форму петли в «прямоугольных» соединениях MnMgZn-ферритов и установили, что оптимальная прямоугольность достигается в том случае, когда приблизительно 14% октаэдрических позиций занято ионами

[1]) При этом известную роль может играть также магнитостатическая энергия, которая, например, в случае замкнутых кольцеобразных образцов приводит к тому, что преимущественным является направление намагниченности вдоль окружности (периметра).

Mn^{3+} (или Cu^{2+}) [1]). Если это условие выполнено, то замещение остальных ионов практически не оказывает влияния на прямоугольность [2]).

Искажение решетки в окрестности ионов Mn^{3+} и Cu^{2+}, обусловленное, по-видимому, эффектом Яна — Теллера, может изменить локальную симметрию кристалла и таким образом существенно повлиять, по крайней мере локально, на магнитокристаллическую анизотропию [3]), а, возможно, также и на магнитострикцию. Однако действительный механизм может быть гораздо сложнее, чем простое воздействие на макроскопические константы (K_1, λ_{111}). Важную роль в изменении характера процессов намагничивания и в возникновении прямоугольной петли гистерезиса может играть образование областей с повышенной концентрацией деформирующих ионов, которое может оказаться энергетически выгодным в смысле уменьшения полной упругой энергии кристалла. На такую возможность обратил внимание Гудинаф [176], который придерживается мнения, что при возникновении прямоугольной петли гистерезиса наиболее существенно различие намагниченности внутри и вне скопления ионов.

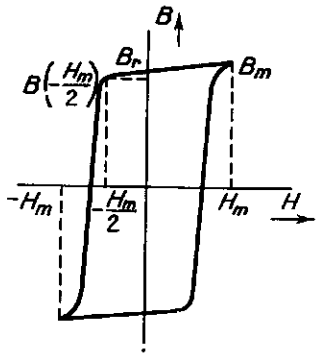
В ряде экспериментальных работ, которые были стимулированы гипотезой Гудинафа, были получены доказательства реального существования подобного рода неоднородностей в шпинелях, содержащих ян-теллеровские ионы [177—180]. В связи с этим большой интерес представляют наблюдения Старцевой и Шура [181], которые занимались исследованием доменной структуры MnMg-феррита с прямоугольной петлей гистерезиса. Они установили, что имеется два различных типа структур, которые стабильны на различных участках магнитного цикла и скачком переходят друг в друга. Доменная структура, возникающая в размагниченном образце, весьма сложна и характеризуется ограниченной подвижностью доменных границ. Подобное поведение может быть обусловлено наличием локальных, изменяющихся от точки к точке напряжений или в более общем случае существованием больших флуктуаций магнитокристаллической и магнитоупругой энергии внутри образца. Тогда в материалах с прямоугольной петлей гистерезиса скачкообразный переход к структуре, стабильной в сильных полях, оказывается непосредственно связанным с быстрыми изменениями намагниченности в полях, близких к коэрцитивной силе.

[1]) Исходный состав в мол.%: 14,3 MgO, 40,8 MnO, 3,7 ZnO, 41,2 Fe_2O_3.

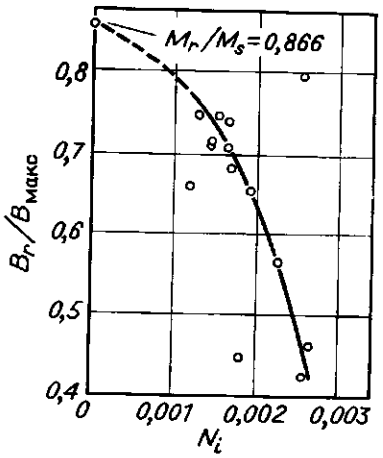
[2]) При концентрации, равной 14%, один ион Mn^{3+} или Cu^{2+} приходится приблизительно на 7 октаэдрических ионов. Как следует из анализа структуры шпинели (см. фиг. 2.3), при таком соотношении в принципе в октаэдрической подрешетке может возникнуть упорядоченное состояние, в котором ближайшими соседями каждого из искажающих ионов являются пассивные, не создающие искажений, ионы.

[3]) См. также § 4.2, стр. 48 и далее и § 4.4, стр. 124 и далее.

Степень «прямоугольности» материала, а тем самым и его качество оцениваются чаще всего по двум критериям: во-первых, по величине так называемой относительной остаточной индукции B_r/B_m, где $B_m = B(H_m)$ — магнитная индукция при максимальной напряженности поля, до которой доводится петля, и, во-вторых, по так называемому коэффициенту прямоугольности R_s,



Фиг. 6.80. К определению прямоугольности петли гистерезиса.



Фиг. 6.81. Влияние внутреннего размагничивания на величину относительной остаточной магнитной индукции в марганцевом феррите. (По Штернберку [182].)

определяемому как максимальное значение выражения $B(-H_m/2)/B(H_m)$. Смысл обоих критериев ясен из фиг. 6.80. Как следует из сказанного выше, степень прямоугольности магнитно-изотропных материалов существенно зависит от их физического состава. На практике чаще всего используются марганец-магниевые ферриты [183, 184], содержащие иногда также в небольшой концентрации цинк, который уменьшает коэрцитивную силу, не ухудшая при этом заметным образом прямоугольности. Помимо этих ферритов, хорошая прямоугольность была также получена в системах MnCu- [85], MnNi- [185], MgCu- [83, 84], NiCu- [186], CdMnMg- [187], LiMn-ферритов [175] и других [1]).

Помимо химического состава, важную роль играют также «макроструктура» материала, степень спеченности, совершенство и размер кристаллитов и т. п. Важнейшим фактором, уменьшающим прямоугольность петли гистерезиса, является здесь, по-видимому, пористость, вредное влияние которой, связанное с существованием внутренних размагничивающих полей, видно из фиг. 6.81.

[1]) См. также [190*, 192*]. — *Прим. ред.*

Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса используются чаще всего как сердечники в запоминающих устройствах счетных машин, в которых они работают в импульсном режиме. По этой причине определяющее значение для качества материала, помимо собственно прямоугольности петли гистерезиса, имеют также некоторые динамические параметры. Речь здесь идет главным образом об определяемом соотношением (6.46) коэффициенте переключения S_w, который характеризует скорость перемагничивания. Величина этого коэффициента зависит как от самого материала, так и от механизма перемагничивания (см. § 6.2, стр. 315 и далее). Если перемагничивание происходит за счет смещения доменной границы, то в соответствии с (6.46) коэффициент S_w будет пропорционален произведению коэффициента вязкости β на среднее расстояние d, которое должна преодолеть граница. Поскольку

Таблица 6.8

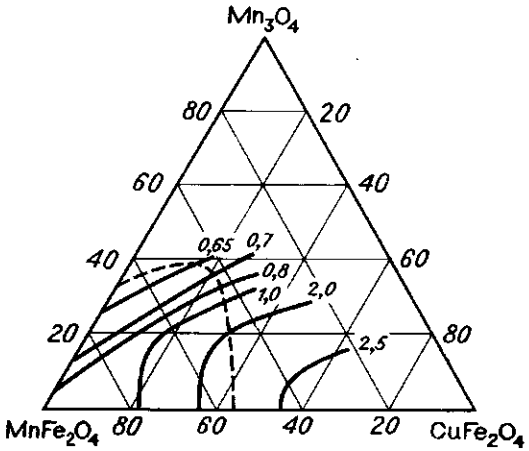
ПАРАМЕТРЫ ТИПИЧНЫХ ФЕРРИТОВ С ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПЕТЛЕЙ ГИСТЕРЕЗИСА

Состав	H_0, Э	S_w, Э·мкс	Литература
$Mg_{0,45}Mn_{0,78}Fe_{1,77}O_4$	0,9	0,8	[3]
$Mg_{0,61}Mn_{0,56}Fe_{1,84}O_4$	1,5	1,3	*)
$Cu_{0,25}Mn_{0,75}Fe_2O_4$	0,85	0,8	[3]
$Cu_{0,47}Mn_{0,53}Fe_2O_4$	0,65	1,1	*)
$MnFe_2O_4$	0,5	1,6	[3]
$Mg_{0,6}Ni_{0,4}Fe_2O_4$	3,6	2,2	[3]
$Li_{0,47}Ni_{0,06}Fe_{2,47}O_4$	2	1	[3]
$(Mg_{0,6}Ni_{0,4})_{0,985}Co_{0,015}Fe_2O_4$ **)	1,4	2,0	[3]
$Cu_{0,1}Fe_{2,9}O_4$ **)	8	105	[3]

*) *B. Zitha, V. Roskovec*, не опубликовано.
**) Прямоугольная петля после отжига в магнитном поле.

желательно получить возможно меньшие значения S_w, необходимо добиться того, чтобы граница не могла испытывать слишком больших смещений (это можно осуществить, например, путем ограничения чрезмерного роста зерен). Оправданность этого требования можно доказать путем сравнения известных изотропных ферритовых сердечников, обладающих прямоугольной петлей гистерезиса, с такими материалами, которые благодаря стабилизации за счет наведенной анизотропии перемагничиваются в результате одного большого скачка Баркгаузена. Как следует из табл. 6.8, в которой приведены типичные значения S_w для ферритов с прямоугольной петлей гистерезиса, «изотропные» ферриты характеризуются, как

правило, значениями $S_w \leqslant 1$ Э·мкс, тогда как соответствующие значения для «анизотропных» ферритов могут достигать 100 Э·мкс. Зависимость коэффициента переключения от химического состава



Фиг. 6.82. Зависимость коэффициента переключения S_w от химического состава в системе MnCu-ферроспинелей. (По Вейну и Брауну [85].)

в системе MnCuFe-ферритов показана на фиг. 6.82. Особенно малые времена перемагничивания были получены в LiMnFe-шпинелях [175].

Литература

1. *Kneller E.*, Ferromagnetismus, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
2. *Kersten M.*, Zs. angew. Phys., 8, 313, 382 (1956).
3. *Smit J., Wijn H. P.*, Ferrites, Philips' Technical Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: *Я. Смит, Х. Вейн*, Ферриты. Физические свойства и практические применения, ИЛ, 1962.)
4. *Kaczér J., Gemperle R.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 157 (1961).
5. *Акулов Н. С.*, Zs. Phys., **67**, 794 (1931); **69**, 78 (1931).
6. *Gans R., Czerlinski E.*, Ann. Phys., **16**, 625 (1933).
7. *Becker R., Döring W.*, Ferromagnetismus, Springer, Berlin, 1939.
8. *Вонсовский С. В., Шур Я. С.*, Ферромагнетизм, ГИТТЛ, М.— Л., 1948.
9. *Bozorth R. M.*, Ferromagnetism, Nostrand, New York, 1951. (Имеется перевод: *Р. Бозорт*, Ферромагнетизм, ИЛ, 1956).
10. *Rayleigh*, Phil. Mag., **23**, 225 (1887).
11. *Becker R.*, Phys. Zs., 33, 905 (1932).
12. *Кондорский Е. И.*, Phys. Zs. Sowjetunion, **11**, 597 (1937); ДАН СССР, **68**, 37 (1949).
13. *Kersten M.*, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Springer, Berlin, 1938, S. 42.
14. *Néel L.*, Cahiers phys., **25**, 1 (1944). (Имеется перевод в сб. «Физика ферромагнитных областей», ИЛ, 1951.)

15. *Néel L.*, Compt. Rend., **223**, 198 (1946); Ann. Univ. Grenoble, **22**, 299 (1946).
16. *Néel L.*, Physica, Haag, **15**, 225 (1949).
17. *Dijkstra L. J.*, *Wert C.*, Phys. Rev., **79**, 979 (1950).
18. *Vicena F.*, Czech. Journ. Phys., **4**, 419 (1954); **5**, 480 (1955).
19. *Barkhausen H.*, Phys. Zs., **20**, 401 (1919).
20. *Bozorth R. M.*, *Dillinger J. F.*, Phys. Rev., **35**, 733 (1930).
21. *Акулов Н. С.*, Zs. Phys., **69**, 822 (1931).
22. *Gans R.*, Ann. Phys., **15**, 28 (1932).
23. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **9**, 184 (1948).
24. *Wohlfarth E. P.*, Proc. Roy. Soc., **A232**, 208 (1955).
25. *Šternberk J.*, Czech. Journ. Phys., **B12**, 471 (1962).
26. *Мирясов Н. З.*, Ферриты, Сборник трудов конференции, Минск, Изд-во АН БССР, Минск, 1960, стр. 199.
27. *Dionne G. F.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 1839 (1969).
28. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **5**, 241 (1944).
29. *Lawton H.*, *Stewart K. H.*, Proc. Roy. Soc., **A193**, 72 (1948).
30. *Brown W. F., Jr.*, Micromagnetics, Interscience Publ., J. Wiley, New York — London, 1963.
31. *Goodenough J. B.*, Phys. Rev., **95**, 917 (1954).
32. *Kersten M.*, Grundlagen einer neuen Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Hirzel, Leipzig, 1943.
33. *Kersten M.*, Phys. Zs., **44**, 63 (1943); Zs. Phys., **124**, 714 (1948).
34. *Kersten M.*, Zs. Phys. Chem., **198**, 89 (1951).
35. *Stewart K. H.*, Proc. Phys. Soc., **A63**, 761 (1950).
36. *Stewart K. H.*, Journ. Phys. Rad., **12**, 325 (1951).
37. *Williams H. J.*, *Goertz M.*, Journ. Appl. Phys., **23**, 316 (1952).
38. *Stoner E. G.*, *Wohlfarth E. P.*, Phil. Trans., **240A**, 599 (1948).
39. *Néel L.*, Compt. Rend., **224**, 1488 (1947).
40. *Wohlfarth E. P.*, Advances in Physics (Phil. Mag. Suppl.), **8**, 87 (1959).
41. *Miles A.*, *Westphal W. B.*, *von Hippel A.*, Rev. Mod. Phys., **29**, 279 (1957).
42. *Гуревич А. Г.*, Ферриты на сверхвысоких частотах, ГИФМЛ, М., 1950.
43. *Polder D.*, *Smit J.*, Rev. Mod. Phys., **25**, 89 (1953).
44. *Galt J. K.*, Phys. Rev., **85**, 664 (1952).
45. *Galt J. K.*, Bell System Tech. Journ., **33**, 1023 (1954).
46. *Dillon J. F., Jr.*, *Earl H. E., Jr.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 202 (1959).
47. *Hagedorn F. B.*, *Gyorgy E. M.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 282 S (1961).
48. *Kittel C.*, *Galt J. K.*, Solid State Physics, Vol. 3, Academic Press, New York — London, 1956, p. 437.
49. *Winter J. M.*, Phys. Rev., **124**, 452 (1961).
50. *Van der Heide H.*, *Bruijning H. G.*, *Wijn H. P. J.*, Philips Tech. Rund., 18, 334 (1956).
51. *Lachowicz H.*, *Markowski J.*, *Turewicz W.*, Archivum elektrotech., **7**, 735 (1959).
52. *Zitka B.*, Czech. Journ. Phys., **A10**, 230 (1960).
53. *Gyorgy E. M.*, *Hagedorn F. B.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 1368 (1959).
54. *Gyorgy E. M.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 110S (1960).
55. *Haynes M. K.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 472 (1958).
56. *Conger R. L.*, *Essig F. C.*, Journ. Appl. Phys., **28**, 855 (1957).
57. *Hagedorn F. B.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 254S (1959).
58. *Gyorgy E. M.*, Journ. Appl. Phys., **28**, 1011 (1957).
59. *Gyorgy E. M.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 1709 (1958).
60. *Gilbert T. L.*, Phys. Rev., **100**, 1243 (1955).
61. *Gilbert T. L.*, *Kelly J. M.*, Proc. Conf. Magnetism Magnetic Materials, Pittsburgh 1955, A.I.E.E. Publ. T-28, 1955, p. 253.
62. *Iida S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 625 (1963).
63. *Kikuchi R.*, Journ. Appl. Phys., **27**, 1352 (1956).
64. *Shevel W. L., Jr.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 47S (1959).

65. *Conger R. L.*, *Essig F. C.*, Phys. Rev., **104**, 915 (1956).
66. *Gyorgy E. M.*, *Hagedorn F. B.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 308S (1959).
67. *Zitka B.*, *Roskovec V.*, Czech. Journ. Phys., **B13**, 858 (1963).
68. *Lilley B. A.*, Phil. Mag., **41**, 792 (1950).
69. *Taniguchi S.*, Sci. Rep. RITU, **A8**, 173 (1956).
70. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **13**, 249 (1952).
71. *Krupička S.*, *Roskovec V.*, Czech. Journ. Phys., **B15**, 99 (1966).
72. *Paulus M.*, Phys. Stat. Sol., **22**, K87 (1967).
73. *Elmen G. W.*, Journ. Franklin Inst., **206**, 317 (1928).
74. *Sixtus K. J.*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications 3/1, Academic Press, London, New York, 1960, p. 91.
75. *Kienlin A.*, Zs. angew. Phys., 9, 520, 631 (1957); **10**, 167, 562 (1958).
76. *Kornetzki M.*, *Brackmann J.*, *Frey J.*, Naturwiss., **42**, 482 (1955); Siemens Zs., **32**, 412 (1958).
77. *Heck C.*, *Vaceari G.*, Zs. angew. Phys., **17**, 92 (1964).
78. *Enz U.*, Physica, **24**, 68 (1958).
79. *Steinbeiss E.*, Phys. Stat. Sol., **3**, K159 (1963).
80. *Brož J.*, *Krupička S.*, *Zitka B.*, Czech. Journ. Phys., 9, 314 (1959).
81. *Michalowsky L.*, Phys. Stat. Sol., **8**, 543 (1965).
82. *Kornetzki M.*, ETZA, **80**, 124 (1959).
83. *Greifer A. P.*, *Croft W. J.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 34S (1959).
84. *Greifer A. P.*, *Croft W. J.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 85 (1960).
85. *Weisz R. S.*, *Brown D. L.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 269S (1960).
86. *Kratochvílová E.*, *Krupička S.*, *Šternberk J.*, *Zitka B.*, Czech. Journ. Phys., **A14**, 293 (1964); Phys. Stat. Sol., 6, 23 (1964).
87. *Pierrot A.*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications 3/1 (Proc. Int. Conf., Brussels 1958), Academic Press, 1960, p. 133.
88. *Kienlin A.*, Zs. angew. Phys., **11**, 118 (1959).
89. *Calhoun B. A.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 293S (1959).
90. *Epstein D. J.*, *Frackiewicz B.*, Journ. Appl. Phys., **30**, Suppl. 295S (1959).
91. *Knowles J. E.*, *Broese van Groenou A.*, Mullard Research Laboratories Report No. 2550 (1965); Phys. Stat. Sol., **14**, 91 (1966).
92. *Néel L.*, Journ. Phys. Rad., **11**, 49 (1950); **12**, 339 (1951).
93. *Richter G.*, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Springer, Berlin, 1938, S. 9.
94. *Richter G.*, Ann. Phys., **29**, 605 (1937).
95. *Giesecke W.*, Zs. angew. Phys., 11, 91 (1959).
96. *Snoek J. L.*, Physica, 5, 663 (1938); **6**, 161, 797 (1939).
97. *Dietzmann G.*, Wiss. Zs. Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1965, S. 821.
98. *Dietzmann G.*, *Michalk C.*, Phys. Stat. Sol., 8, K258 (1965).
99. *Broese van Groenou A.*, *Pearson R. F.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **28**, 1027 (1967).
100. *Becker R.*, Zs. Phys., **33**, 185 (1925).
101. *Jahnke — Emde*, Tafeln höherer Funktionen, Teubner, Stuttgart, 1948. (Имеется перевод: *Е. Янке*, *Ф. Эмде*, *Ф. Леш*, Специальные функции, «Наука», М., 1968.)
102. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., **B10**, 782 (1960).
103. *Köhler O.*, Zs. angew. Phys., **11**, 103 (1959).
104. *Snoek J. L.*, New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier, New York — Amsterdam, 1949. (Имеется перевод: *Снук*, Новые достижения в разработке ферромагнитных материалов, Металлургиздат, М., 1951.)
105. *Snoek J. L.*, Physica, **15**, 244 (1949).
106. *Brissonneau P.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **7**, 22 (1958).
107. *Braginski A.*, Phys. Stat. Sol., **11**, 603 (1965); Arch. Electrotechniki, **13**, 823 (1964); **14**, 419 (1965).
108. *Kratochvílová E.*, Czech. Journ. Phys., **B15**, 718 (1965).

109. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., **B10**, 40 (1960).
110. *Enz U.*, Physica, **24**, 609 (1958).
111. *Marais A.*, *Merceron T.*, Compt. Rend., **248**, 2976 (1959), **249**, 2511 (1959).
112. *Krupička S.*, *Vilím F.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 10 (1961).
113. *Braginski A.*, *Marais A.*, *Merceron T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 300 (1962).
114. *Krupička S.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 304 (1962).
115. *Iida S.*, *Inoue T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1 281 (1962).
116. *Yanase A.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, 1005 (1962).
117. *Maxim Gh.*, Phys. Stat. Sol., **35**, 211 (1969).
118. *Závěta K.*, *Trinkler E. I.*, *Zounová F.*, Phys. Stat. Sol., **14**, K9 (1966).
119. *Marais A.*, *Merceron T.*, Compt. Rend., **261**, 2188 (1965).
120. *Braginski A.*, *Merceron T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, 1611 (1962).
121. *Iida S.*, *Iizuka T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **23**, 185 (1967).
122. *Janak J. F.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 3356 (1963).
123. *Kratochvílová E.*, Czech. Journ. Phys., **B15**, 901, 912 (1965).
124. *Большова К. М.*, *Елкина Т. А.*, Вестн. Моск. ун-та, сер. III, 18, 59 (1963), Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 1407 (1961).
125. *Broese van Groenou A.*, Philips Res. Rep., **22**, 463 (1967).
126. *Roskovec V.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 487 (1968).
127. *Krupička S.*, *Vilím F.*, Czech. Journ. Phys., **7**, 723 (1957).
128. *Krupička S.*, *Závěta K.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 930 (1968).
129. *Yamada N.*, *Iida S.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **24**, 952 (1968).
130. *Iida S.*, *Mizushima K.*, *Yamada N.*, *Iizuka T.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 818 (1968).
131. *Merceron T.*, Ann. Phys., **10**, 121 (1965).
132. *Marais A.*, *Merceron T.*, Phys. Stat. Sol., **24**, 635 (1967).
133. *Okada T.*, *Akashi T.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **20**, 639 (1965).
134. *Marais A.*, *Merceron T.*, Compt. Rend., **261**, 901 (1965).
135. *Iizuka T.*, *Iida S.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **21**, 222 (1966).
136. *Mizushima M.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **18**, 1441 (1963).
137. *Wurlitzer M.*, Phys. Stat. Sol., **2**, 1750 (1962).
138. *Baltzer P. K.*, Phys. Rev., **108**, 580 (1957).
139. *Wiechec W.*, *Kelley C. M.*, Journ. Appl. Phys., 33, 3054 (1962).
140. *Shichijo Y.*, *Asano G.*, *Takama E.*, Journ. Appl. Phys., 35, 1646 (1964).
141. *Röss E.*, *Hanke O.*, *Moser E.*, Zs. angew. Phys., **17**, 504 (1964).
142. *Guillaud Ch.*, *Paulus M.*, Compt. Rend., **242**, 2525 (1956).
143. *Guillaud Ch.*, *Paulus M.*, *Vautier R.*, Compt. Rend., **242**, 2712 (1956).
144. *Guillaud Ch.*, Proc. IEE, **B104**, 5, 165 (1957).
145. *Paulus M.*, *Guillaud Ch.*, Journ. Phys. Soc. Jap., **17**, Suppl. B-1, 632 (1962).
146. *Steinhaus W.*, *Gumlich F.*, Verh. deutsch. phys. Ges., **17**, 369 (1915).
147. *Brož J.*, *Šternberk J.*, Czech. Journ. Phys., **B10**, 670 (1960).
148. *Economos G.*, Journ. Amer. Cer. Soc., 38, 241, 292, 335 (1955).
149. *Fresh D. L.*, Proc. IRE, **44**, 1303 (1956).
150. *Paladino A. E.*, *Jr.*, Journ. Amer. Cer. Soc., 42, 168 (1959).
151. *Johnston W. D.*, The Chemistry of Mixed Valence Materials в кн. Thermoelectricity: Science and Engineering, ed. Heikes R. R., Ure R. W., Interscience, New York — London, 1961, p. 232.
152. *Kriessman C. J.*, *Goldberg N. V.*, Magnetism, Vol. 3, ed. Suhl H., Rado G. T., Academic Press, New York — London, 1963, p. 553.
153. *Фоменко Д. А.*, УФН, 64, 669 (1958).
154. *Rado G. T.*, *Wright R. W.*, *Emerson W. H.*, Phys. Rev., 80, 273 (1950).
155. *Went J. J.*, *Gorter E. W.*, Philips Tech. Rundschau, 13, 221 (1952).
156. *Смоленский Г. А.*, *Ксиан-Жень М.*, *Шер Е. Х.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 1402 (1961).
157. *Wijn H. P. J. et al.*, Rev. Mod. Phys., **25**, 91 (1953).

158. *Rado G. T.*, *Folen J.*, *Emerson W. H.*, Proc. IEE, **104**, 198 (1956).
159. *Шахов В. И.*, *Кондорский Е. И.*, ФТТ, 4, 29 (1962).
160. *Brockman F. G.*, *Dowling P. H.*, *Steneck W. G.*, Phys. Rev., **77**, 85 (1950).
161. *McCaig M.*, Journ. Appl. Phys., 35, 958 (1964).
162. *Kato Y.*, *Takei T.*, Journ. Elec. Eng. (Japan), 53, 408 (1933).
163. *Rathenau G. W.*, *Smit J.*, *Stuijts A. L.*, Zs. Phys., **133**, 250 (1952).
164. *Cochardt A.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1273 (1963).
165. *Cochardt A.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1112 (1966); 38, 1904 (1967).
166. *Shirk B. T.*, *Buessem W. R.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 1294 (1969).
167. *Rabl H.*, Siemens Zs., 36, Nr. 1 (1962).
168. *Goodenough J. B.*, Proc. IEE, **104**, Part B, Suppl., 400 (1957).
169. *Baltzer P. K.*, Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Pittsburgh, 1955, p. 247.
170. *Wijn H. P. J.*, *Gorter E. W.*, *Esweldt C. J.*, *Gelderman P.*, Phillips Tech. Rev., **16**, 49 (1954), Phillips Tech. Rundschau, **16**, 124 (1954).
171. *Ohta K.*, Journ. Phys. Soc. Japan., 18, 684 (1963).
172. *Ohta K.*, *Kobayashi N.*, Jap. Journ. Appl. Phys., 3, 576 (1964).
173. *Shichio Y.*, *Mirosawa M.*, Jap. Patent Sho 36-5219.
174. *Shichio Y.*, Trans. Jap. Inst. Metals, **2**, 204 (1961).
175. *West R. G.*, Journ. Appl. Phys., 34, 1113 (1963).
176. *Goodenough J. B.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 2342 (1965).
177. *Rogers D. B.*, *Germann R. W.*, *Arnott R. J.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 2338 (1965).
178. *Blasse G.*, Phil. Res. Rep., **20**, 528 (1965).
179. *Šimša Z.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 28, 2435 (1967).
180. *Krupička S.*, *Šimša Z.*, *Smetana Z.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 1016 (1968).
181. *Старцева И. Е.*, *Шур Я. С.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **25**, 1949 (1961).
182. *Sternberk J.*, Czech. Journ. Phys., 9, 408 (1959).
183. *Albers-Schoenberg E.*, Journ. Appl. Phys., **25**, 152 (1954).
184. *Hegyi I. J.*, Journ. Appl. Phys., 25, 176 (1954).
185. *Ho Bin Im.*, *Wickham D. G.*, Journ. Appl. Phys., 35, 1442 (1964).
186. *Guillaud C.*, Franz. Patent.
187. *Eichbaum B. R.*, Journ. Appl. Phys., 30, 49S (1959).
188*. *Вонсовский С. В.*, Магнетизм, «Наука», М., 1971.
189*. *Kittel C.*, Rev. Mod. Phys., **21**, 541 (1949). (Имеется перевод в сб. «Физика ферромагнитных областей» под ред. Вонсовского С. В., ИЛ, 1951.)
190*. *Рабкин Л. И.*, Высокочастотные ферромагнетики, Физматгиз, М., 1960.
191*. *Рабкин Л. И.*, *Соскин С. А.*, *Эпштейн Б. Ш.*, Технология ферритов, Госэнергоиздат, М.—Л., 1962.
192*. *Ситидзе Ю.*, *Сато Х.*, Ферриты, «Мир», 1964.
193*. *Телеснин Р. В.*, ЖЭТФ, 19, 970 (1949).
194*. *Телеснин Р. В.*, *Курицына Е. Ф.*, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 352 (1959).
195*. *Телеснин Р. В.*, *Макаров К. Т.*, ФММ, 20, 349 (1965).

Глава VII ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 7.1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В настоящей главе будут рассматриваться свойства ферримагнитных окислов, связанные с взаимодействием их с электрическими полями. В то время как при анализе и описании магнитных свойств мы могли опираться на богатый экспериментальный материал и более или менее законченные результаты обширных теоретических исследований, здесь мы будем вынуждены удовлетвориться несравненно более бедным набором опытных данных и использовать теоретические представления, которые лишь в последнее время стали принимать более точную и определенную форму. Кроме того, более детальное описание потребовало бы применения сравнительно громоздкого вспомогательного аппарата, для развития которого нам пришлось бы далеко выйти за рамки данной книги. Все вышесказанное вынудило нас несколько изменить использованный до сих пор характер изложения материала. Правда, мы и здесь будем стремиться сохранить прежний принцип, а именно рассматривать прежде всего основополагающие закономерности и концепции, позволяющие объяснить свойства исследуемых явлений с единой точки зрения. Однако во всех тех случаях, когда недостаток экспериментальных данных или неясность первопричин наблюдаемых эффектов не позволяют провести более глубокое рассмотрение, мы вынуждены будем ограничиться более или менее описательной формой изложения.

Некоторые основные понятия и экспериментальные факты

Если не принимать во внимание проводимость, обусловленную диффузией заряженных ионов (ионную проводимость), которая в исследуемых нами окислах вследствие ее крайне малой величины практически не играет роли, то единственной причиной электрического тока остается движение электронов. Во вводной главе с помощью анализа основных свойств зонного спектра электронов были объяснены причины большого различия значений проводимости в различных случаях; в металлах она очень велика, тогда как в диэлектриках, напротив, ею можно полностью пренебречь. Рассмотрим теперь полупроводники и диэлектрики, между которыми с точки зрения зонной модели отсутствует принципиальное различие, поскольку они отличаются лишь шириной запрещенной

зоны. Электрический ток возникает вследствие того, что электроны в частично заполненных зонах переходят под действием электрического поля в состояния, характеризующиеся более высокой энергией. В полупроводниках и диэлектриках в образовании электрического тока принимают участие, с одной стороны, электроны, которые за счет теплового возбуждения переходят из валентной зоны или с донорных уровней в состояния, находящиеся вблизи дна зоны проводимости, а с другой стороны, электроны валентной зоны, в которой после перехода электронов на акцепторный уровень или в зону проводимости остается известное количество дырок. Как уже упоминалось (т. 1, стр. 40), участие электронов валентной зоны в электропроводности осуществляется таким образом, как если бы вместо них в валентной зоне перемещалось соответствующее количество дырок с зарядом $+e$. По этой причине говорят о двух типах проводимости, электронной и дырочной, или о проводимости n- и p-типа. В общем случае в проводимости могут принимать участие носители заряда обоих типов, т. е. электроны и дырки. Чтобы определить, какие носители дают преобладающий вклад в проводимость в том или ином рассматриваемом случае, необходимо экспериментально установить знак термо-э. д. с. (эффект Зеебека). Исходя из связи между знаком термо-э. д. с. и типом проводимости, можно распространить понятие электронной (n) и дырочной (p) проводимости также и на те случаи, когда зонная модель не дает хорошего приближенного описания физической реальности. В этом смысле мы и будем далее использовать понятия n- и p-проводимости.

При исследовании электрических явлений важную роль играет понятие о так называемой *подвижности* μ. Она определяется как отношение средней скорости переноса носителей (электронов, дырок) $\langle \mathbf{v} \rangle$ к напряженности электрического поля, так что

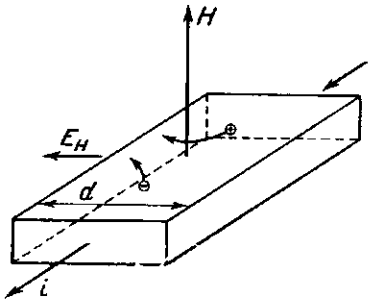
$$\langle \mathbf{v} \rangle = \mu \mathbf{E}. \tag{7.1}$$

Понятие средней скорости $\langle \mathbf{v} \rangle$ для реальных кристаллов можно ввести независимо от зонной модели, если проследить за движением электрона в течение достаточно долгого промежутка времени. Вследствие несовершенства кристалла, а также колебаний решетки электрон в кристалле движется не свободно, как это имело бы место в случае плоской волны, а рассеивается на дефектах решетки. Такое рассеяние можно рассматривать как столкновения электронов (например, с фононами), при которых меняются величина и направление скорости электронов. Если обозначить результирующее изменение координаты электрона после большого числа подобных столкновений через $\Delta \mathbf{r}$, а соответствующее время через t, то имеем

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\Delta \mathbf{r}}{t}, \tag{7.2}$$

В литературе введенную подобным образом среднюю скорость называют «скоростью дрейфа» (drift velocity).

В зонной модели электронные столкновения характеризуются процессами релаксации, в результате которых электроны, возбужденные электрическим полем в состояния с более высокой энергией, возвращаются в свое первоначальное состояние. В тех случаях, когда справедливо представление о локализованных электронах, перескакивающих на небольшие расстояния от одного иона к другому (обмен валентностями), каждый такой прыжок можно рассматривать как столкновение. В обоих случаях определяющие уравнения (7.2) и (7.1) остаются справедливыми.



Фиг. 7.1. Возникновение э. д. с. Холла.

Подвижность электронов и дырок различна, однако, как правило, она не зависит от напряженности электрического поля E, по крайней мере для слабых полей. Тогда для электропроводности можно записать выражение

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \qquad (7.3)$$

где e — заряд электрона, n и p — концентрации носителей зарядов (электронов и дырок), отнесенные к единице объема, μ_n, μ_p — их подвижности. Отсюда следует, что в принципе различие в значениях электропроводности может быть связано, с одной стороны, с различием в концентрациях носителей, а с другой стороны — с различием в их подвижности. Оказывается, подвижность в различных полупроводниковых материалах может различаться весьма существенно. Как правило, она лежит в пределах от 10^{-5} до 10^5 см^2/В·с; однако известны случаи, когда подвижность имеет еще меньшую величину, порядка 10^{-8} см^2/В·с. Как мы увидим ниже (стр. 442 и далее), для применимости зонной модели необходимо, чтобы подвижность по крайней мере одного из типов носителей превышала определенное критическое значение.

Подвижность носителей играет роль не только в электропроводности, но и в *эффекте Холла* (фиг. 7.1). Э. д. с. Холла $E_H = E_y d$ пропорциональна произведению напряженности магнитного поля H и плотности тока i. Коэффициент пропорциональности R_H — так называемая постоянная Холла — связан с подвижностью соотношением

$$R_H = \pm \frac{\mu}{c\sigma}, \qquad (7.4)$$

которое выводится в предположении, что имеет место только один тип проводимости [1]). Знак «+» относится к дырочной проводимости, знак «—» к электронной. Поскольку входящая в соотношение (7.4) подвижность не всегда совпадает с подвижностью, определяющей электропроводность [соотношение (7.3)], выражение (7.4) можно рассматривать как определение так называемой *холловской подвижности* (обозначение μ_H).

Определение холловской подвижности для веществ со спонтанной намагниченностью осложняется тем, что последняя в свою очередь дает вклад в эффект Холла, в результате чего оба явления оказываются трудно разделимыми (см. § 7.3).

Одной из основных характерных особенностей электропроводности металлов и полупроводников является ее температурная зависимость. При повышении температуры электропроводность металлов медленно падает, тогда как у полупроводников она возрастает, причем, как правило, очень быстро. Чаще всего температурная зависимость электропроводности σ в полупроводниках может быть описана экспоненциальным соотношением вида

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\mathscr{E}/kT}, \qquad (7.5)$$

где коэффициент σ_0 лишь слабо зависит от температуры, так что в некоторой ограниченной области температур его можно рассматривать как константу. Величина $\mathscr{E}$ означает здесь энергию активации электропроводности, которая в полупроводниках, описываемых зонной моделью, обычно бывает связана с шириной запрещенной зоны (собственная проводимость) либо с расстоянием донорного или акцепторного уровня от дна зоны проводимости или соответственно потолка валентной зоны. В таком случае возрастание проводимости с температурой, как правило, связано с ростом числа носителей, в то время как подвижность меняется с температурой незначительно. Если же зонное приближение неприменимо, то понятие энергии активации имеет более сложный смысл. Как мы увидим позднее, температурная зависимость σ в таком случае обычно обусловлена изменением подвижности.

В некоторых случаях температурная зависимость проводимости не может быть описана простым соотношением (7.5), даже если учтена возможная температурная зависимость величины σ_0. Тогда вместо (7.5) можно иногда с успехом использовать сумму двух или большего числа экспоненциальных членов подобного же вида с различными энергиями активации. Каждый из таких членов соответствует некоторому другому механизму переноса электрических зарядов. Кроме того, иногда при какой-то определенной температуре (или в некотором температурном интервале) может происходить принципиальное изменение самого характера электропроводности от полупроводниковой к металлической. Изменение характера проводимости может быть непрерывным или скачкообразным (см. стр. 418 и далее).

[1]) Общее выражение можно найти в известной литературе по полупроводникам, например в книгах [1, 2].

Окислы переходных элементов, рассматривавшиеся в предыдущих главах, по характеру своей электропроводности за небольшими исключениями относятся к полупроводникам. Однако в некоторых случаях электропроводность столь мала, что мы вправе рассматривать эти вещества как диэлектрики. Подвижность с той степенью достоверности, с какой она может быть определена из измерений проводимости, почти всегда очень мала и заключена в пределах от $\sim 10^{-1}$ до 10^{-5} см²/В·с. Низкое значение подвижности, как мы увидим ниже, характерно для механизма проводимости этих веществ. Температурная зависимость электропроводности описывается по большей части соотношением (7.5); различия в значениях проводимости при заданной температуре, как правило, связаны с различиями в энергиях активации.

Как впервые наблюдали Мейер и Нельдель [3], постоянные σ_0 и $\mathscr{E}$ в соотношении (7.5), описывающем температурную зависимость электропроводности, не являются совершенно независимыми. В веществах, которые не очень сильно отличаются по химической структуре и в которых по этой причине, очевидно, электропроводность обусловливается одним и тем же механизмом, они связаны зависимостью вида

$$\mathscr{E} = A \ln \sigma_0 + B \qquad (7.6)$$

(правило Мейера — Нельделя). Зависимость (7.6) была впервые установлена для окислов TiO_2, ZnO, Fe_2O_3 и UO_2 [3] и позднее для карбида кремния [4]. Теоретическое обоснование, по крайней мере для частного случая донорных полупроводников, было дано Бушем [4]. Однако оказалось, что соотношение (7.6) справедливо и в более общем случае. Было установлено, что оно применимо и к соответствующим константам τ_∞, $\mathscr{E}_m$ магнитного последействия электронного типа [5] (см. стр. 367 и далее).

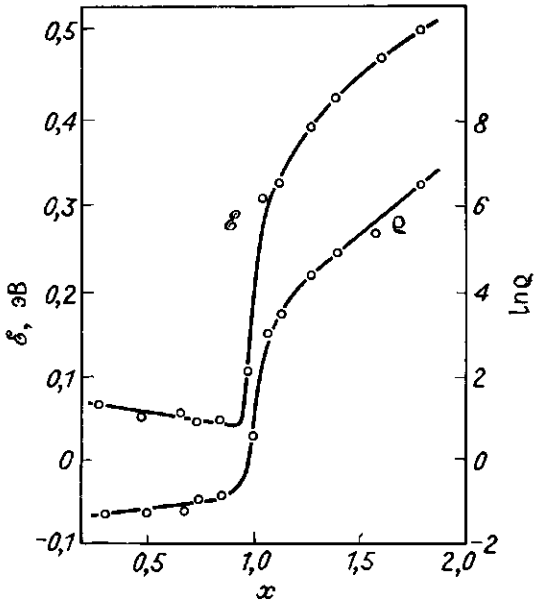
Таблица 7.1

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЕЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Состав	$\sigma_{300\ K}$, Ом⁻¹·см⁻¹	σ_0, Ом⁻¹·см⁻¹	$\mathscr{E}$, эВ	Литература
MnO	$2{,}5\cdot10^{-11}$	2,8	0,67	[6]
CoO	10^{-10}	8,0	0,66	[6]
NiO	10^{-12}	$8{,}0\cdot10^{-4}$	0,54	[6]
Fe_2O_3	$1{,}8\cdot10^{-4}$ *)	$2{,}0\cdot10^{1}$	0,68	[7]
$MnFe_2O_4$	$1{,}4\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	0,07	[8—10]
$Mn_{1,54}Fe_{1,46}O_4$	$3{,}9\cdot10^{-5}$	$7{,}2\cdot10$	0,38	[8—10]
$NiFe_2O_4$ **)	$1{,}3\cdot10^{-5}$	$4{,}3\cdot10^{-1}$	0,27	[11]
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$1{,}0\cdot10^{-6}$	10	0,40	[12]
MnV_2O_4	$3{,}5\cdot10^{-4}$	3,2	0,23	[13]
CoV_2O_4	$1{,}2\cdot10^{-1}$	1,6	0,07	[13]
$Y_3Fe_5O_{12}$ **)	10^{-11}	$7{,}9\cdot10^{-9}$	0,14	[14]
		$6{,}0\cdot10^{3}$ ***)	1,1 ***)	[14]
$BaFe_{18}O_{27}$	1,6	10^{2}	0,10	[12]
$BaZnFe_{17}O_{27}$	$6{,}0\cdot10^{-6}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	0,22	[12]

*) Проводимость при 150° С.
**) Измерения на монокристалле.
***) Найдено по температурной зависимости при высоких температурах.

Как электропроводность, так и энергия активации зависят от химического состава и кристаллической структуры окисла; в табл. 7.1 приведены их характерные значения. Опыт показывает, что электропроводность чаще всего сильно возрастает в тех случаях, когда в рассматриваемом веществе в эквивалентных кристаллографических позициях расположены ионы одного и того же эле-

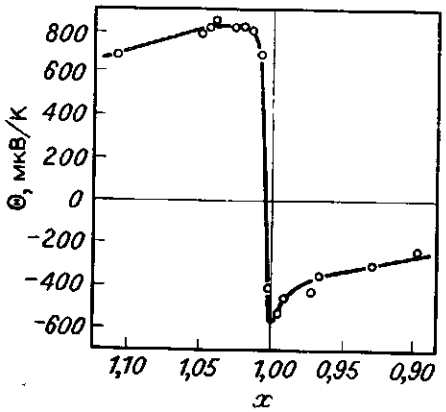


Фиг. 7.2. Зависимость удельного сопротивления ρ и энергии активации $\mathscr{E}$ от химического состава в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$. (По Лотгерингу [15].)

мента, различающиеся, однако, валентностью. Например, в бинарном феррите MFe_2O_4 со структурой шпинели увеличение содержания железа свыше нормы, определяемой стехиометрическими соотношениями, и образование твердых растворов с магнетитом могут привести к тому, что известное количество ионов Fe^{2+} оказывается встроенным в октаэдрические позиции, которые в большей или меньшей степени (в зависимости от степени обращенности шпинели) заняты ионами Fe^{3+}. Сосуществование ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке приводит к сильному возрастанию электропроводности и к понижению энергии активации (фиг. 7.2) [1]).

[1]) Аналогичный эффект может быть достигнут иногда также и в ферритах с нормальным стехиометрическим составом посредством отжига при достаточно высокой температуре, при которой образец частично восстанавливается [16] (см. также [41, 42]).

Окислы, в которых одновременно присутствуют двух- и трехвалентные ионы железа, обладают проводимостью n-типа. В некоторых других случаях, когда в октаэдрических позициях находятся разновалентные ионы других элементов, например Co^{2+}, Co^{3+} или Ni^{2+}, Ni^{3+}, вещество может обладать проводимостью p-типа. В качестве примера можно назвать систему $Co_xFe_{3-x}O_4$ (фиг. 7.3), в которой знак термо-э. д. с. вблизи состава, отвечающего значению $x = 1$, меняется на обратный при одновременном сильном изменении проводимости. Аналогично соединение NiO, в котором

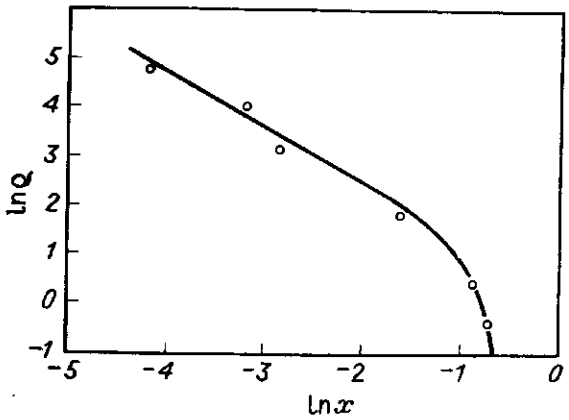


Фиг. 7.3. Зависимость коэффициента Зеебека Θ от химического состава в системе $Co_xFe_{3-x}O_4$. (По Понкеру [17].)

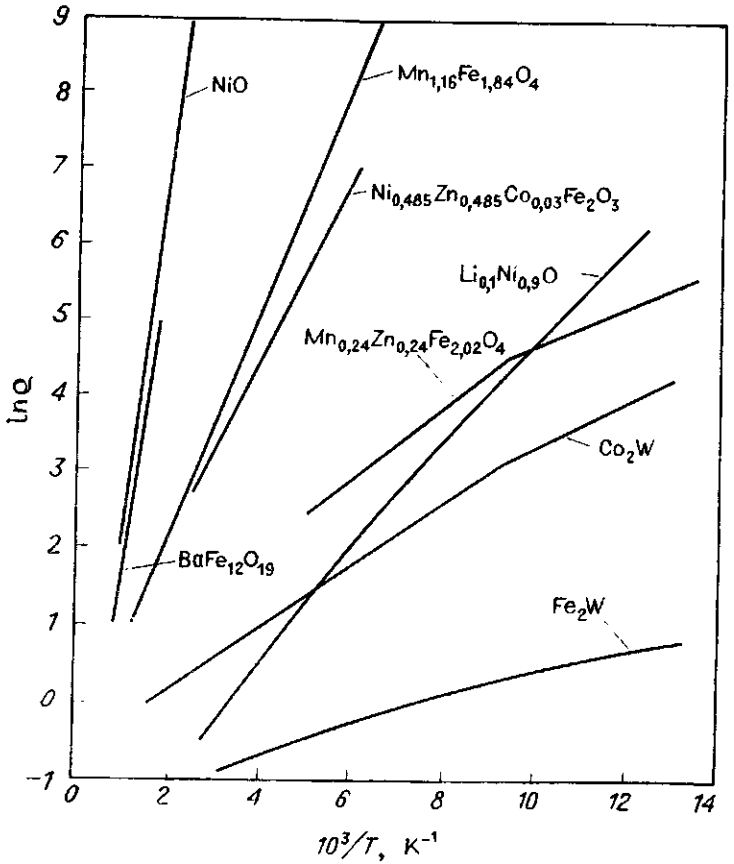
в качестве компенсации частичного замещения ионов Ni^{2+} ионами Li^+ содержатся ионы Ni^{3+}, обладает проводимостью p-типа. Как видно из фиг. 7.4, и в этом случае введение разновалентных ионов одного и того же элемента приводит к сильному понижению электрического сопротивления и энергии активации.

Эти наблюдения показывают также, что значение удельного сопротивления зависит от стехиометрии. В то время как в ферритах со структурой шпинели эквивалентные позиции кристаллической решетки могут оказаться занятыми разновалентными ионами, главным образом Fe^{2+} и Fe^{3+}, и воспрепятствовать этому очень трудно, в случае ферритов со структурой граната выдержать нормальный стехиометрический состав значительно легче. Соответственно проводимость феррита-граната иттрия очень мала (см. табл. 7.1). По-видимому, высокое значение удельного сопротивления граната отчасти связано также и с особенностями кристаллического строения граната (ср. § 2.1).

Если проследить за температурной зависимостью электропроводности окислов переходных элементов в более широком интервале температур, то часто (но не всегда) наблюдаются отклонения



Фиг. 7.4. Влияние замещения $Ni^{2+} \rightarrow Li^+$ на удельное сопротивление NiO. (По Ван Хоутену [18].)

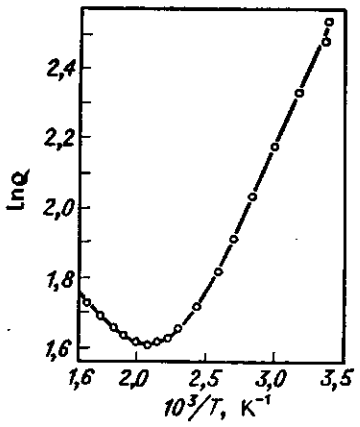


Фиг. 7.5. Температурная зависимость электропроводности некоторых окислов и ферритов. (По работам [12, 16, 19, 27].)

от экспоненциального закона (7.5). Отклонения проявляются в виде излома линейной зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} и соответствуют, следовательно, изменению энергии активации. Примеры подобного рода зависимости, а также нормальной зависимости показаны на фиг. 7.5. Наличие изломов иногда, в особенности в области температур Кюри, можно связать с изменениями магнитного состояния. В других случаях, однако, эту аномалию следует скорее приписать существованию различных конкурирующих друг с другом механизмов проводимости. Иногда зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} несколько отличается от линейной [1]). Наконец, если температурный интервал очень велик, становится заметной температурная зависимость коэффициента σ_0; в этом случае зависимость σ от T описывается соотношением

$$\sigma = AT^{-1}e^{-\mathscr{E}/kT} \qquad (7.7)$$

[6, 15, 18, 20].

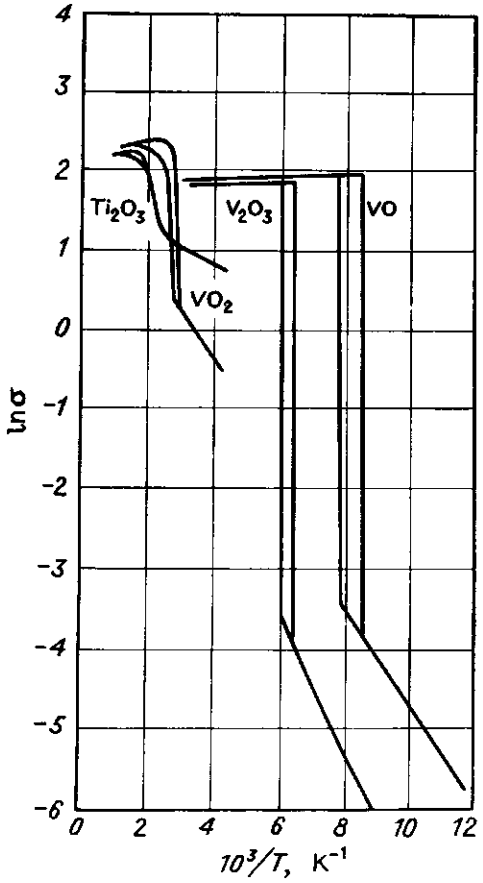


Фиг. 7.6. Температурная зависимость электрического сопротивления некоторых марганец-цинковых ферритов с избытком железа. (По Брозу [21].)

В окислах с более высокой электропроводностью, например в магнетите и других шпинелях, содержащих одновременно ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в больших концентрациях, при высоких температурах очень часто наблюдается полное изменение характера электропроводности. Электропроводность достигает некоторого максимума, а при дальнейшем повышении температуры, как и в металлах, снова начинает падать (фиг. 7.6) [2]). Такое изменение характера электропроводности, однако, не всегда происходит непрерывным образом. Оно может осуществляться также и скачком, как, например, в некоторых окислах титана и ванадия (фиг. 7.7); изменение электропроводности достигает при этом нескольких порядков. В некоторых других случаях изменение характера температурной зависимости электропроводности на обратный происходит одновременно с возникновением магнитного порядка, в особенности в тех случаях, когда имеет место ферромагнитное упорядочение (см. § 7.3, стр. 477). В таких случаях чередование полупроводниковой и металлической областей проводимости при изменении температуры оказывается обращенным: вещество ведет себя при

[1]) *K. Záveta*, неопубликованные измерения на Mn-ферритах.

[2]) В полупроводниках подобное явление называется вырождением полупроводника.



Фиг. 7.7. Температурная зависимость электропроводности некоторых окислов титана и ванадия. (По Морину [22].)

высоких температурах как полупроводник, тогда как в области ниже температур Кюри его проводимость приобретает металлический характер.

В заключение этого короткого обзора следует отметить, что, несмотря на относительно большое число экспериментальных данных по электропроводности окислов переходных элементов, лишь незначительную их часть можно считать удовлетворительной как в отношении чистоты и точности состава использованных материалов, так и с точки зрения методики эксперимента. Подавляющая часть измерений здесь выполнена на спеченных поликристаллических образцах и лишь незначительная часть — на монокристаллах.

Перескоковый механизм проводимости Вервея (обмен валентностями) [1])

Электропроводность окислов переходных элементов исследовалась впервые Вагнером и его школой [23]. В своих работах они прежде всего указали на роль отклонения от стехиометрического состава и первыми высказали предположение, что проводимость может быть обусловлена переходом электрона между разновалентными ионами одного и того же элемента. К этим работам примыкают работы Вервея, де Бура и др. [24—26], которые наряду с иными вопросами подробно исследовали электропроводность шпинели. Они указали также, что посредством подходящих замещений можно изменять валентные состояния ионов, а следовательно, и проводимость без изменения кислородной стехиометрии (принцип *регулирования валентности*). Феноменологическое описание механизма проводимости, предложенное названными авторами, в последнее время было уточнено и дополнено в особенности благодаря работам Хейкса и Джонстона [6], Морина [27], Йонкера и Ван Хоутена [17, 18, 28], Ксендзова [29, 30]. В последующем изложении мы ограничимся рассмотрением окислов переходных элементов группы железа ($3d$), которые исследовались в упомянутых работах [2]).

Феноменологическое описание. Все перечисленные выше работы по электропроводности основаны на одном и том же исходном предположении, которое заключается в том, что электроны, принимающие участие в образовании электрического тока, локализованы главным образом в местах расположения ионов. Волновые функции таких электронов имеют характер атомных волновых функций и существенно отличаются от используемых в зонной модели кристаллических волновых функций. Такое предположение отнюдь не является новым для нас, поскольку в предыдущем рассмотрении магнитных свойств окислов переходных элементов мы также

[1]) Автор использует термин «Mechanismus des Wertigkeitsaustausches» — «механизм обмена валентностями». В советской литературе нет общепринятого эквивалента этому термину. Говорят о «перескоковом механизме проводимости» или о «прыжковой проводимости», подразумевая при этом, что между последовательными перескоками электрона с иона на ион нет корреляции. В переводе в основном используется термин «перескоковый механизм проводимости», однако в качестве равноправного оставлен и термин «обмен валентностями», поскольку он довольно точно и образно отражает сущность происходящего процесса. — *Прим. ред.*

[2]) Проблема электрических свойств ферритов, родственных им окислов и других магнитных полупроводников является в настоящее время одной из актуальных проблем физики твердого тела. За время, прошедшее после написания настоящей книги, в области изучения внутренней связи между электрическими и магнитными свойствами полупроводников появилось много новых идей и теоретических представлений. Исчерпывающий обзор этих работ читатель найдет в статьях Э. Л. Нагаева [152*, 153*]. — *Прим. ред.*

исходили из него. Более глубокое теоретическое обоснование этого предположения можно найти в работах Ландау [31] и Мотта [32], которые мы рассмотрим позднее. Экспериментальным обоснованием названных предположений можно считать высокое значение удельного сопротивления и полупроводниковые свойства рассматриваемых окислов. С точки зрения простой зонной модели эти вещества скорее должны были бы обладать металлической проводимостью, поскольку зона $3d$-электронов заполнена лишь частично.

Исходя из предположения о локализованности состояний $3d$-электронов, можно представить себе возникновение электрического тока как процесс перескока электронов от иона к иону. При перескоках валентность ионов изменяется в соответствии с общей схемой

$$M_{(1)}^{q+} + M_{(2)}^{r+} \rightleftarrows M_{(1)}^{(q-1)+} + M_{(2)}^{(r+1)+}.$$

Таким образом, можно считать, что соответствующие валентные состояния ионов сами мигрируют по кристаллу; отсюда и название этого процесса — обмен валентностями. Если в кристалле в эквивалентных узлах решетки расположены ионы одного и того же элемента, валентности которых отличаются друг от друга на единицу ($M_{(1)} = M_{(2)}$, $q = r + 1$), то состояние кристалла практически не меняется в результате процесса переноса электронов; оба иона обмениваются лишь своими валентностями. В таком случае перескок электронов проходит очень легко. Электрон без всяких трудностей перемещается по кристаллу, электропроводность при достаточно большой концентрации ионов с переменной валентностью имеет высокое значение и характеризуется очень низкой энергией активации [1]).

Перескоки электронов между ионами, валентность которых может быть различной, очевидно, происходят также и в отсутствие внешнего электрического поля. В этом случае кристалл находится в состоянии динамического равновесия, при котором перенос заряда является статистическим без выделенного направления, так что суммарный ток через произвольное сечение равен нулю. Приложение электрического поля влияет на статистическое распределение электронных перескоков, увеличивая их относительную частоту в некотором определенном направлении, так что результирующий ток становится отличным от нуля. Таким образом, перескоковый

[1]) Если пренебречь поляризацией, которую «избыточный» электрон вызывает в своей окрестности, то в идеальном случае энергия активации должна быть равна нулю, поскольку энергии исходного и конечного состояний равны и оба состояния вырождены. В действительности эти два электронных состояния (исходное состояние — занятое, конечное состояние — не занятое) отличаются именно величиной энергии поляризации. Наличие такого энергетического барьера, который и должен преодолеваться электроном при перескоке, является одновременно одной из причин отличного от нуля значения энергии активации. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

механизм во многом аналогичен диффузии, с той лишь разницей, что макроскопической движущей силой, вызывающей поток частиц (электронов), является электрическая сила — $e\mathbf{E}$, а не градиент концентрации. Как и в случае нормальной диффузии, можно определить коэффициент диффузии

$$D = \beta a^2 W, \tag{7.8}$$

где W — вероятность перескока электрона (ради простоты мы предполагаем, что она одинакова для всех прыжков), a — длина прыжка и β — численный коэффициент, зависящий от геометрии решетки; величина 2β имеет смысл вероятности того, что электрон в результате рассматриваемого перескока покидает некоторую заданную плоскость [1]). Тогда связь коэффициента диффузии с электропроводностью либо с подвижностью, как и в случае ионной проводимости, дается соотношением Эйнштейна (см., например, [33]), откуда следует

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{eD}{kT} = \frac{\beta a^2 eW}{kT}, \tag{7.9}$$

где n — число носителей (электронов) в 1 см^3. Если вместо вероятности перескока ввести время релаксации, т. е. среднее время, которое электрон проводит около какого-либо иона, и если предположить, что оно удовлетворяет соотношению Аррениуса

$$\tau = \tau_\infty e^{E_t/kT},$$

то для подвижности μ получится температурная зависимость вида

$$\mu = AT^{-1}e^{-E_t/kT}, \tag{7.10}$$

которая полностью аналогична экспериментально найденным соотношениям для $\sigma(T)$ [см. (7.5) и (7.7)].

Более точный квантовомеханический расчет вероятности перескоков поляронов малого радиуса (см. стр. 454) приводит для так называемых неадиабатических прыжков при $T > \Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая) к следующей температурной зависимости подвижности:

$$\mu = A'T^{-3/2}e^{-E_t/kT}.$$

Более подробное рассмотрение читатель может найти, например, в статье Аппеля [68].

Следовательно, температурная зависимость даже в том случае, когда число носителей n не зависит от температуры, будет характерной для полупроводников. Энергия активации, которая в данном случае связана с изменением подвижности носителей, а не

[1]) Например, в случае простой кубической решетки при перескоках на соседние узлы $\beta = {}^1/_2 \cdot {}^2/_6 = {}^1/_6$.

с их образованием, имеет здесь иной смысл, чем в обычных полупроводниках, для которых справедлива зонная модель. По существу мы можем рассматривать ее как энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера, который препятствует свободному переходу электрона от одного иона к другому. Свойствами этого энергетического барьера мы займемся позднее (см. стр. 442 и далее).

Собственная и примесная проводимость. Чтобы составить полное представление о переносе электрических зарядов в окислах переходных элементов (группы $3d$), нам следует еще рассмотреть условия и причины образования носителей. При этом оказывается целесообразным по аналогии с нормальными (гомеополярными) полупроводниками проводить различие между *собственной* и *примесной* проводимостью. Идеально чистые и стехиометрические окислы, содержащие в эквивалентных узлах решетки лишь ионы одного сорта, например стехиометрические NiO, α-Fe_2O_3, $ZnFe_2O_4$, $ZnMn_2O_4$ (нормальная шпинель), $LaMnO_3$, $Y_3Fe_5O_{12}$ и др., обнаруживают лишь собственную проводимость. Примесной проводимостью обладают ферриты и другие окислы, у которых в эквивалентных кристаллографических позициях находятся ионы одного и того же элемента с различной валентностью (полупроводники с регулируемой валентностью); кроме того, примесная проводимость названных веществ может быть обусловлена наличием ионизируемых примесей.

Магнетит Fe_3O_4 с этой точки зрения представляет собой в некотором смысле особый случай, поскольку при низких температурах и ниже точки перехода валентности его собственных ионов равномерно упорядочены, так что в чистом виде его можно считать полупроводником с собственной проводимостью. В области температур выше точки перехода, напротив, регулярный дальний порядок валентностей отсутствует и наблюдаемая проводимость всегда имеет характер примесной проводимости, хотя речь идет о стехиометрическом составе.

Если в некотором окисле, обладающем лишь собственной проводимостью, например в чистом NiO или Fe_2O_3, перенос электрического заряда происходит в результате обмена валентности, то сначала должно возникать возбужденное состояние, в котором по крайней мере один ион меняет свою валентность. Если ограничиться рассмотрением локализованных ионных состояний и пренебречь возможными изменениями валентности анионов кислорода, то простейшие возбужденные состояния в упомянутых окислах возникают в результате реакций

$$Ni^{2+} + Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + Ni^{+} \quad (NiO),$$

$$Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+} \quad (Fe_2O_3),$$

причем стоящие с правой стороны ионы должны находиться друг от друга на достаточно большом расстоянии, чтобы можно было рассматривать возникшие носители как свободные [1]). Для образования упомянутых ионных пар (Ni^{3+} — Ni^{+} или Fe^{2+} — Fe^{4+}) и перевода кристалла в возбужденное состояние требуется некоторая определенная энергия E_g. Эта энергия равна разности соответствующих потенциалов ионизации ΔI, из которой следует вычесть энергию поляризации и добавить энергию стабилизации кристаллическим полем ΔE_s. Поэтому можно записать

$$E_g = \Delta I - 2E_p + \Delta E_s, \tag{7.11}$$

где E_p обозначает выигрыш в энергии за счет поляризации кристалла избыточным решеточным электроном [2]). В NiO избыточный электрон принадлежит иону Ni^{+}, в Fe_2O_3 он принадлежит иону Fe^{2+}; множитель 2 учитывает то обстоятельство, что недостающий электрон (Ni^{3+}, Fe^{4+}) также дает вклад E_p в энергию поляризации. Если обозначить j-й потенциал ионизации рассматриваемого атома через I_j, то величина ΔI для NiO будет равна разности $I_3 - I_2$, а для Fe_2O_3 — разности $I_4 - I_3$ [3]).

Число носителей, имеющихся при некоторой заданной температуре, можно определить с помощью статистики Ферми — Дирака, так же как это делается в случае гомеополярных полупроводников. Поскольку образование каждой возбужденной пары формально соответствует образованию одного отрицательного (электрон) и одного положительного (дырка) носителя, число носителей обоих типов равно друг другу и составляет

$$n = p = (N_0 - n - p)\, e^{-E_g/2kT}, \tag{7.12}$$

где N_0 обозначает число ионов в 1 см^3, принимающих участие в проводимости. Для не очень высоких температур это соотношение сводится к выражению вида

$$n = p \approx N_0 e^{-E_g/2kT}, \tag{7.12'}$$

тогда как при высоких температурах ($T \to \infty$) наступает насыщение, при котором $n = p = N_0/3$. Следовательно, энергия активации $\mathscr{E}$ для собственной проводимости состоит из двух членов, из которых один определяет число, а второй — подвижность носителей. Используя (7.10), можно записать энергию активации в виде

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2} E_g + E_t, \tag{7.13}$$

где E_t, а следовательно, и $\mathscr{E}$ имеют различные значения для электронов и дырок. Результирующая проводимость в общем случае определяется соотношением (7.3), в котором каждому из членов может соответствовать другая энергия активации, так что зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} не обязательно должна быть линейной.

Найденные по формуле (7.11) значения E_g для чистых окислов типа NiO или Fe_2O_3 по большей части столь велики, что собственная проводимость практически не может наблюдаться. Для NiO получаем, например, $E_g \approx 5{,}4$ эВ [18] [1]), а для Fe_2O_3 даже 6,5 эВ [34]. Если принять $E_g = 6$ эВ и $E_t = 0$, $N_0 = 10^{22}$, то при температуре $T = 300$ К в соответствии с (7.12′) число образовавшихся пар на 1 см^3 равно

$$10^{22} \cdot e^{-6/600k} \approx 10^{-21}$$

и кристалл будет вести себя как диэлектрик. С другой стороны, эта оценка показывает, что мы, очевидно, никогда не сможем достигнуть такой степени чистоты, при которой концентрация собственных носителей была хотя бы сравнима с концентрацией примесных носителей, следовательно, измеренная электропроводность в большинстве случаев соответствует примесной проводимости. Несколько особое положение занимают некоторые перовскиты; оценка по формуле (7.11) дает, например, для чистого $LaMnO_3$ величину $E_g \approx 0$, если рассматривать энергию, необходимую для реакции

$$Mn^{3+} + Mn^{3+} \to Mn^{2+} + Mn^{4+}.$$

Действительно, удельное сопротивление самым тщательным образом приготовленного чистого стехиометрического $LaMnO_3$ при комнатной температуре никогда не превышает 10^3 Ом·см [2]).

Перейдем теперь к примесной проводимости. В качестве примера рассмотрим окислы с *регулируемой валентностью*, о которых мы уже говорили выше (стр. 415 и далее). Если, например, в окиси никеля NiO небольшое число ионов Ni^{2+} заменить ионами Li^{+}, то, согласно условию электронейтральности, такое же число ионов никеля перейдет в валентное состояние Ni^{3+} в соответствии со схемой

$$Ni^{2+} + Ni^{2+} \to Li^{+} + Ni^{3+}.$$

[1]) Иными словами, мы хотим сказать, что в рассматриваемом возбужденном состоянии пары ионов Ni^{3+} — Ni^{+}, Fe^{2+} — Fe^{4+} должны быть диссоциированы. В противном случае речь шла бы о квазиэкситонных состояниях, представляющих собой пару связанных ионов; можно предполагать, что такие состояния, подобно нормальным экситонам, не могут приводить к возникновению электрического тока.

[2]) Предполагается, что энергия E_p мало зависит от валентности ионов, т. е. имеет приблизительно одно и то же значение для Ni^{+} и Ni^{3+} или Fe^{2+} и Fe^{4+}; однако это требование не обязательно должно выполняться точно. Действительно, если использовать, например, метод Йоста для оценки E_p, то можно ожидать, что величина E_p будет зависеть от радиуса ионов [18, 28].

[3]) Методы вычисления E_p и E_g наряду с некоторыми примерами можно найти, например, в обзорной статье Йонкера и Ван Хоутена [28].

[1]) Морин [27], используя другой способ оценки, получил несколько более низкие величины.

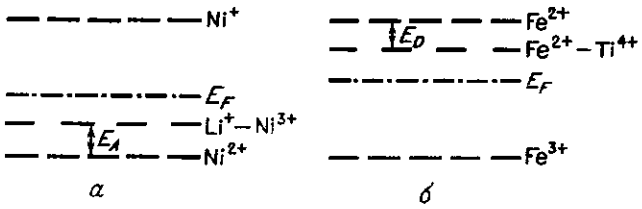
[2]) *G. H. Jonker*, неопубликованные измерения. (Цитируется по работе [28].)

Таким образом, изменяя количество добавляемого лития, можно определенным образом регулировать содержание ионов Ni^{3+}. Подобный процесс полностью охватывается введенным Вервеем понятием «регулируемой валентности». В результате замещения удельное сопротивление резко падает (см. фиг. 7.4). Это показывает, что введение ионов Ni^{3+} в решетку, состоящую из ионов Ni^{2+}, приводит к возникновению носителей заряда. Термо-э. д. с. имеет положительный знак, т. е. проводимость, согласно принятому нами определению, является дырочной.

Очевидно, можно считать, что ионам никеля в состояниях Ni^{3+} соответствуют положительные электронные дырки, которые здесь играют роль носителей заряда. Если бы можно было рассматривать эти дырки как свободные и считать, что они могут с равной вероятностью возникать около любого иона никеля, все было бы очень просто, поскольку концентрация носителей независимо от температуры была бы просто равна концентрации ионов Ni^{3+}, а следовательно, и ионов Li^{+}. В действительности, однако, дырки, представляющие собой избыточный положительный заряд в решетке, связаны электростатическими силами с ионами Li^{+}, которые играют роль отрицательно заряженных центров. В результате обнаруживается тенденция к образованию локализованных пар $Li^{+} — Ni^{3+}$. Будем считать, что электрический ток возникает в результате переноса электронов между d-уровнями ионов никеля. Тогда сначала должна произойти ионизация такой пары; при этом дырка переходит на более удаленный ион никеля и становится свободной, а позади нее вместо исходной пары $Li^{+} — Ni^{3+}$ остается пара $Li^{+} — Ni^{2+}$. Следовательно, исходя из аналогии с примесной проводимостью гомеополярных полупроводников, можно считать, что пары $Li^{+} — Ni^{3+}$ представляют собой акцепторные центры, которые в состоянии захватывать электроны, термически возбуждаемые из решетки ионов Ni^{2+}. Дырки, остающиеся в результате ухода электронов, могут затем перепрыгивать с иона на ион и становятся таким образом носителями заряда, аналогично дыркам в валентной зоне гомеополярного полупроводника. Различие заключается лишь в самом механизме проводимости. Измеренная энергия активации приходится тогда главным образом на увеличение подвижности и представляет собой энергию, необходимую для преодоления энергетического барьера при обмене валентностями $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$.

В действительности ионизация акцепторного центра может произойти и другим путем, а именно посредством возбуждения электрона из валентной зоны, образованной главным образом $2p$-электронами лиганда. В этом случае в валентной зоне возникает дырка, и обусловленная ею электропроводность обладает всеми характерными особенностями зонной проводимости. В частности, энергия активации для подвижности равна нулю, так что измеренная энергия активации соответствует энергии возбуждения перехода $2p$-электрона на акцепторный уровень. Вопрос о том, какая из двух возможностей здесь реализуется, решается, помимо прочего, взаимным расположением уровня Ni^{2+} и верхнего края (потолка) валентной $2p$-зоны. В более ранних работах считалось, как мы еще увидим, что уровень Ni^{2+} расположен намного выше верхнего края валентной зоны и что вследствие этого преобладает первый механизм [1]). Эксперименты, выполненные в последнее время на хорошо исследованных, а в некоторых случаях монокристаллических образцах [29, 30, 35—40], показывают, однако, что энергия активации подвижности в некотором определенном интервале температур может равняться нулю, как это и требуется зонной моделью (см. стр. 459). Следовательно, можно считать преобладающим второй механизм. При учете других экспериментальных фактов это приводит к предположению, что уровень Ni^{2+} расположен ниже верхнего края валентной $2p$-зоны (фиг. 7.20) [41, 42]. Отсюда следует, что NiO, вероятно, нельзя считать типичным представителем веществ, в которых проводимость, по крайней мере в области примесной проводимости, осуществляется посредством перескока локализованных d-электронов. Из сказанного следует, что хотя мы и пользовались в наших рассуждениях перескоковым механизмом проводимости, при рассмотрении переходных $3d^n$-элементов ему отнюдь не следует приписывать универсального и исключительного значения, так как при некоторых обстоятельствах он непригоден для интерпретации электрических явлений в этих веществах.

Если вместо NiO взять, например, α-Fe_2O_3 или $ZnFe_2O_4$ и заменить в них часть ионов Fe^{3+} ионами с более высокой валентностью



Фиг. 7.8. Схема электронных уровней замещенного литием NiO (*а*) и замещенного титаном Fe_2O_3 (*б*).

(Ti^{4+}, Sn^{4+}), то для выполнения условия электронейтральности должно быть восстановлено соответствующее число ионов Fe^{3+}, т. е.

$$Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}.$$

Мы снова получаем полупроводник с примесной проводимостью, которая на этот раз должна представлять собой проводимость n-типа, поскольку носителями следует считать локализованные на ионах Fe^{2+} электроны, компенсирующие более высокий положительный заряд четырехвалентных катионов. Свободные носители — электроны возникают здесь в результате ионизации пар $Ti^{4+} — Fe^{2+}$, представляющих собой донорные центры.

Схема электронных уровней для обоих обсуждаемых случаев, NiO и Fe_2O_3, показана на фиг. 7.8. Отдельные уровни обозначены символами соответствующих ионов или ионных комбинаций. Если

[1]) Исключением является работа Морина [27], который впервые указал на возможность вклада дырок в $2p$-зоне в электропроводность.

какой-либо определенный уровень занят электроном, то это означает, что одновременно существует соответствующее валентное состояние иона в решетке. Если, например, донорный уровень Ti^{4+} — Fe^{2+} не занят, то отсюда следует, что все донорные центры ионизованы и что соответствующее количество электронов находится на уровнях несвязанных ионов Fe^{2+}; если же донорный уровень занят, то электроны находятся на уровнях ионов Fe^{2+}, связанных с ионами Ti^{4+}. Валентная зона, образованная $2p$-электронами ионов O^{2-}, и пустая зона проводимости, образованная электронными состояниями $4s$- и $4p$-катионов, на этой схеме не показаны, поскольку их возможный вклад в проводимость не соответствует механизму обмена валентностями. Очевидно, что акцепторный уровень пары Li^{+} — Ni^{2+} расположен выше уровня Ni^{2+} и аналогично донорный уровень пары Ti^{4+} — Fe^{2+} расположен несколько глубже уровня несвязанного Fe^{2+}-иона.

В более ранних работах при интерпретации экспериментальных данных принималось, например, что акцепторный уровень Li^{+} — Ni^{2+} расположен лишь на 0,035 эВ выше уровня Ni^{2+}; тогда при не очень низких температурах и не очень больших концентрациях лития практически все пары Li^{+} — Ni^{3+} должны быть ионизованными, а число p дырок, принимающих участие в электропроводности, должно приблизительно совпадать с числом ионов Li^{+}. Подобно этому можно при не очень больших концентрациях Ti положить число носителей n равным числу ионов Ti^{4+}, если при этом сделать предположение, что энергия, необходимая для ионизации донорных центров Ti^{4+} — Fe^{2+} в α-Fe_2O_3, мала по сравнению с kT. Однако такие соображения неприменимы при низких температурах, когда энергии E_A, E_D, необходимые для ионизации акцепторных или донорных центров, уже не малы по сравнению с kT. Если рассмотреть температурную зависимость числа носителей, начиная с самых низких температур, то на основании схемы энергетических уровней, изображенной на фиг. 7.8, можно ожидать наличия трех областей [28]. При очень низких температурах электроны или дырки частично захвачены центрами, так что число носителей возрастает с повышением температуры. Статистический расчет дает, например, для электронной концентрации величину

$$n = (N_0' N_D)^{1/2} e^{-E_D/2kT}, \tag{7.14}$$

где N_0' — число ионов с первоначальной валентностью. При более высоких температурах справедлива приведенная ранее оценка

$$n \approx n_D,$$

и, наконец, если число доноров (акцепторов) мало по сравнению с N_0, то при еще более высоких температурах расположена область собственной проводимости. Число носителей в этом случае описывается формулой (7.12).

Термо-э. д. с. Существование первых двух областей подтверждается и измерениями термо-э. д. с. (*эффект Зеебека*). При этом наиболее удобно проследить за температурным поведением коэффициента Зеебека Θ (равного термо-э. д. с., приходящейся на 1° С). При наличии носителей лишь одного типа этот коэффициент имеет следующий вид [1, 2, 28]:

$$\Theta = \frac{k}{e}\left(\frac{E_F}{kT} + a\right), \tag{7.15}$$

где E_F — энергия Ферми, a — так называемый кинетический член, связанный с переносом носителями кинетической энергии. Из ряда экспериментальных работ следует, что величина a для окислов в полном соответствии с представлениями о перескоковом механизме проводимости в этих веществах очень мала (как правило, $\leqslant 1$) [15, 17, 18, 28], поэтому нет необходимости рассматривать этот член.

Простой расчет распределения электронов по отдельным уровням, произведенный Йонкером и Ван Хоутеном [28], дает для первой области (низкие температуры)

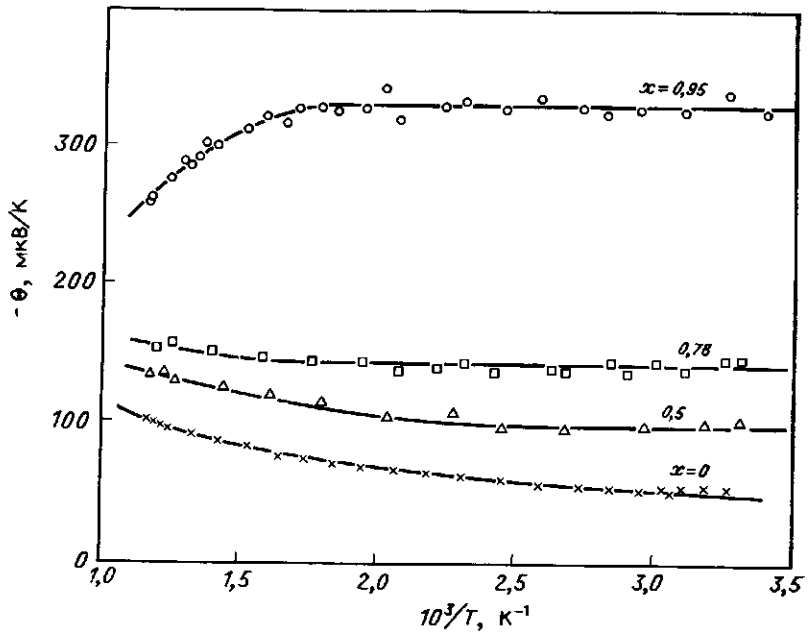
$$\Theta = \frac{k}{2e}\left(\ln\frac{N_0'}{N_D} + \frac{E_D}{kT} + 2a\right), \tag{7.16}$$

тогда как для второй области, где $n \approx n_D$, получается не зависящее от температуры выражение

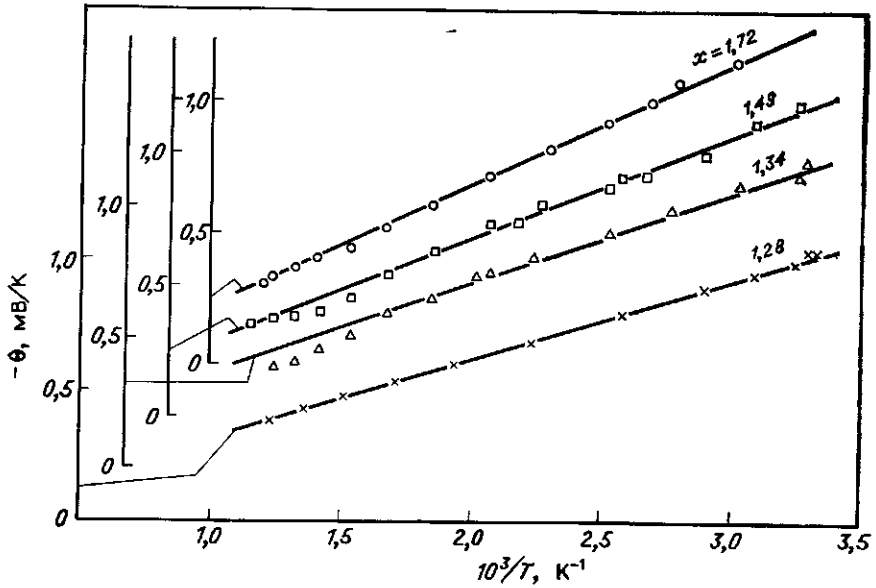
$$\Theta = \frac{k}{e}\left(\ln\frac{N_0}{N_D} + a\right). \tag{7.16'}$$

Такое поведение действительно наблюдалось у целого ряда простых окислов, например у NiO, замещенного литием [18][1]). Другим примером может служить система $Mn_xFe_{3-x}O_4$, в которой в области $x < 1$ в октаэдрических позициях одновременно присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}, так что для образования носителей практически не требуется энергии активации. Это обстоятельство в соответствии с выражением (7.16′) проявляется в независимости от температуры значений Θ (фиг. 7.9). Наоборот, в области $x > 1$ для образования иона Fe^{2+} необходима тепловая энергия и энергия активации ($\sim$0,3 эВ), что приводит к зависимости вида (7.16) (фиг. 7.10). Следует отметить, что сравнение температурных зависимостей коэффициента Зеебека и электрической проводимости играет важную роль при определении механизма переноса заряда. Энергия активации $\mathscr{E}_\Theta$, определяемая в соответствии с (7.16) по температурной зависимости Θ, характеризует образование носителей посредством теплового возбуждения. С другой стороны, энергия активации $\mathscr{E}_\sigma$, определяемая по температурной зависимости проводимости, в общем случае равна сумме энергии тепловo-

[1]) См., однако, стр. 459 и цитированные там работы.



Фиг. 7.9. Температурная зависимость коэффициента Зеебека Θ в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ при разных значениях x. (По Шимше [43].)



Фиг. 7.10. Температурная зависимость коэффициента Зеебека Θ в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$ при разных значениях x. (По Шимше [43].)

го возбуждения и энергии активации подвижности E_t. Если обе энергии активации имеют одинаковую величину, т. е. если $\mathscr{E}_\Theta = \mathscr{E}_\sigma$, то величина E_t в (7.13) должна быть равна нулю; тогда перенос заряда происходит без термической активации, как это и предполагается механизмом зонной проводимости. Именно это обстоятельство служит причиной для отказа от перескокового механизма при интерпретации переноса заряда в NiO и некоторых других окислах и использования вместо него зонной модели (см. стр. 427 и 443).

В заключение отметим, что, несмотря на упомянутые отклонения и возможные оговорки, касающиеся самого механизма проводимости, при рассмотрении примесной проводимости целого ряда замещенных окислов даже на чисто феноменологической основе в качестве исходного пункта можно принять принцип «регулируемой валентности», который был пояснен на примере NiO(Li) и Fe_2O_3(Ti). В соответствии с этим принципом путем введения соответствующих замещающих ионов можно изменять электропроводность и «регулировать» ее, изменяя концентрацию ионов. Некоторые примеры приведены в табл. 7.2. При введении ионов с более низкой валентностью, как в случае замещенного литием NiO, как правило, получается проводимость p-типа; если же замещающий ион имеет более высокую валентность, чем замещаемый, возникает проводимость n-типа.

Таблица 7.2

ПОЛУПРОВОДНИКИ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ

Структура	Матрица	Примесь *)	Изменение валентности, обусловленное примесным ионом
NaCl	NiO	Li^{1+} (Ni)	$Ni^{2+} \to Ni^{3+}$
	CoO	Li^{1+} (Co)	$Co^{2+} \to Co^{3+}$
Перовскит	$CaTiO_3$	La^{3+} (Ca)	$Ti^{4+} \to Ti^{3+}$
	$BaTiO_3$	La^{3+} (Ba)	$Ti^{4+} \to Ti^{3+}$
	$CaMnO_3$	La^{3+} (Ca)	$Mn^{4+} \to Mn^{3+}$
	$LaMnO_3$	Ca^{2+} (La)	$Mn^{3+} \to Mn^{4+}$
	$LaFeO_3$	Sr^{2+} (La)	$Fe^{3+} \to Fe^{4+}$
Шпинель	$MeFe_2O_4$ (Me — Zn, Mg, Ni, Co)	Ti^{4+} (Fe)	$Fe^{3+} \to Fe^{2+}$
Гематит	Fe_2O_3	Ti^{4+}, Sn^{4+}, W^{6+}	$Fe^{3+} \to Fe^{2+}$

*) В скобках указан замещаемый ион.

Вопрос о валентности ионов

Описанная модель возникновения электропроводности может быть в принципе применена и к окислам, содержащим различные ионы переходных элементов. Однако при этом необходимо распола-

гать некоторыми сведениями о валентных состояниях ионов. Для замещенного литием NiO вопрос о валентности решается относительно легко. Поскольку второй потенциал ионизации лития ($I_2' = 75{,}6$ эВ) имеет большую величину, можно с уверенностью считать, что в этом случае валентность равна $+1$. Тогда остается лишь выяснить, каким образом компенсируется потеря положительных зарядов, вызванная частичным замещением двухвалентных ионов Ni ионами Li^+. Здесь имеются лишь две возможности: происходит либо повышение валентности некоторого соответствующего числа ионов никеля ($Ni^{2+} \to Ni^{3+}$), либо понижение валентности равного числа анионов кислорода ($O^{2-} \to O^-$). Чтобы решить, какая из этих двух возможностей реализуется в действительности, следует рассмотреть относительное расположение уровней Ni^{2+} и O^{2-} (см. схему на фиг. 7.8). Согласно проведенным различными методами оценкам [18, 27], уровень O^{2-} должен лежать ниже уровня Ni^{2+}, так что для перехода $Ni^{2+} \to Ni^{3+}$ требуется меньшая энергия, чем для перехода $O^{2-} \to O^-$ (ср., однако, стр. 459). Поэтому справедлива формула

$$Li_x^+Ni_x^{3+}Ni_{1-2x}^{2+}O^{2-},$$

из которой мы исходили при описании возникновения электропроводности.

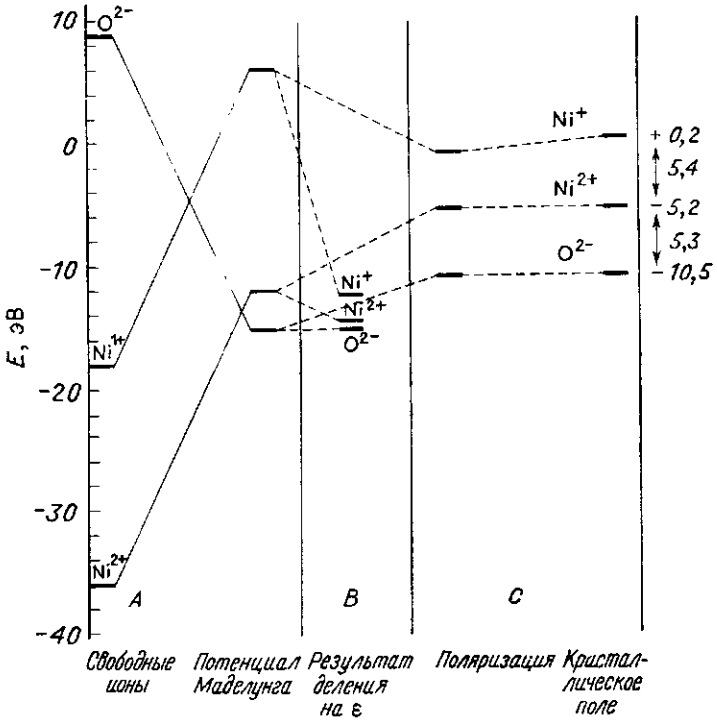
На фиг. 7.11 в соответствии с работой Ван Хоутена [18] показано, каким образом можно определить систему энергетических уровней электронов в NiO. Исходными являются энергии свободных ионов, относительные значения которых определяются соответствующими потенциалами ионизации: для Ni^+ потенциал $I_2 = 18{,}15$ эВ, для Ni^{2+} потенциал $I_3 = 36{,}10$ эВ, для O^{2-} электронное сродство $= -9{,}0$ эВ. К этим энергиям затем последовательно прибавляются кулоновская энергия (которая для катионов положительна, а для анионов отрицательна), энергия поляризации и энергия стабилизации иона в кристаллическом поле. Способ вычисления вклада энергии поляризации приведен в цитированных работах [18, 27]. По-видимому, этот член может вносить значительную ошибку. Ниже будет показано, каким образом в отдельных случаях эксперимент позволяет исключить возможную неоднозначность. Энергию стабилизации для отдельных случаев можно определить с помощью табл. 2.9 или 2.10, если известно значение параметра расщепления кубическим полем $\Delta = 10Dq$ для отдельных валентных состояний ионов никеля и если известно, идет ли речь в рассматриваемом случае о сильном, среднем или слабом поле. Приняв предположение, что кристаллическое поле имеет среднюю величину, Ван Хоутен получил для энергии стабилизации следующие значения [1]):

Ni^+ . . . . . 0,4 эВ,
Ni^{2+} . . . . . 1,3 эВ,
Ni^{3+} . . . . . 1,3 эВ.

[1]) Ван Хоутен исходил из экспериментальных значений $Dq = 870$ см$^{-1}$ для NiO и предполагал, что для ионов Ni^+ и Ni^{3+} значения Δ равны соответственно $^2/_3$ и $^3/_2$ от Δ (Ni^{2+}).

Сдвиг уровней всегда определяется разностью энергий стабилизации ионов, валентность которых отличается на единицу, так что только уровень Ni^+ смещается на 0,9 эВ вверх.

Как видно из фиг. 7.11, уровень O^{2-} лежит приблизительно на 5,3 эВ ниже уровня Ni^{2+}, так что возбуждение электрона с этого уровня в какое-либо более высокое состояние (Ni^{2+}, Ni^+) маловероятно. В отличие от Ван Хоутена Морин [27], использовавший иную оценку энергии поляризации, пришел



Фиг. 7.11. К построению системы электронных уровней NiO. (По Ван Хоутену [18].)

к значению, равному примерно 0,25 эВ. В этом случае в практически используемой области температур заметный вклад могут вносить дырки на уровне O^{2-} (в действительности речь идет о зоне, образованной $2p$-электронами ионов O^{2-}). Однако теоретические и экспериментальные доказательства свидетельствуют скорее в пользу метода Ван Хоутена (но см. стр. 459 и фиг. 7.20).

Однако для других окислов определение энергетически выгодной валентности ионов и построение диаграммы энергетических уровней представляют отнюдь не столь простую задачу. Уже для α-Fe_2O_3, замещенного титаном, например, не сразу ясно, входит ли титан в решетку в виде трехвалентного или четырехвалентного иона. Речь идет о том, положительна или отрицательна энергия E

для реакции

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ti^{4+} + E. \qquad (7.17)$$

По аналогии с (7.11) можно записать для E соотношение

$$E = I_3(\mathrm{Fe}) - I_4(\mathrm{Ti}) + \sum E_p + \sum E_s, \qquad (7.18)$$

где I_k представляет собой k-й потенциал ионизации, $\sum E_p$ — сумма энергий поляризации и $\sum E_s$ — сумма энергий стабилизации ионов, принимающих участие в приведенной выше реакции [1]). Подставляя в (7.17) соответствующие значения потенциалов ионизации и энергий стабилизации [28, 44, 45], получаем

$$E = -12{,}6 + \sum E_p - 0{,}5 \ [\text{эВ}].$$

Проведенная по методу Йоста оценка дает для $\sum E_p = E_p(Ti^{4+}) + E_p(Fe^{2+})$ значение 17,9 эВ, так что фактически получаем положительную величину $E = 4{,}8$ эВ.

Таблица 7.3

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ Fe^{3+} В Fe_2O_3 *)

Примесный ион	I_4, эВ	I_3 (Fe) — I_4, эВ	Удельное сопротивление, Ом·см
Ta	≈ 33,3	—2,7	1,3
Zr	34,0	—3,4	0,7
Nb	38,3	—7,7	7,9
Ti	43,2	—12,6	0,6
Sn	46,4	—15,8	0,4
V	48,0	—17,4	$1{,}5\cdot10^6$
Cr	≈ 50,6	—20,0	$1{,}0\cdot10^3$
Mn	53,7	—23,1	$7{,}0\cdot10^7$
Fe	≈ 56,2	—25,6	$1{,}7\cdot10^4$

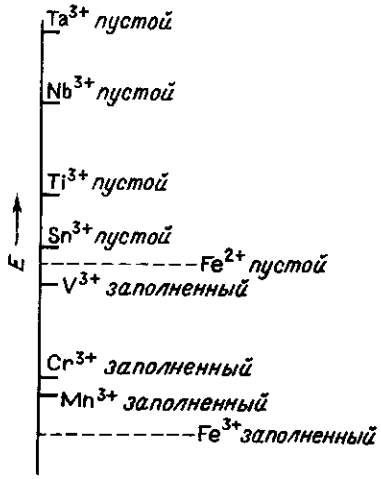
*) По Йонкеру [34].

Поскольку, однако, оценка энергии поляризации очень груба, Йонкер [34] попытался определить величину члена $\sum E_p$ другим способом с помощью специального эксперимента. В чистом α-Fe_2O_3 он последовательно замещал ограниченное количество (2 ат.%) ионов Fe^{3+} различными примесными ионами и определял влияние такого замещения на электропроводность. Результаты его измерений приведены в табл. 7.3. Оказалось, что использованные ионы могут быть разбиты на две группы. В то время как введение ионов

[1]) Энергия стабилизации для ионов в левой части (7.17) входит в (7.18) с отрицательным знаком, а для ионов в правой части — с положительным.

одной группы приводит к заметному понижению удельного сопротивления до значений, лежащих в интервале от нескольких десятых до нескольких Ом·см, при введении ионов второй группы сопротивление сохраняет свою большую величину ($\geqslant 10^3$ Ом·см).

Описанное поведение можно объяснить тем, что ионы первой группы входят в решетку в виде четырехвалентных ионов и таким образом изменяют валентность части ионов железа, которые превращаются в ионы Fe^{2+}, тогда как остальные ионы трехвалентны, и поэтому изменения валентности ионов железа не происходит. Следовательно, $E > 0$ для ионов первой группы и $E < 0$ для ионов второй группы. Используя данные, приведенные в последнем столбце табл. 7.3, можно тогда с помощью уравнения (7.17) найти вероятное значение величины энергии поляризации $\sum E_p = 16{,}6 \pm 0{,}8$ эВ. Распределение электронных уровней, найденное на основании этого значения, представлено на фиг. 7.12. Уровни ионов первой группы расположены выше уровня Fe^{2+}, уровни ионов второй группы—ниже. Физический смысл рассмотренного явления заключается в том, что ионы первой группы отдают электрон на уровни Fe^{2+}, не занятые в чистом Fe_2O_3, в результате чего образуются носители, принимающие затем участие в образовании электрического тока посредством обмена валентностями. Поскольку ион Ti^{3+} также относится к ионам первой группы, стабильным валентным состоянием титана в решетке Fe_2O_3 является состояние Ti^{4+}, так что правильная формула при замещении титаном имеет вид



Фиг. 7.12. Положение электронных уровней различных катионов в Fe_2O_3. (По Йонкеру [34].)

$$Ti_x^{4+}Fe_x^{2+}Fe_{2(1-x)}^{3+}O_3^{2-}.$$

Еще более сложна проблема валентности в некоторых ферритах со структурой шпинели, которые часто даже при нормальном стехиометрическом составе содержат ионы различной валентности в эквивалентных узлах кристаллической решетки (обращенные шпинели и смешанные шпинели). Если и в этом случае попытаться построить систему электронных уровней, по которой можно было бы определить основные валентные состояния ионов, а также их число и тип носителей, то необходимо располагать информацией

о распределении катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим узлам решетки шпинели, поскольку уровни отдельных ионов зависят от этого распределения [1]).

Относительно обозримой выглядит ситуация в случае обращенного кобальтового феррита $CoFe_2O_4$, который можно рассматривать как частный случай системы $Co_xFe_{3-x}O_4$ при $x = 1$. Эта система детально была исследована Йонкером в области состава $CoFe_2O_4$ [17]. Поскольку как Fe_3O_4, так и $CoFe_2O_4$ имеют обращенную структуру, а ионы Co^{3+}, которые при $x > 1$ замещают ионы Fe^{3+}, всегда проявляют склонность занимать октаэдрические позиции (см. табл. 2.14), в области $0 \leqslant x < 2$ все изменения, связанные с замещением железа кобальтом, ограничены октаэдрической подрешеткой, тогда как тетраэдрическая подрешетка занята исключительно ионами Fe^{3+}. Задача определения валентности ионов тем самым сводится к более простой задаче нахождения распределения N электронов по $2N$ октаэдрическим позициям, из которых xN заняты ионами кобальта, а остальные, $(2 - x)N$,— ионами железа. Обозначим энергии уровней Co^{2+} и Fe^{2+} через E_1 и E_2 и положим $E_2 - E_1 = E = 2\Delta$. В частности, если $x = 1$ (стехиометрический кобальтовый феррит), то задача определения при заданной температуре концентрации электронов на уровнях Fe^{2+} и Co^{2+} по существу идентична задаче определения числа носителей при собственной проводимости (стр. 424). По аналогии с (7.12) и (7.12′) находим

$$n(Fe^{2+}) = Ne^{-\Delta/kT},$$
$$n(Co^{2+}) = N - n(Fe^{2+}). \qquad (7.19)$$

При $x \neq 1$ для вычислений можно использовать статистику Ферми — Дирака, вводя в рассмотрение энергию Ферми E_F (фиг. 7.13). В случае стехиометрического феррита ($x = 1$) уровень E_F располагается посредине между уровнями E_1 и E_2, однако при нарушении стехиометрии он сдвигается из этой позиции. Для концентраций $n(Fe^{2+})$, $n(Co^{2+})$ можно написать выражения [2])

$$n(Fe^{2+}) = \frac{(2-x)N}{\{\exp[(E_2-E_F)/kT]+1\}},$$
$$n(Co^{2+}) = \frac{xN}{\{\exp[(E_1-E_F)/kT]+1\}}, \qquad (7.20)$$

[1]) Достаточно упомянуть (см. т. 1, стр. 148 и далее), что энергия Маделунга, энергия стабилизации кристаллическим полем, возможно, и другие вклады в энергию зависят не только от того, в каком узле находится рассматриваемый ион, но и от того, каково его непосредственное окружение, от электрического заряда соседних ионов и т. п. С другой стороны, в некоторых случаях различия в энергии отдельных валентных соединений катионов в различных позициях влияют на распределение ионов.

[2]) Вывод этих формул дается в работе [15].

откуда, полагая

$$n(Fe^{2+}) + n(Co^{2+}) = N, \qquad (7.21)$$

можно определить E_F.

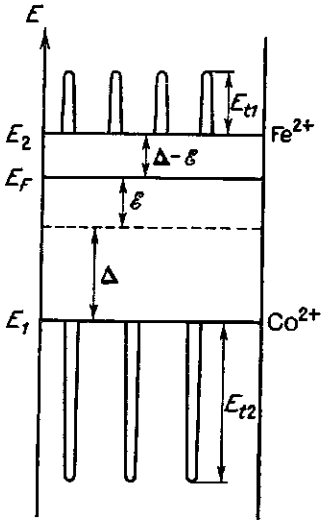
Энергетическую разность $E_2 - E_1 = E$ можно оценить с помощью аналогичного (7.18) уравнения, описывающего равновесие реакции

$$Co^{3+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Co^{2+} + Fe^{3+} + E.$$

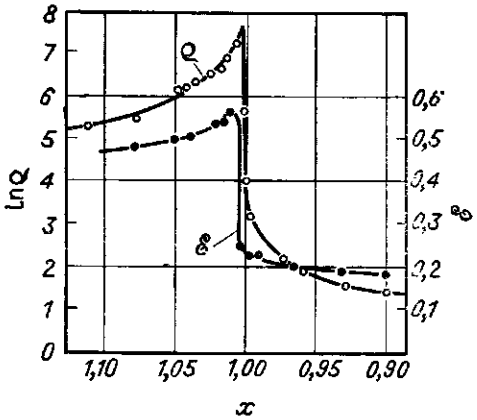
Согласно этому уравнению,

$$E = I_3(Co) - I_3(Fe) + \sum E_s, \qquad (7.22)$$

поскольку в первом приближении здесь можно пренебречь энергией поляризации в силу того, что число двух- и трехвалентных



Фиг. 7.13. Система уровней и энергия Ферми E_F для $Co_xFe_{3-x}O_4$. (По Йонкеру [17].)



Фиг. 7.14. Зависимость удельного сопротивления ρ и энергии активации ℰ от химического состава в системе $Co_xFe_{3-x}O_4$. (По Йонкеру [17].)

ионов в рассматриваемой реакции не изменяется. После подстановки числовых величин получим $E = +1{,}35$ эВ [28], что, как и можно было ожидать, указывает на бо́льшую стабильность пары Fe^{3+} — Co^{2+} по сравнению с парой Fe^{2+} — Co^{3+}. Путем анализа опытных данных по электропроводности и эффекту Зеебека (фиг. 7.14 и 7.3) Йонкер получил хотя и невысокое, однако все же положительное значение $E = +0{,}6$ эВ. Следует отметить, что

в рассматриваемом случае при $x < 1$ имеет место проводимость n-типа, а при $x > 1$ — проводимость p-типа (фиг. 7.3). В первом случае речь идет о механизме электронных перескоков между ионами железа, во втором — о дырочной проводимости, при которой дырки соответствуют ионам кобальта в состоянии Co^{3+}.

Энергия Ферми E_F, определяемая уравнением (7.21), является функцией состава x и температуры T. Анализ этого уравнения показывает, что при $T = 0$ возможны только два значения E_F, а именно $E_F = E_1$ при $x > 1$ и $E_F = E_2$ при $x < 1$, если предположить, что $E_2 > E_1$. Следовательно, в точке $x = 1$ величина E_F меняется скачкообразно. При температурах $T > 0$ резкость этого перехода «размывается», зависимость E_F от x становится S-образной с точкой перегиба при $x = 1$; чем выше температура, тем плавнее происходит переход. Поведение E_F в области нормального стехиометрического состава совершенно аналогично поведению E_F в случае компенсации примесной проводимости в гомеополярных полупроводниках, поэтому в указанном смысле проводимость стехиометрической обращенной шпинели также можно рассматривать в основном как примесную при 100% компенсации. Такая формулировка находится в полном соответствии с ранее принятой классификацией собственной и примесной проводимости [1]).

Уравнения (7.20) и (7.22) легко обобщить таким образом, чтобы они описывали распределение валентности ионов в произвольном случае, например для смешанных шпинелей или марганцевого феррита или для случая, когда в эквивалентных узлах решетки может находиться большое число различных катионов, часть которых могут представлять собой примеси (см. ниже).

Как показывают измерения Йонкера, непосредственно вблизи стехиометрического состава $x = 1$ энергия активации (7.13) имеет максимум, сопровождающийся максимумом удельного сопротивления. Этот максимум обусловлен, с одной стороны, зависимостью энергии Ферми E_F от состава x, а с другой стороны — тем обстоятельством, что в проводимость вещества определенный вклад вносит и перескок дырок, подвижностью которых, хотя она и меньше подвижности электронов, нельзя пренебречь. Если бы подвижность дырок была равна нулю, то энергия активации в окрестности состава $x = 1$ менялась бы монотонно. а для точно стехиометрического феррита определялась бы выражением (7.13) с величиной Δ вместо $E_g/2$ [2]). Однако за счет отличной от нуля подвижности

[1]) В литературе очень часто и в этом случае говорят о собственной проводимости, поскольку носители образуются посредством теплового возбуждения. Однако в отличие от случая истинно собственной проводимости речь здесь идет не о возбуждении между различными состояниями одного и того же сорта ионов, а об изменении валентности пар различных ионов.

[2]) Подобное поведение наблюдалось, например, в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$, в которой в окрестности «стехиометрического» состава $x = 1$ концентрация ионов марганца в октаэдрической подрешетке слишком незначительна для

дырки при достаточной их концентрации дают вклад в проводимость. Поэтому энергия активации после прохождения через максимум практически падает до значения, соответствующего подвижности дырок, после чего ее величина уже никак не связана с образованием носителей. Аналогично энергия активации при $x < 1$ соответствует подвижности электронов при перескоках $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ (см. стр. 414 и далее).

Аналогичный максимум должен был бы наблюдаться также и в окрестности стехиометрического состава никелевого феррита, если рассматривать его как составную часть системы $Ni_xFe_{3-x}O_4$. Однако в этом случае мы сталкиваемся с трудностями технического характера, обусловленными тем, что при обычном изготовлении посредством спекания при относительно высоких температурах, как правило, происходит слабая диссоциация феррита, приводящая к потере кислорода и образованию ионов Fe^{2+}. Этим можно объяснить, почему электропроводность стехиометрического никелевого феррита в большинстве случаев довольно высока и колеблется в зависимости от способа изготовления. Оказывается [46—48], что посредством незначительного увеличения концентрации никеля и выбора подходящей технологии и в этом случае можно добиться высоких значений электрического сопротивления и энергии активации порядка 0,7 эВ. Это показывает, что здесь было достигнуто приблизительно такое состояние, в котором носители прежде всего образуются путем теплового возбуждения в результате реакции $Ni^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Ni^{3+} + Fe^{2+} + E$.

Интересен случай марганцевого феррита, принадлежащего к системе твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Стехиометрический марганцевый феррит $MnFe_2O_4$ по данным нейтронографических исследований представляет собой смешанную шпинель, в которой ионы марганца занимают приблизительно 10% октаэдрических узлов (см. т. 1, стр. 103). Вопрос о распределении валентностей ионов, в особенности валентностей ионов марганца по октаэдрическим узлам, в течение длительного времени являлся предметом предположений и споров. Основываясь на величине магнитного момента при 0 К, ряд авторов предположил, что вероятное распределение валентностей отвечает формуле $Mn^{2+}_{0,8}Fe^{3+}_{0,2}[Mn^{3+}_{0,2}Fe^{2+}_{0,2}Fe^{3+}_{1,6}]O^{2-}_4$ [8—10, 49— 51] [1]).

Небольшие значения измеренных удельных сопротивлений, казалось бы, качественно подтверждают сделанное предположение о существовании Fe^{2+}-ионов в октаэдрической подрешетке. Приводились и другие соображения, говорящие в пользу существова-

возникновения дырочной проводимости посредством перескоков валентных электронов ионов марганца [15]. К марганцевым ферритам мы еще вернемся ниже (стр. 440).

[1]) При этом использовалось предположение, что имеет место антипараллельное неелевское упорядочение магнитных моментов подрешеток.

ния ионов Fe^{2+} и Mn^{3+}, т. е. в пользу большей стабильности пары Mn^{3+} — Fe^{2+} по сравнению с Mn^{2+} — Fe^{3+} [52]. Однако Лотгеринг [15], выполнив подробный анализ опытных данных по электропроводности и эффекту Зеебека в системе $Mn_xFe_{3-x}O_4$, смог достаточно удовлетворительно объяснить их в предположении, что комбинация Mn^{2+} — Fe^{3+} является энергетически более выгодной, вследствие чего уровень Fe^{2+}-ионов расположен выше уровня Mn^{2+}-ионов. Однако расстояние между этими уровнями 2Δ значительно меньше, чем в кобальтовых и никелевых ферритах и составляет приблизительно 0,3 эВ. Этим, по Лотгерингу, можно объяснить сравнительно низкие значения энергии активации и удельного сопротивления стехиометрического марганцевого феррита.

Поскольку в окрестности состава $x = 1$ концентрация ионов марганца в октаэдрической подрешетке сравнительно мала, за проводимость ответственны лишь перескоки $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$; так, проводимость остается электронной также и при составе $x > 1$. Данные о зависимости удельного сопротивления и энергии активации от x при 300 К вместе с теоретической кривой Лотгеринга приведены на фиг. 7.2. Видно, что сопротивление монотонно возрастает с ростом x, в согласии со сделанным ранее замечанием по поводу вклада дырочной проводимости как условия существования максимума электрического сопротивления и энергии активации. Если выводы Лотгеринга справедливы, то все же необходимо как-то объяснить низкое значение магнитного момента, например предположив, что магнитные моменты некоторых ионов Mn^{2+} имеют обратное направление [54].

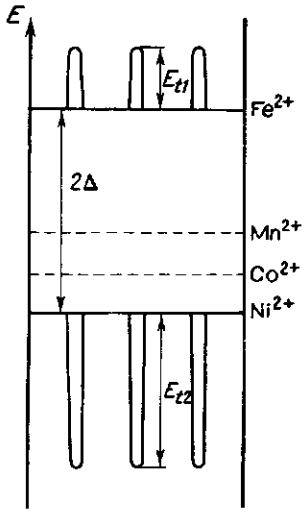
Альтернативную модель предложил Шимпа [55]. В ней предполагается, что пары Mn^{3+} — Fe^{2+} стабилизируются в октаэдрических позициях под влиянием эффекта Яна — Теллера, причем для отрыва электрона от такой пары и для образования свободного носителя заряда требуется энергия активации порядка 0,3 эВ. В этом случае отпадают трудности, связанные с необходимостью объяснения величины магнитного момента.

Если сравнить энергетические уровни электронов в ферритах $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFeO_4$, которые можно определить путем анализа данных по электропроводности, проведенного так же, как это было сделано Йонкером в случае $CoFe_2O_4$, то они распределятся в последовательности

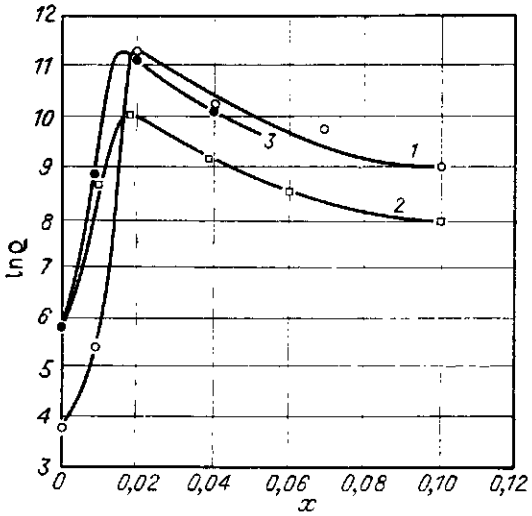
$$Ni^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} \leqslant Fe^{2+}.$$

Различие между уровнями ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} относительно мало, так что в некоторых случаях не исключена перестановка последних членов ряда. На основе развитых представлений удается довольно просто объяснить возрастание электрического сопротивления некоторых ферритов, например $NiFe_2O_4$ или $MgFe_2O_4$, при малых добавках кобальта или марганца [46—48, 56, 57]. Этот эффект известен

уже сравнительно давно; он использовался при изготовлении ферритов с высоким удельным сопротивлением [56]. Присутствие некоторого определенного количества кобальта или марганца препятствует образованию ионов Fe^{2+}, которые в противном случае появляются вследствие потери кислорода при окончательном обжиге при высоких температурах. Благодаря введению примесных ионов, уровни которых лежат ниже уровня ионов Fe^{2+} (фиг. 7.15), электроны получают возможность заполнять сначала эти уровни.



Фиг. 7.15. Положение уровней Mn^{2+} и Co^{2+}, которые при добавлении в $NiFe_2O_4$ препятствуют возникновению ионов Fe^{2+}. (По Элвеллу [57].)



Фиг. 7.16. Влияние легирования марганцем и кобальтом на удельное сопротивление никелевого феррита: $MgFe_{1,4}Mn_xO_{4-}$ (*1*); $NiFe_{1,9}Mn_xO_{4\pm}$ (*2*); $NiFe_{1,9}Co_xO_{4\pm}$ (*3*). (По Ван Уитерту [56].)

Со статистической точки зрения такое влияние примесных ионов можно представить себе следующим образом. При нарушении стехиометрии, которая вызывается потерей кислорода, уровень Ферми смещается ближе к уровню Fe^{2+}, а уровень примесных ионов в известной степени препятствует такому смещению, «задерживает» его, так что для образования носителей заряда, т. е. возникновения ионов Fe^{2+}, по-прежнему требуется сравнительно большая энергия. Лишь после того как уровни примесных ионов полностью заполнятся, уровень Ферми приблизится к уровню Fe^{2+}, энергия активации для возникновения носителей станет практически равной нулю и проводимость начнет резко возрастать. Данные, иллюстрирующие влияние добавки Mn(Co) на электропроводность, представлены на фиг. 7.16.

Физические причины локализации электронов. Границы применимости зонной модели

Из предыдущего рассмотрения следует, что с точностью до некоторых упомянутых сразу исключений (стр. 418 и далее) можно объяснить возникновение электропроводности окислов переходных элементов, исходя из представления о локализованных внешних электронах. Если бы это было не так и в соответствии с зонной теорией электроны принадлежали бы всем атомам кристалла (или по крайней мере атомам какой-либо из подрешеток), то бо́льшая часть окислов переходных элементов должна была бы обладать металлической проводимостью, поскольку образованная $3d$-электронами зона была бы заполнена лишь частично [1]). Даже предположив, что d_ε- и d_γ-электроны образуют раздельные зоны, мы не смогли бы объяснить электрические свойства большинства рассматриваемых окислов. Так, например, у ионов Ni^{2+} в октаэдрической координации $3d_\varepsilon$-уровень заполнен полностью, тогда как $3d_\gamma$-уровень заполнен лишь наполовину. Следовательно, если бы была применима зонная модель, $3d_\gamma$-зона была бы не полностью заполненной и вещество должно было бы обнаруживать электропроводность. Однако чистый NiO является диэлектриком.

Указанное противоречие не удается удовлетворительным образом устранить, даже предположив, что вследствие магнитного упорядочения каждая зона распадается на две разделенные зоны из-за разной ориентации спинов в различных подрешетках. В таком случае в точке Кюри или в точке Нееля характер электропроводности должен был бы меняться, что не подтверждается опытными данными для большинства магнитных окислов. Лишь в некоторых случаях, когда рассматриваемые окислы обладают достаточно низкой кристаллической симметрией, с помощью зонной модели можно правдоподобным образом объяснить их поведение, характерное для типичных диэлектриков. Объяснение заключается в том, что кристаллическое поле низкой симметрии вызывает такое расщепление зоны, в результате которого возникает обычная схема заполненной зоны, отделенной от лежащей над ней пустой зоны проводимости зоной запрещенных энергий [58].

Вместе с тем следует отметить, что магнитные моменты ионов совпадают со значениями, измеренными в сильно разбавленных магнитных веществах, и соответствуют магнитным моментам свободных ионов в кристаллическом поле. Это обстоятельство указывает на реальность представления о локализации электронов (см. § 1.2 и 1.3). Такой вывод следует из того, что заполненные зоны (условие того, что вещество является диэлектриком), как правило, обусловливают диамагнитные свойства, которые принципиально

[1]) В случае атомов (ионов) с $3d^n$-конфигурацией $0 < n < 10$.

отличаются от свойств свободных ионов и разбавленных магнитных систем. Дополнительные данные, подтверждающие локализацию d- или f-электронов, дают оптические спектры [1]).

Хотя приведенные факты убедительно подтверждают предположение о существовании локализованных электронов в большинстве изучаемых нами магнитных окислов, целесообразно тем не менее указать здесь на два обстоятельства. Во-первых, этот вывод нельзя автоматически применять ко всем окислам переходных элементов. Действительно, имеется целый ряд окислов, обладающих металлическими свойствами, так что d-электроны в них, по-видимому, не локализованы. Последнее обстоятельство, как мы позднее увидим, важно при установлении причин локализации. Во-вторых, даже если считать доказанной локализацию d-электронов, это еще не обязательно означает, что электропроводность обусловливается движением *именно этих* электронов. Как уже упоминалось ранее при детальном обсуждении электропроводности NiO, в зонах, которые первоначально соответствовали p- или s-электронам, может возникнуть и примесная проводимость. Поскольку ширина таких зон обычно велика, наблюдаемые свойства аналогичны свойствам нормальных полупроводников. Этот вопрос мы обсудим позже (см. стр. 459 и далее).

Постараемся выяснить теперь, какими физическими причинами обусловливается *качественно* различное поведение внешних электронов переходных ионов в окислах и некоторых других веществах по сравнению с внешними электронами других атомов в кристаллах. Кроме того, интересно выяснить, каким образом можно было бы с единой точки зрения описать и объяснить оба случая — «локализованных» электронов и свободных «зонных» электронов [2]). Поскольку развитие всеобъемлющей теории требует сравнительно больших затрат времени и места, ограничимся лишь качественным обсуждением основных физических идей. При этом мы снова будем по отдельности рассматривать случай, соответствующий собственной проводимости, для которой характерно, что на каждый атом (ион) переходного элемента в кристалле в среднем приходится целое число электронов, и случай примесной проводимости, когда это число не является целым. При этом к первой группе, помимо стехиометрических окислов, например NiO (стр. 423), в более широком смысле могут быть отнесены и металлы. Как мы увидим, такое разделение имеет более глубокие физические основы, поскольку

[1]) Спектры некоторых окислов, например NiO, аналогичны спектрам гидратированных комплексов соответствующих катионов и согласуются с выводами теории кристаллического поля или соответственно поля лигандов.

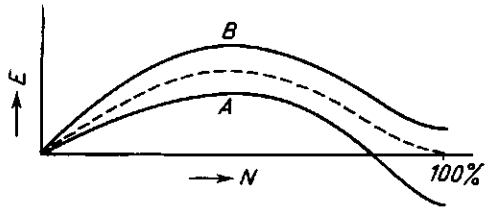
[2]) Этим мы никоим образом не хотим создать впечатления, что существует принципиальная возможность рассматривать локализованные и коллективизированные d-электроны лишь как два предельных случая одной и той же физической ситуации. Согласно Мотту, такой подход невозможен, а как показал Гудинаф [59], локализованные и коллективизированные электроны в кристалле термодинамически представляют собой *две различные фазы*.

главные механизмы, приводящие к локализации, различны для обеих упомянутых групп: в первом случае это *электростатическое кулоновское взаимодействие* между электронами, которое коррелирует их взаимодействие и может приводить к локализации, а во втором случае — *электрон-фононное взаимодействие*, приводящее к так называемому *самозахвату* электронов или дырок.

Собственная проводимость. Переход Мотта. Вопрос о том, почему d-электроны в некоторых случаях локализованы (NiO), а в других не локализованы (металлический никель), впервые рассмотрел Мотт. В ряде работ [32, 60, 61] он осветил основные аспекты проблемы и показал, какое значение для локализации d-электронов имеет расстояние между соседними атомами (ионами) в кристалле. Если межатомные расстояния малы, то вследствие перекрытия атомных волновых функций возникает зона и (внешние) электроны могут свободно перемещаться по кристаллу. Напротив, при больших расстояниях между атомами электроны локализованы на отдельных ионах, и соответствующие волновые функции лишь незначительно отличаются от волновых функций свободных атомов. При этом существенно, что переход от коллективных к локализованным электронным состояниям происходит хотя и непрерывно, но относительно резко в области некоторого определенного критического межатомного расстояния R_c (*переход Мотта*). Поэтому все вещества, за немногими исключениями, можно разбить на два резко отличающихся класса, а именно металлы, с одной стороны, и диэлектрики (полупроводники) — с другой. В дальнейшем эта первоначальная концепция Мотта была развита и переработана [59, 62, 63, 65]; кроме того, она послужила отправным пунктом для теории косвенного обмена Андерсона [62, 63] (см. § 3.4). Воспользуемся теперь аргументацией Андерсона и кратко изложим основные физические соображения, говорящие в пользу справедливости представлений Мотта.

Рассмотрим чистый NiO и предположим, что $3d$-электроны локализованы на отдельных ионах никеля, т. е. каждый ион Ni обладает ровно восьмью $3d$-электронами. Чтобы иметь возможность сравнивать модель локализованных электронов с зонной моделью, укажем, как осуществляется переход от одной модели к другой, и рассмотрим энергетический баланс такого перехода. Поскольку в зонной модели электроны делокализованы и могут свободно, не взаимодействуя друг с другом, перемещаться в кристалле, вполне возможно, что в некоторый определенный момент времени у какого-нибудь иона одновременно окажется большее число электронов, чем соответствует его нормальной валентности. Первый шаг к образованию зоны состоит, следовательно, в том, что электрон смещается от какого-либо иона никеля к другому, в результате чего образуется «полярное» состояние с ионизованной

парой $Ni^+ + Ni^{3+}$ [1]). Для образования такой пары необходима определенная энергия, которая по существу имеет смысл кулоновской корреляционной энергии и которая эквивалентна энергии U, вычисленной в связи с рассмотрением собственной проводимости NiO (стр. 424). Эта энергия, разумеется, соответствует лишь смещению электрона при сохранении его локализованности. Однако, допуская возможность свободного перемещения электрона по кристаллу, мы тем самым в действительности выигрываем определенную энергию, равную отрицательной кинетической энергии,



Фиг. 7.17. Зависимость энергии кристалла от числа N делокализованных электрон-дырочных пар. (По Мотту [32].)

которой обладает электрон на дне зоны проводимости [2]). Если обозначить ширину зоны через $\mathscr{E}_{be}$, то полученный таким образом выигрыш в энергии равен $(1/2)\,\mathscr{E}_{be}$. Аналогично выигрыш в энергии за счет делокализации дырки (Ni^{3+}) составляет $(1/2)\,\mathscr{E}_{bh}$, так что мы приписываем ей энергию, соответствующую потолку заполненной зоны, имеющей ширину $\mathscr{E}_{bh}$. Для s- и p-электронов выигрыш в энергии за счет делокализации, как правило, достаточен, чтобы скомпенсировать корреляционную энергию U диссоциированной электрон-дырочной пары, поэтому образование зон оказывается энергетически выгодным. Наоборот, для $3d$-электронов энергия $\mathscr{E}_b$ составляет обыкновенно лишь от 1 до 2 эВ, тогда как энергия U может достигать 15 эВ [64]. Таким образом, при образовании полярного состояния полная энергия кристалла возрастает. Если, однако, возникновение свободных электрон-дырочных пар продолжается, то их концентрация возрастает; в результате корреляционная энергия постепенно уменьшается вследствие влияния электростатического экранирования движущихся электронов. Соответственно энергия кристалла, представленная на фиг. 7.17 как функция числа образовавшихся делокали-

---

[1]) Электрон должен сместиться на такое расстояние, чтобы он оказался вне области, где он испытывал бы противоположное электростатическое взаимодействие с дыркой, которая остается после него на ионе Ni^{3+}. В противном случае возникает связанное состояние, экситон, который не переносит электрического заряда.

[2]) Локализованное полярное состояние имеет энергию, приблизительно соответствующую середине зоны.

зованных пар, обнаруживает максимум при некоторой определенной концентрации пар.

Различие между диэлектриком и металлом проявляется тогда при полной ионизации, т. е. в том случае, если у всех ионов Ni^{2+} отнято по одному электрону и этим электронам предоставлена возможность свободно перемещаться по кристаллу, как это принимается в зонной модели. В металле такое состояние будет обладать меньшей энергией, чем исходное состояние с локализованными электронами, тогда как для диэлектрика ситуация будет обратной. Из изложенного следует, что реализация того или другого из этих двух случаев определяется соотношением между величиной кулоновской корреляционной энергии, с одной стороны, и шириной зоны $\mathscr{E}_b$ — с другой. Обе эти энергии весьма чувствительны к межатомному расстоянию R. При уменьшении R растет влияние электростатического экранирования на корреляционную энергию, величина и радиус действия силы, связывающей друг с другом возбужденную пару электрон — дырка (экситон), убывают, что приводит к уменьшению энергии, необходимой для делокализации электронов. Однако при малых межатомных расстояниях одновременно растет и перекрытие атомных волновых функций, а следовательно, и ширина зоны $\mathscr{E}_b$. В результате энергия, выигрываемая при делокализации электрона и дырки, увеличивается, что еще более благоприятствует возникновению делокализованного состояния. Исходя из приведенных соображений, мы можем, следовательно, предсказать, что межатомные расстояния $R(A)$, $R(B)$ для состояния A, соответствующего металлу, и состояния B, соответствующего диэлектрику (фиг. 7.17), должны удовлетворять неравенству $R(A) < R(B)$. Далее, легко видеть, что существует определенное критическое межатомное расстояние R_c, $R(A) < R_c < R(B)$, для которого энергии локализованного и делокализованного состояний точно равны друг другу (пунктирная кривая на фиг. 7.17).

Вследствие четкого различия между локализованным и «коллективным» электронным состоянием квантовомеханическое описание этих двух случаев также будет существенно различным. Волновые функции локализованных электронов очень близки к волновым функциям электронов в (свободных) атомах, и адекватным описанием является приближение Гайтлера — Лондона. В этом приближении взаимодействие между атомами рассматривается как слабое возмущение, которое лишь незначительно модифицирует атомные волновые функции. Сильная связь с фононным спектром приводит к возникновению локализованной квазичастицы — полярона малого радиуса, теория которого [66—72] позволяет получить квантовомеханическое описание обмена валентностями (см. ниже). Поскольку на один атом приходится целое число электронов, в основном состоянии (при 0 К) возможны лишь такие движения, при которых два электрона, принадлежащие различным атомам, обмениваются местами (обмен); очевидно, что при таком движении перенос заряда невозможен. Наоборот, в зонной модели рассматривается электрон, свободно движущийся в периодическом поле образующих решетку ионов.

Вследствие периодичности задачи решение имеет вид блоховских волн (см. § 1.2):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}),$$

представляющих собой плоские волны, модулированные по амплитуде периодической функцией $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с периодом, равным постоянной решетки. Существование зонного спектра таких обобществленных электронов, которые с равной вероятностью могут быть обнаружены около произвольного атома в кристалле, также является следствием периодичности потенциального поля, в котором движется электрон. Качественно такое поведение не зависит от величины связи электрона с отдельным атомом (ионом), т. е. от величины периодического потенциала, однако, с другой стороны, с ростом связи уменьшается ширина зоны $\mathscr{E}_b$ и возрастает ширина зоны запрещенных энергий E_g. Движущийся электрон в состоянии, отвечающем нижнему краю (дну) зоны, фактически может быть описан как свободный электрон с некоторой эффективной массой m^*, которая возрастает при увеличении силы связи, а следовательно, и при уменьшении ширины зоны $\mathscr{E}_b$ [1]). Существование спонтанного перехода между локализованным и коллективным электронным состояниями подтверждается расчетами, проведенными для некоторых простых систем (например, молекулы водорода [62, 63] и моделей [73]).

Чтобы понять физический смысл постулированного Моттом критического межатомного расстояния R_c, следует иметь в виду, что должно существовать определенное перекрытие волновых функций соседних ионов, которое определяет и необходимую ширину зоны. С этой точки зрения можно рассматривать перекрытие, характеризуемое соответствующим интегралом перекрытия $\mathfrak{S}$ (ср. т. 1, стр. 312), как величину первичную и определяющую возникновение зоны, и заменить критическое расстояние R_c некоторым критическим значением интеграла перекрытия $\mathfrak{S}_c$. Преимущество такой замены станет очевидным, если вспомнить, что, помимо рассмотренного Моттом прямого перекрытия волновых функций катионов, существует также перекрытие с участием анионов. Такой вид перекрытия (катион — анион — катион) обусловливает ковалентный вклад в связь (σ- и π-связь) и играет важную роль в возникновении косвенного обмена (см. § 3.4). Упомянутое критическое значение $\mathfrak{S}_c$ можно рассматривать практически как общее для всех типов перекрытий.

Описанное обобщение представлений Мотта принадлежит Гудинафу [59, 65]; в их справедливости можно убедиться на примере окислов со структурой перовскита. В этой структуре $3d^n$-катионы образуют простую, почти кубическую решетку. Вследствие этого можно, как мы и делали при рассмотрении косвенных обменных взаимодействий (см. т. 1, стр. 314), пренебречь всеми взаимодействиями и перекрытиями, за исключением тех, которые приближенно соответствуют 180°-ному расположению катион — анион — катион. В общем случае тогда имеется два интеграла перекрытия, которые представляют для нас интерес. Обозначим их через $\mathfrak{S}_\pi$ и $\mathfrak{S}_\sigma$.

[1]) См. § 1.2; величина m^* обратно пропорциональна второй производной от энергии по квазиимпульсу d^2E/dk^2, которая тем меньше, чем уже зона.

Таблица 7.4

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ И НЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ (КОЛЛЕКТИВНЫЕ) ЭЛЕКТРОНЫ В ОКИСЛАХ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА *)

$(n_\varepsilon, n_\gamma) = (0,0)$ $S = 0$	(1,0) 1/2	(2,0) 1	(4,0) 1	(3,0) 3/2	(3,1) 2	(3,2) 5/2	(4,2) + (6,0) 2 + 0	(6,1) 1/2
WO_3	Na_xWO_3	ReO_3						
$SrTiO$		$CaVO_3$	$SrMoO_3$	$SrRuO_3$[a,б] $SrFeO_3$[a]	$CaMnO_3$			
	$LaTiO_3$ I $A_c < A_\pi < A_\sigma$		$LaVO_3$	$LaCrO_3$	$LaMnO_3$	$LaFeO_3$ III $A_\pi < A_\sigma < A_c$	$LaCoO_3$[б]	$LaRhO_3$[a]
			II $A_\pi < A_c < A_r$					$LaNiO_3$[a] II

*) По Кемени [64].
а) Низкое спиновое состояние.
б) Co^{III} при 0 К; обе формы Co^{III} ($S = 0$) и Co^{3+} ($S = 2$) при $T > 0$ К; соединение $SrRuO_3$ характеризуется ферромагнитным моментом ($S_{эфф} = 0{,}4$).

Если расположить отдельные окислы со структурой перовскита в виде прямоугольной таблицы таким образом (табл. 7.4), чтобы соединения с одинаковым зарядом катионов находились в одной и той же строке, а в одном и том же столбце располагались соединения с одинаковой электронной конфигурацией (спином), то, как показал Гудинаф, можно выделить три области I, II, III, которые различаются состоянием d_ε- и d_γ-электронов. В области I делокализованы оба электрона, в области II — только d_ε-электроны, в то время как d_γ-электроны остаются локализованными, и, наконец, в области III локализованы как d_ε-, так и d_γ-электроны. Соответствующие соотношения между интегралами перекрытия указаны непосредственно в табл. 7.4. Приведенная классификация основана на комплексной оценке электрических, магнитных и кристаллографических данных для этих окислов. Металлические или диэлектрические (полупроводниковые) свойства данного вещества зависят при этом от конкретной электронной структуры, от числа d_ε- и d_γ-электронов, а также от возможного расщепления соответствующих зон кристаллическим полем более низкой симметрии или вследствие других причин.

Так, например, $LaNiO_3$ и $LaRhO_3$ попадают в одну и ту же область (II), однако обнаруживают совершенно различные электрические свойства. Первое из этих двух соединений обладает парамагнетизмом Паули, как металл, второе представляет собой полупроводник со сравнительно узкой запрещенной зоной. Такие различия объясняются различными электронными конфигурациями ионов Ni^{III} и Rh^{III}. Оба иона имеют заполненные d_ε-оболочки (d_ε^6) (полный набор d_ε-электронов), но Ni^{III} обладает еще одним d_γ-электроном, который по предположению принадлежит зоне, образованной из комбинации орбит $d_\gamma \equiv d_\sigma$ и p_σ. Эта зона, таким образом, заполнена лишь частично, чем и определяются металлические свойства $LaNiO_3$. Более подробное обсуждение других приведенных в таблице перовскитов содержится в работе Гудинафа. Отметим, что в области III находятся исключительно окислы, содержащие ионы в высокоспиновом состоянии. Это указывает на важность корреляционной энергии внутриатомного обмена, которая в таких ионах в основном обусловливает локализацию d-электронов, т. е. играет доминирующую роль по сравнению с влиянием кристаллического поля или соответственно поля лигандов.

В окислах с 90°-ным расположением катионов обычно имеет место конкуренция между прямым взаимодействием катион — катион и 90°-ным косвенным взаимодействием катион — анион — катион. Как показывает анализ обменных взаимодействий в монооксилах MO со структурой NaCl и B — B-взаимодействий в оксидных шпинелях (см. т. 1, стр. 314 и далее), прямое взаимодействие катион — катион в большинстве случаев преобладает над

90°-ным косвенным обменным взаимодействием. Отсюда следует, что прямое перекрытие d-орбит в этих случаях, по-видимому, больше, чем непрямое перекрытие, включающее также и орбиты анионов. При таком предположении имеет смысл попытка определить критическое расстояние R_c, отвечающее переходу Мотта. В табл. 7.5 приведены основные данные по MO-окислам, которые

Таблица 7.5

МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ $M-M$ ДЛЯ ПРОСТЫХ ОКИСЛОВ $M^{2+}O$ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТИП ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ [а])

Окисел	R, Å	R_c, Å [б])	Тип электропроводности
TiO [в])	2,94	3,02	Металл
VO [в])	2,89	2,92	Полупроводник $\rightleftarrows$ металл [г])
(CrO)	—	(2,80)	—
MnO	3,14	2,66	Полупр. (Диэл.)
FeO	3,03	2,95	» »
CoO	3,01	2,87	» »
NiO	2,95	2,77	» »
CuO	2,81	2,65	» »

[а]) По Гудинафу [59, 65].

[б]) Вычислено по эмпирической формуле

$$R_c^{3d}(M^{m+}\text{-окисел}) = \{3{,}20-0{,}05\ m-0{,}03\,(Z-Z_{Ti})-0{,}04S\,(S+1)\}\ \text{Å}$$

при $m=2$; здесь m — валентность соответствующего иона переходного металла, Z — его порядковый номер в периодической системе и S — его спин.

[в]) Обычно имеются значительные концентрации вакансий как в катионной, так и в анионной подрешетках, а также сильные отклонения от стехиометрии. Соединение TiO_x существует в области $0.6 < x \leqslant 1{,}26$, VO_x в области $0{,}15 \leqslant x \leqslant 1{,}33$.

[г]) Исследования, проведенные в последнее время, не подтвердили существование этого перехода при заданном постоянном составе [65]; однако энергия активации круто спадает при уменьшении x.

все, за исключением CuO, обладающего моноклинной симметрией, и CrO, не встречающегося в виде стабильного соединения, имеют структуру типа NaCl. Среди этих окислов TiO представляет собой типичное металлическое вещество, проявляющее парамагнетизм Паули, а при низких температурах (<1.5 K) — сверхпроводимость. Аналогично для VO, по-видимому, выполняется условие $R \leqslant R_c$, поскольку у этого окисла полупроводниковые свойства скачкообразно переходят в металлические, что рассматривается как доказательство существования узкой d-зоны. Если пропустить следующий далее CrO, то мы приходим к окиси марганца MnO, которая, так же как и последующие члены ряда, представляет собой диэлектрик. Во всех случаях можно ожидать, что $R > R_c$.

Значения R_c, полученные для отдельных окислов с помощью эмпирической формулы Гудинафа, сравниваются в табл. 7.5 с истинными расстояниями и, как можно видеть, согласуются с этим выводом.

Попытки обнаружить существование критического расстояния предпринимались также и для некоторых ванадиевых шпинелей [13, 74]. Примером такой шпинели, в которой, по-видимому, межатомное расстояние между соседними катионами приближается к упомянутому выше критическому значению (т. е. $R \geqslant R_c$), может служить CoV_2O_4. Эта ванадиевая шпинель обладает полупроводниковыми свойствами, однако по сравнению с подобными же ванадиевыми шпинелями характеризуется очень низким значением энергии активации и одновременно очень малым расстоянием между соседними V-ионами ($R = 2{,}972$ Å). В противоположность этому соединение LiV_2O_4 при расстоянии между ионами ванадия R, равном 2,91 Å, обладает уже металлическими свойствами [76].

Из приведенного обзора ясно, что, исходя из представлений Мотта и Гудинафа, чистые стехиометрические окислы переходных металлов можно разделить на металлические и неметаллические (диэлектрики, полупроводники) соединения, не впадая при этом в противоречия с данными опыта. Конечно, следует признать (на это обратил внимание Адлер [58]), что *не обязательно во всех случаях* для объяснения неметаллических свойств исходить из концепции Мотта, поскольку неметаллические свойства иногда могут быть объяснены на основе зонной модели (при учете расщепления d-зоны вследствие низкой кристаллической симметрии или антиферромагнитного упорядочения). Нельзя забывать также и о том, что так называемый моттовский переход экспериментально до сих пор непосредственно не наблюдался (эксперименты с использованием высоких давлений) — см., однако, [75]. Тем не менее рассмотренную концепцию можно принять без всяких оговорок, поскольку она объясняет, по крайней мере качественно, большое количество весьма разнородных экспериментальных данных, и пока нет никаких фактов, которые опровергали бы эту гипотезу. С другой стороны, имеется определенная группа окислов, для которых характерно превращение полупроводник (диэлектрик) $\rightleftarrows$ металл и которые по этой причине не могут быть однозначно отнесены ни к одной из названных двух групп.

Естественно предположить, что таким свойством обладают окислы, для которых выполняется условие $\mathfrak{S} \approx \mathfrak{S}_c$ (или $R \approx R_c$). Иногда это действительно оказывается так. Однако можно показать [58], что для бо́льшей части подобных случаев переход Мотта нельзя считать непосредственно ответственным за превращение и что здесь главную роль играет изменение симметрии кристалла или магнитного состояния и т. п. Как показал Гудинаф [77],

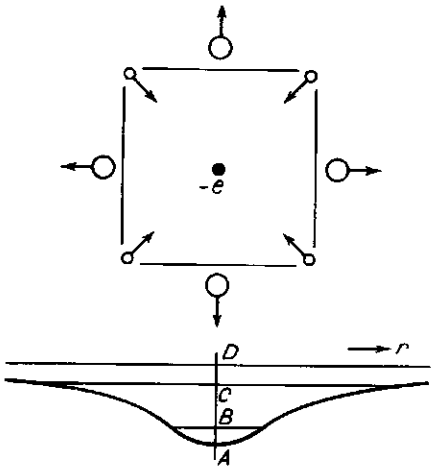
ситуация здесь усложняется тенденцией к образованию ковалентных связей, в которых участвуют $3d$-электроны. Эти связи часто имеют локальный характер, поскольку они, как правило, связывают пару атомов или группу атомов в кристалле. Тогда электроны, принимающие участие в образовании связи, не обладают свойствами делокализованных электронов, хотя их поведение и существенно отличается от поведения локализованных «атомных» электронов. Этот вопрос будет еще раз кратко затронут ниже (см. § 7.3).

Примесная проводимость; полярон. Перейдем теперь к примесной проводимости, при которой на каждый атом уже не приходится целое число электронов. Примером снова может служить окись никеля, в которой небольшая часть ионов никеля замещена литием. Посредством такого замещения в решетку Ni^{2+}-ионов вводится определенное число дырок, которые соответствуют более высоким валентным состояниям никеля (Ni^{3+}) и приводят к возникновению проводимости посредством обмена валентностями. С равным успехом, естественно, можно было бы рассмотреть какой-либо другой полупроводниковый окисел с регулируемой валентностью, в котором вместо дырок содержалось бы известное количество «избыточных» электронов. Перескоковый механизм проводимости реализуется в тех случаях, когда электроны локализованы на отдельных ионах, так что их движение по кристаллу имеет характер диффузии, при которой электроны или дырки с некоторой определенной средней частотой перескакивают от иона к иону. Теория, следовательно, должна прежде всего объяснить такую локализацию.

Проблема не столь проста, как это может показаться на первый взгляд, и нам не удастся справиться с ней одними лишь рассуждениями о влиянии межатомного расстояния, как это мы делали при обсуждении собственной проводимости. Причина заключается в том, что вследствие эквивалентности ионов в решетке ни избыточная дырка, ни избыточный электрон не могут быть локализованными; напротив, они могут с равной вероятностью находиться около любого иона, поэтому для адекватного описания следует использовать волны блоховского типа [1]). Простое увеличение расстояния между соседними ионами, хотя и может повлиять на ширину зоны, а следовательно, и на энергию делокализованного электрона, не в состоянии устранить делокализации. Для локализации электрона или дырки необходимо снять вырождение,

[1]) Эту делокализацию можно сравнить с делокализацией отклонения спина в упорядоченной магнитной структуре, что приводит к возникновению спиновых волн (см. т. 1, § 3.1, стр. 232). Следует отметить, что делокализация избыточного электрона или дырки возникает также и при применении приближения Гайтлера — Лондона.

обусловленное эквивалентностью узлов решетки. Как впервые показал Ландау [31], вырождение может быть снято за счет достаточно сильной поляризации решетки в окрестности электрона. Поляризация, которую следует рассматривать как проявление взаимодействия между электроном и колебаниями решетки (фононами), вызывается избыточным электрическим зарядом, положительным в случае дырки и отрицательным в случае электрона.



Фиг. 7.18. Возникновение поляризации в окрестности электрона и форма возникающей потенциальной ямы. (По Герни [78].)
Через A, B, C, D обозначены энергетические уровни электрона.

Вследствие поляризации вокруг электрона возникает потенциальный барьер. Если поляризация достаточно велика, дырка или электрон могут быть захвачены в потенциальную яму. Возникновение поляризации в окрестности электрона и форма потенциальной ямы, в которую захватывается электрон или дырка, схематически показаны на фиг. 7.18.

Поляризации, которая активно проявляется в этом процессе, соответствуют смещения ионов из их исходных позиций (фиг. 7.18). Простой поляризации электронных облаков соседних ионов недостаточно для возникновения потенциальной ямы, поскольку время релаксации очень мало, так что движение рассматриваемого электрона (дырки) мгновенно согласовывается с движением других электронов. Очевидно, что электрон, куда бы он ни двигался, создает такую поляризацию, при которой не возникает препятствий его движению. Наоборот, ионы вследствие их большой инерционной массы могут следовать за движением электрона или дырки лишь с известным запозданием. Именно такая поляризационная инертность может привести к захвату электрона. Величина «инерционной» поляризации приблизительно пропорциональна разности $1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$, где ε_0 и ε_∞ — статическая и высокочастотная (оптическая) диэлектрические проницаемости.

Назовем *поляроном* электрон, захваченный или связанный с созданной им областью поляризации [1]). Полярон представляет собой квазичастицу в кристалле, имеющую определенную эффективную массу, которая, как правило, значительно больше эффективной массы «свободного» электрона. В том случае, когда электрон оказывает сильное поляризующее влияние на окружающие ионы, что соответствует сильному электрон-фононному взаимодействию, полярон (а следовательно, и электрон или дырка) локализуется, и его движение по кристаллу осуществляется посредством перескокового механизма, аналогичного механизму обмена валентностями. В этом случае говорят о поляроне малого радиуса. Если, наоборот, взаимодействие электронов с фононами (с решеткой) является слабым, то полярон может относительно свободно двигаться по кристаллу; его движение описывается волнами блоховского типа, а соответствующие энергии образуют зону, подобно тому, как это происходит в случае нелокализованного электрона. В таком случае говорят о поляроне «большого радиуса». Очевидно, что эффективная масса полярона малого радиуса существенно больше эффективной массы полярона большого радиуса.

Согласно Хейксу [79], минимальную эффективную массу, которой должен обладать электрон (или полярон), чтобы он был локализованным, можно оценить следующим приближенным образом. Средняя кинетическая энергия частицы с эффективной массой m^* и импульсом p равна

$$\frac{p^2}{2m^*}=\frac{(h/\lambda)^2}{2m^*}\approx kT,$$

так что для «размера» λ частицы имеем

$$\lambda=\frac{h}{(2m^*kT)^{1/2}}.$$

Для выполнения условия $\lambda \approx a$ (где a — межатомное расстояние) необходимо, чтобы при $T \approx 300$ К и $m^* \approx 10^{-25}$ г величина m^*/m имела порядок 10^2.

В соответствии с перескоковым механизмом для движения локализованного полярона малого радиуса необходима некоторая отличная от нуля энергия активации. Эта энергия соответствует работе, требующейся для такого изменения деформационного потенциала на соседних узлах решетки, между которыми должен произойти перескок, чтобы эти позиции снова стали эквивалентными (и, следовательно, вырожденными). Перескок происходит в тот момент, когда вследствие колебаний решетки посредством поглощения либо испускания фонона (фононов) снимаются различия между деформационными потенциалами в области, поляризованной локализованным электроном, и соседней с ней. Таким образом, энергия активации связана с вероятностью перескока, а следовательно, с подвижностью полярона. В общем случае она ниже энергии, необходимой для освобождения электрона из поляризационной потенциальной ямы (диссоциация полярона). Можно, однако, представить себе и такой процесс, при котором поглощение фонона приводит к диссоциации полярона, а освободившийся электрон в течение некоторого короткого времени свободно движется как «чистый» электрон [77].

[1]) Обзор новейших представлений по этому вопросу см. в работе [153*].— *Прим. ред.*

Следует указать, что при $T \to 0$К образование узких блоховских зон должно происходить и в случае поляронов малого радиуса. При этом колебания решетки будут приводить лишь к рассеянию полярона и ограничивать среднюю длину его свободного пробега. Как, однако, показал Хольштейн [67], ширина поляронной зоны очень быстро падает с ростом числа фононов в решетке (а следовательно, с повышением температуры), так что зонная проводимость, обусловленная поляронами малого радиуса, существует лишь в области самых низких температур. Переход из состояния, для описания которого достаточно зонной модели, в локализованное состояние определяется требованием, что неопределенность в энергии, которую в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга можно представить в виде $\hbar/\tau$, где τ — время релаксации [1]), должна превышать ширину зоны $\mathscr{E}_b$; иначе говоря, должно выполняться условие

$$\frac{\hbar}{\tau} \gtrsim \mathscr{E}_b. \qquad (7.23)$$

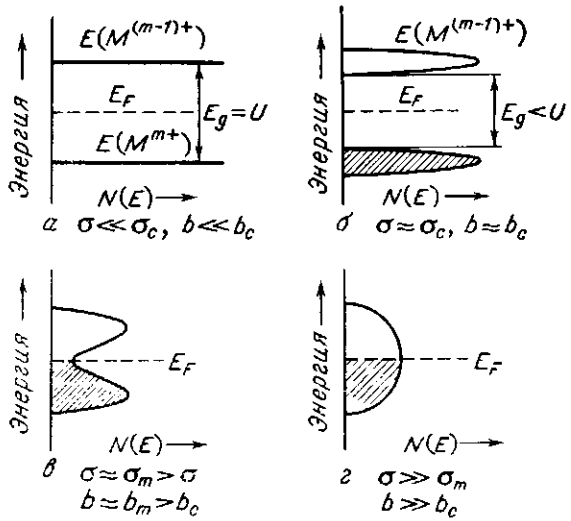
Поскольку время релаксации τ уменьшается при увеличении взаимодействия электронов с решеткой, это соотношение наглядно показывает значение электрон-фононного взаимодействия для локализации электрона. С другой стороны, зависимость от ширины зоны $\mathscr{E}_b$ означает, что локализация легче возникает в таких кристаллах, в которых атомы переходных элементов расположены достаточно далеко друг от друга, т. е. когда их взаимное влияние, перекрытие атомных волновых функций, а следовательно и ширина зоны малы. Таким образом, мы видим, что расстояние между атомами играет важную роль и в случае примесной проводимости. Интересные данные, указывающие на влияние расстояния между катионами на вероятность перескока электронов и тем самым на электропроводность, получил Завета [80] при исследовании анизотропии проводимости окислов со структурой магнетоплюм-

[1]) Время релаксации означает среднее время, в течение которого электрон, или в нашем случае полярон, беспрепятственно распространяется в виде волны в кристалле. Иными словами, оно равно промежутку времени, в течение которого состояние движения частицы не изменяется, и его, следовательно, можно рассматривать как время между двумя последовательными «столкновениями» с фононами.

бита $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M = Ba, Pb). Следует отметить, что носители заряда, создаваемые при собственной проводимости, в том случае, когда происходит образование полярных состояний, например, посредством теплового возбуждения, имеют характер поляронов и являются поэтому локализованными, пока справедливо соотношение (7.23). Полная энергия активации складывается тогда из двух частей, а именно из энергии, необходимой для возбуждения, и энергии, связанной с подвижностью полярона, в согласии с приведенным выше соотношением (7.13).

Связь между зонной моделью и моделью локализированных электронов. При рассмотрении перехода Мотта (стр. 444 и далее), мы уже указывали, что переход из состояния, характеризующегося локализацией электронов, в состояние, в котором электроны делокализованы и коллективизированы, происходит резко, как и следует ожидать в случае термодинамического перехода. Различию обоих состояний соответствует и принципиально различное описание — многоэлектронные волновые функции в кристаллическом поле в случае локализованных электронов и зонная модель, т. е. одноэлектронное приближение, характеризующееся волнами блоховского типа (см. стр. 447) — в случае нелокализованных электронов. Однако такие принципиально различные способы описания служат помехой в том случае, когда нас интересует сама переходная область между локализованными и нелокализованными электронами и мы хотели бы получить более детальные сведения о том, как осуществляется переход. Поэтому в заключение данного раздела укажем, каким образом можно, по крайней мере в принципе, объединить обе точки зрения и с помощью простой схемы энергетических уровней, в основном одноэлектронного типа, проследить, что происходит при рассматриваемом переходе [41, 42, 65].

Подобная схема уровней, соответствующая одноэлектронному приближению, была введена для ионов переходных металлов при рассмотрении вопроса об их валентных состояниях (см. стр. 427). Уровень, обозначенный символом определенного валентного состояния, например Fe^{2+}, рассматривается при этом как уровень электрона, который, будучи добавлен к пяти d-электронам, образующим внешнюю оболочку иона Fe^{3+}, приводит к изменению валентного состояния $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Если считать, что этот уровень является настоящим одноэлектронным уровнем зонной теории, то следует рассматривать остальные пять d-электронов как «внутренние» электроны иона, которые вместе с другими электронами образуют собственную электронную оболочку иона (электроны ионного остова) и играют лишь пассивную роль. Подобным же образом можно определить одноэлектронный уровень Fe^{3+}, приняв, что ему соответствует «внутренняя» конфигурация $3d^4$, и т. д. Разность энергий обоих уровней выражается кулоновской корреляционной энергией и отражает тот факт, что на рассматриваемый электрон, например в случае Fe^{2+}, действует отталкивающая сила со стороны пяти других d-электронов, в то время как в случае Fe^{3+} он подвергается воздействию лишь со стороны четырех d-электронов. Оценка энергии U была произведена на стр. 424 и далее. С ростом степени делокализации необходимо.



Фиг. 7.19. Схематическое изображение уровней энергии в квазиодноэлектронной модели при переходе от локализованного к делокализованному состоянию. (По Гудинафу [65].)

Основополагающей величиной является интеграл перекрытия $\mathfrak{S}$ или интеграл переноса b, который пропорционален $\mathfrak{S}$. Имеются два критических значения $\mathfrak{S}_c$ и $\mathfrak{S}_m$ или b_c и b_m. Первое из них ($\mathfrak{S}_c$ или соответственно b_c) связано с локализацией, второе ($\mathfrak{S}_m$ или b_m) — со спонтанным зонным магнетизмом, который может возникнуть при $\mathfrak{S}_c < \mathfrak{S} < \mathfrak{S}_m$. Через $N(E)$ обозначена плотность состояний.

кроме того, учитывать эффект экранирования движущихся электронов, в результате которого величина U уменьшается. Для дальнейшего рассмотрения необходимо иметь в виду, что именно эта кулоновская корреляционная энергия обусловливает несостоятельность зонной модели и приводит к возникновению локализованных электронов.

Будем исходить из представления о локализованных электронах. В этом случае два валентных состояния (Fe^{2+}, Fe^{3+}), отличающиеся друг от друга на единицу заряда, характеризуются узкими уровнями, а число состояний (одинаковое в обоих случаях) равно числу ионов соответствующего элемента (железа) в рассматриваемом объеме кристалла. Этот случай, которому соответствует фиг. 7.19, *а*, отвечает неравенству $\mathfrak{S} \ll \mathfrak{S}_c$. Когда вели-

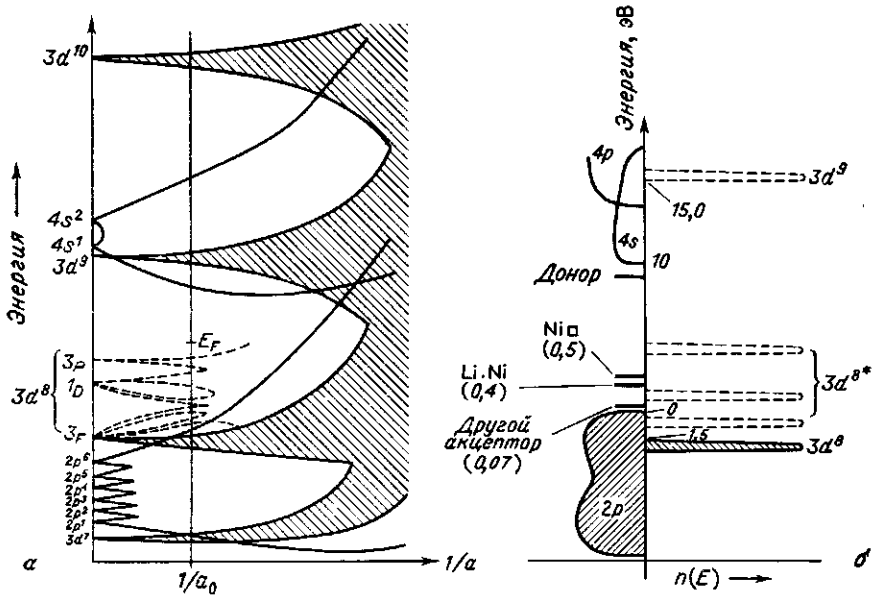
чина интеграла перекрытия $\mathfrak{S}$ приближается к критическому значению $\mathfrak{S}_c$, картина начинает меняться. Вероятность переноса электрона между соседними ионами, а следовательно, и вероятность возникновения полярных состояний возрастает. Оба рассматриваемых одноэлектронных уровня перестают быть точно определенными, и вместо них возникают узкие зоны (фиг. 7.19, *б*). Если исходный более низкий уровень был полностью заселен, а более высокий — пуст, что соответствует ситуации, когда на один из рассматриваемых ионов, между которыми происходит переход, приходится целое (не разделяемое с другим ионом) число *d*-электронов, вещество по-прежнему остается диэлектриком (или соответственно полупроводником), и лишь величина энергии E_g, которая первоначально была равна энергии U, слегка уменьшается. При дальнейшем возрастании $\mathfrak{S}$ ширина расщепленных зон увеличивается, и одновременно уменьшается ширина запрещенной зоны E_g. Однако кулоновская корреляционная энергия U все еще остается отличной от нуля, даже когда обе зоны перекрываются (фиг. 7.19, *в*).

Влияние корреляции проявляется также в том, что в месте перекрытия зон плотность состояний остается малой. Такая ситуация благоприятна для возникновения спонтанного зонного магнетизма нелокализованных электронов (см. § 7.3, стр. 474). Наконец, при дальнейшем возрастании $\mathfrak{S}$ последовательно исчезает «зонная горловина», $U \to 0$, и обе зоны объединяются, образуя одну зону обычной формы (фиг. 7.19, *г*), для которой можно пренебречь кулоновским корреляционным взаимодействием. В § 7.3 мы покажем, какое влияние оказывает последовательный переход от локализованного к делокализованному состоянию на магнитные свойства *d*-электронов. Следует также подчеркнуть, что в таком простом, весьма схематическом описании мы не учитывали ни различия в поведении d_ε- и d_γ-волновых функций, ни возбужденных состояний в кристаллическом поле.

Для заполнения пробела между двумя предельными случаями обычной зонной теории, отвечающим соответственно локализованным и нелокализованным электронам, принципиальное значение имеет тот факт, что в начальной стадии делокализации возникают сначала две *различные* зоны для двух рассматриваемых валентных состояний. Это обстоятельство позволяет объяснить целый ряд внешне противоречивых свойств некоторых окислов и сульфидов переходных металлов. Благодаря этому можно, например, понять наличие полупроводниковых свойств также и в тех случаях, когда температурная зависимость подвижности указывает на «зонный» характер электропроводности. Детальное обсуждение и рассмотрение конкретных примеров содержится в работах Гудинафа [59, 65, 81]. Теоретическое рассмотрение вопроса о возникновении узких зон при преобладающем влиянии кулоновского корреляционного взаимодействия было проведено Хаббардом [73].

Как показали Фейнлейб и Адлер [41, 42], рассмотренное одноэлектронное приближение при описании *d*-электронов можно

с успехом применять и в том случае, когда мы хотим включить энергетические уровни *d*-электронов в общую схему уровней (зонного спектра) рассматриваемого вещества. Примером может служить спектр NiO, предложенный упомянутыми авторами с целью объяснить с единой точки зрения его электрические, магнитные и оптические свойства. Возникновение зонного спектра при изменении межатомных расстояний и результирующий спектр показаны на фиг. 7.20, *а* и *б*. В отличие от других моделей [18, 27]



Фиг. 7.20. Зонный спектр NiO. (По Адлеру и Фейнлейбу [41, 42].)

а — возникновение зон из атомных уровней (*a* — постоянная решетки); *б* — схема зонного спектра, позволяющая удовлетворительным образом интерпретировать опытные данные. Уровни, обозначенные символом $3d^{8*}$ (пунктир), представляют энергии возбужденных состояний ионов Ni^{2+} в кристаллическом поле.

узкая зона, отвечающая Ni^{2+} ($3d^8$), расположена здесь несколько ниже потолка валентной $2p$-зоны [1]). Расстояние между $3d^8$- и $3d^9$-уровнями принято равным примерно 16,5 эВ, что соответствует пренебрежению энергией поляризации, как это следует из сравнения со спектром на фиг. 7.11. Аналогичный спектр был предложен также для CoO. Поскольку показанные в правой части спектра состояния, принадлежащие *d*-электронам, не соответствуют действительным электронным состояниям, правую и левую

[1]) Обоснование такого расположения и анализ спектра на основе экспериментальных данных приведены в работе [44].

части спектра нельзя просто соединить друг с другом, так что при выборе возможных переходов следует проявлять осторожность (см. также [44]). Наконец, необходимо отметить, что зонные спектры, принятые для халькогенидных шпинелей (см. т. 1, стр. 325 и далее, и фиг. 3.57), имеют аналогичный характер, однако обычно характеризуются несколько большей степенью делокализации и более широкими зонами.

§ 7.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Если измерения электропроводности проводятся не в постоянном, а в переменном поле, то в большинстве случаев наблюдается изменение проводимости с изменением частоты. Это изменение особенно заметно выражено в поликристаллических материалах, которые в области низких частот (от 10^2 до 10^4 Гц), как правило, обнаруживают резкое возрастание величины проводимости. Одновременно происходит убывание величины диэлектрической проницаемости, что указывает на необходимость совместного рассмотрения частотной зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости. Измеренные значения проводимости в переменном поле включают в себя наряду с собственной проводимостью фактически также и диэлектрические потери материала, связанные с переполяризацией, причем разделить эти вклады довольно трудно. По этой причине имеет смысл характеризовать электрические свойства в переменном и высокочастотном полях комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, аналогичной использованной в предыдущих главах комплексной магнитной проницаемости. По аналогии с магнитным спектром будем называть частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости *диэлектрическим* или просто *электрическим спектром*.

Связь между σ и ε'' вытекает из уравнений Максвелла. Если предположить, что действительные диэлектрические потери равны нулю, то имеем [82]

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_\sigma = \frac{4\pi\sigma}{\omega},$$

следовательно,

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{диэл}} + \frac{4\pi\sigma}{\omega}. \tag{7.24}$$

Наоборот, в случае необходимости можно, разумеется, выразить измеренные полные потери через эквивалентную проводимость

$$\sigma_{\text{эфф}} = \frac{\omega\varepsilon''}{4\pi}. \tag{7.25}$$

Отношение $\varepsilon''/\varepsilon'$, так же как и в случае магнитной проницаемости, равно тангенсу угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$.

Тот факт, что диэлектрическая проницаемость или соответственно ее действительная часть ε' больше единицы, связан со

способностью вещества поляризоваться в электрическом поле. В зависимости от происхождения различают электронную, ионную и ориентационную (дебаевскую) поляризацию. В первых двух случаях наложение электрического поля приводит к образованию диполей либо в результате деформации электронной оболочки (электронная поляризация), либо в результате смещения положительных и отрицательных ионов в противоположных относительно друг друга направлениях (ионная поляризация). При ориентационной поляризации электрические диполи уже имеются в веществе и лишь ориентируются под действием электрического поля. В гетерогенных веществах, к которым в большинстве своем относятся поликристаллические ферриты, возникает, кроме того, еще дополнительная, макроскопическая поляризация, обусловленная скоплением электрических зарядов на границах включений с отличающимся (по большей части более низким) значением проводимости. Включения представляют собой в большинстве случаев поверхностные слои на границах зерен, свойства таких слоев могут заметно отличаться от свойств самого вещества.

Поскольку в переменных полях мы имеем дело с динамической поляризацией, каждому механизму соответствует некоторая определенная критическая частота (или целый спектр таких частот), выше которой поляризация уже не успевает следовать за быстрыми изменениями поля. Это приводит к убыванию действительной части диэлектрической проницаемости и увеличению диэлектрических потерь, что проявляется в виде максимума в зависимости $\varepsilon''(\omega)$. Дисперсия ε в зависимости от обстоятельств может иметь резонансный или релаксационный характер. В первом случае область, в которой ε' убывает, ограничена максимумом и минимумом на кривой $\varepsilon'(\omega)$ [1]), во втором случае убывание происходит монотонно. Ионной и электронной поляризации соответствует чаще всего резонансный ход, в то время как ориентационная поляризация и поляризация, связанная с неоднородностью вещества, имеют релаксационный характер.

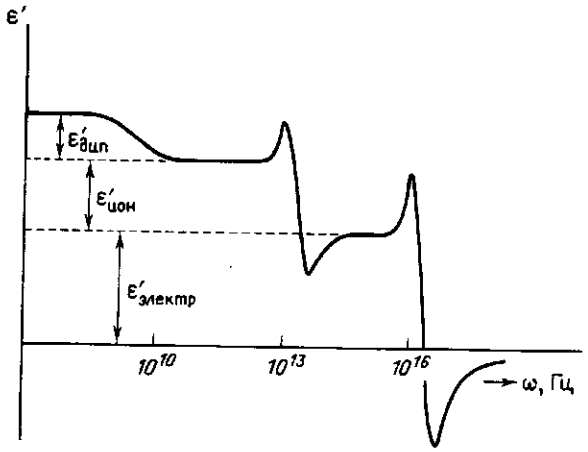
В ферритах и других подобных окислах переходных элементов основной вклад в диэлектрическую проницаемость, если не принимать во внимание поляризацию, обусловленную неоднородностью, обычно дают электронная и ионная поляризация. Соответствующие критические частоты отвечают характеристическим собственным частотам электронных переходов и оптически активным колебаниям решетки [2]). Идеальные ионные кристаллы не

---

[1]) Подобный же ход обнаруживает $\chi'(\omega)$ при ферромагнитном резонансе (см. фиг. 6.18).

[2]) Под оптически активными колебаниями решетки мы понимаем такие, которые могут быть возбуждены непосредственно излучением. В ионных кристаллах это колебания, в процессе которых положительные и отрицатель-

содержат постоянных диполей, поэтому в них не должна была бы наблюдаться и дебаевская ориентационная поляризация. Однако электрические диполи могут возникать вблизи дефектов, например, вакансий, поляронов и т. д.; некоторые результаты указывают на то, что дебаевская поляризация и соответствующий ей релаксационный спектр в виде исключения могут наблюдаться и в ферритах [83, 84]. Отдельные механизмы поляризации, которые возможны в шпинелях и гранатах, и соответствующие им области характеристических частот схематически показаны на фиг. 7.21.



Фиг. 7.21. Схематическое изображение зависимости $\varepsilon'(\omega)$ с указанием областей дисперсии и соответствующих им механизмов.

Вследствие недостаточного количества точных экспериментальных данных, в особенности относящихся к монокристаллам, трудно составить полное представление о ходе кривых $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$. Грубое представление об относительной величине вкладов важнейших механизмов поляризации в общую поляризацию можно получить на основании измерений оптических постоянных никелевого феррита в ближней инфракрасной области спектра [85]. Если сравнить измеренное значение $\varepsilon' = 7{,}0 \pm 0{,}5$ при $\lambda \approx 5$ мкм со значением диэлектрической проницаемости большинства ферритов в СВЧ-диапазоне (т. е. в области сантиметровых волн), равным 10—15, то можно сделать вывод, что вклад ионной поляризации в ε' лежит где-то в пределах от 3 до 8, тогда как

ные ионы приближаются и удаляются друг от друга, что приводит к возникновению электрических диполей (ионная поляризация). Такие диполи могут быть индуцированы электрической составляющей электромагнитного излучения соответствующей частоты.

вклад электронной поляризации составляет около 7. Чрезвычайно высокие значения статической (или низкочастотной) диэлектрической проницаемости порядка 10^5, которыми часто обладают поликристаллические ферриты, можно тогда объяснить как результат неоднородности вещества.

Рассмотрим теперь кратко каждый отдельный вклад в поляризацию.

Поляризация неоднородных веществ. Этот вид поляризации часто приводит к высоким значениям ε' на низких частотах. Причина заключается в том, что неоднородности препятствуют свободному переносу электрических зарядов в образце, в результате чего последние скапливаются в некоторых определенных его участках. Измеренную частотную зависимость ε' обычно можно приближенно описать простой дисперсионной формулой

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}; \qquad (7.26)$$

аналогичная формула справедлива и для $\sigma_{эфф}$:

$$\sigma_{эфф} = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}. \qquad (7.27)$$

Индексы 0 и ∞ соответствуют предельным случаям $\omega = 0$ и $\omega \to \infty$, а τ — время релаксации, зависящее как от свойств самого феррита, так и от конкретного геометрического распределения неоднородностей. Частотную зависимость ε'' можно получить, объединяя соотношение (7.27) для $\sigma_{эфф}$ с формулой (7.25). На фиг. 7.22 эти кривые сравниваются с результатами измерений Купса [86], выполненными на поликристаллических ферритах.

Купс пытался объяснить такое поведение на основании представления о том, что отдельные зерна собственно феррита с удельным сопротивлением ρ_1 и диэлектрической проницаемостью ε_1 покрыты тонкими поверхностными слоями, обладающими иными свойствами, характеризуемыми соответственно величинами ε_2 и ρ_2 ($\rho_1 < \rho_2$) [1]. Свойства такого неоднородного диэлектрика можно сравнить со свойствами двухслойного конденсатора Максвелла — Вагнера [88, 89], эквивалентная схема которого соответствует последовательному включению двух простых конденсаторов с потерями, имеющих емкости C_1, C_2, и параллельных сопротивлений R_1, R_2. Сравнивая импеданс такой последовательной схемы с измеренными эффективными значениями $C^{эфф}$, $R^{эфф}$ простого конденсатора и предполагая, что $x = d_2/d_1 \ll 1$, $\rho_1 \ll \rho_2$, а $\rho_2 \gg \rho_1$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, находим для эффективных постоянных ε, $\rho^{эфф}$

[1]) Поверхностные слои могут, скорее всего, возникать в результате поверхностного окисления или восстановления зерен.

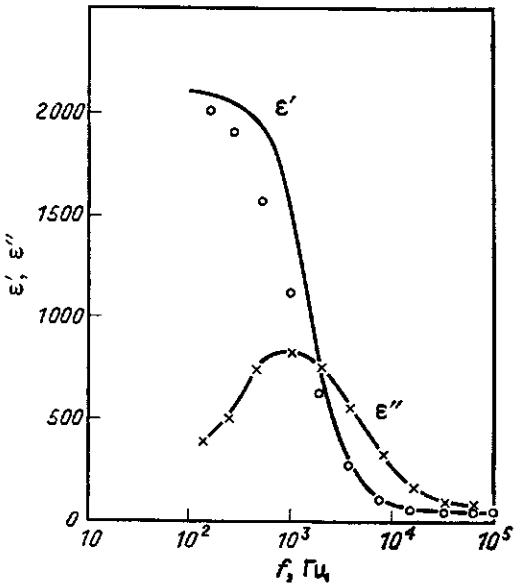
выражения:

$$\varepsilon \approx \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_1/x}{1+c\rho_1^2\omega^2/x^2}, \qquad \rho^{\text{эфф}} \approx \rho_1 + \frac{x\rho_2}{1+c\rho_1\rho_2\omega^2/x}. \tag{7.28}$$

Отсюда следует, что собственные постоянные ε_1, $\sigma_1 = \rho_1^{-1}$, относящиеся к внутренней части зерен, представляют собой предельный случай этих выражений при $\omega \to \infty$

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty, \quad \sigma_1 \approx \sigma_\infty$$

и могут, следовательно, быть получены из измерений при достаточно высоких частотах (как правило, в области сантиметровых



Фиг. 7.22. Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей ε' и ε'' от частоты для одного из NiZn-ферритов. (По Купсу [86].)

волн). Вклад поляризации, обусловленный неоднородностью материала, в диэлектрическую проницаемость на низких частотах ($\omega \to 0$) описывается тогда соотношением

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \approx \frac{\varepsilon_2}{x} \approx \frac{\varepsilon_1}{x}. \tag{7.29}$$

Отсюда следует, что этот вклад тем больше, чем тоньше поверхностный слой по сравнению с линейными размерами зерна. Так,

при $x \approx 10^{-3}$, $\varepsilon_2 \approx 10$ получаем значения диэлектрической проницаемости, достигающие по порядку величины 10^4. Точно так же удельное сопротивление при $\omega \to 0$ возрастает по сравнению с высокочастотным значением $\rho_1 \approx \rho_\infty$ на величину $x\rho_2$ и, следовательно, в значительной степени определяется удельным сопротивлением слоев. Для времени релаксации τ получаем выражение [1])

$$\tau = \frac{C_1 + C_2}{1/R_1 + 1/R_2} + \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2/x}{4\pi(\sigma_1 + \sigma_2/x)} \approx \frac{\varepsilon_0}{4\pi\sigma_0}; \tag{7.30}$$

таким образом, τ возрастает с убыванием проводимости зерен и с уменьшением толщины слоев.

Несмотря на то что модель Купса во многих случаях позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемые факты, против нее

Фиг. 7.23. Модификация модели Купса. (По Хейксу и Джонстону [6].)

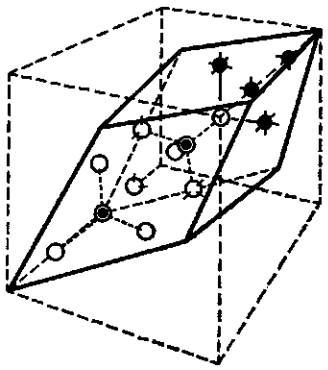
тем не менее был выдвинут целый ряд возражений. Важнейшими из них являются следующие: 1) у некоторых ферритов значения ε_0 столь велики, что толщина поверхностного слоя должна составлять всего несколько ангстрем; 2) экспериментально определяемая энергия активации электронной проводимости одинакова как для σ_0, так и для σ_{hf} (которая практически совпадает с σ_∞); это означает, иными словами, что поверхностным слоям и внутренним областям зерен, несмотря на значительные различия в проводимости, соответствует одна и та же энергия активации; 3) высокие значения диэлектрической проницаемости наблюдались также в монокристаллах некоторых ферритов [90].

Первые два возражения устраняются путем усовершенствования модели Купса, предложенного Хейкесом и Джонстоном [6]. В этой новой модели плохо проводящие поверхностные слои заменяются несовершенными электрическими контактами между отдельными зернами; эти контакты образуют своего рода проводящие мостики со значительно меньшим поперечным сечением (фиг. 7.23). Третье из приведенных выше возражений указывает на то, что в ферритах и родственных им окислах к высоким значениям диэлектрической проницаемости с типично релаксационным ходом частотной зависимости могут приводить и другие механизмы. По поводу усовершенствования модели Купса см. [87].

[1]) Проводимость здесь выражена в абсолютных электростатических единицах. Если использовать для нее единицы (Ом · см)$^{-1}$, то выражение (7.30) следует умножить на $(1/9) \cdot 10^{-11}$.

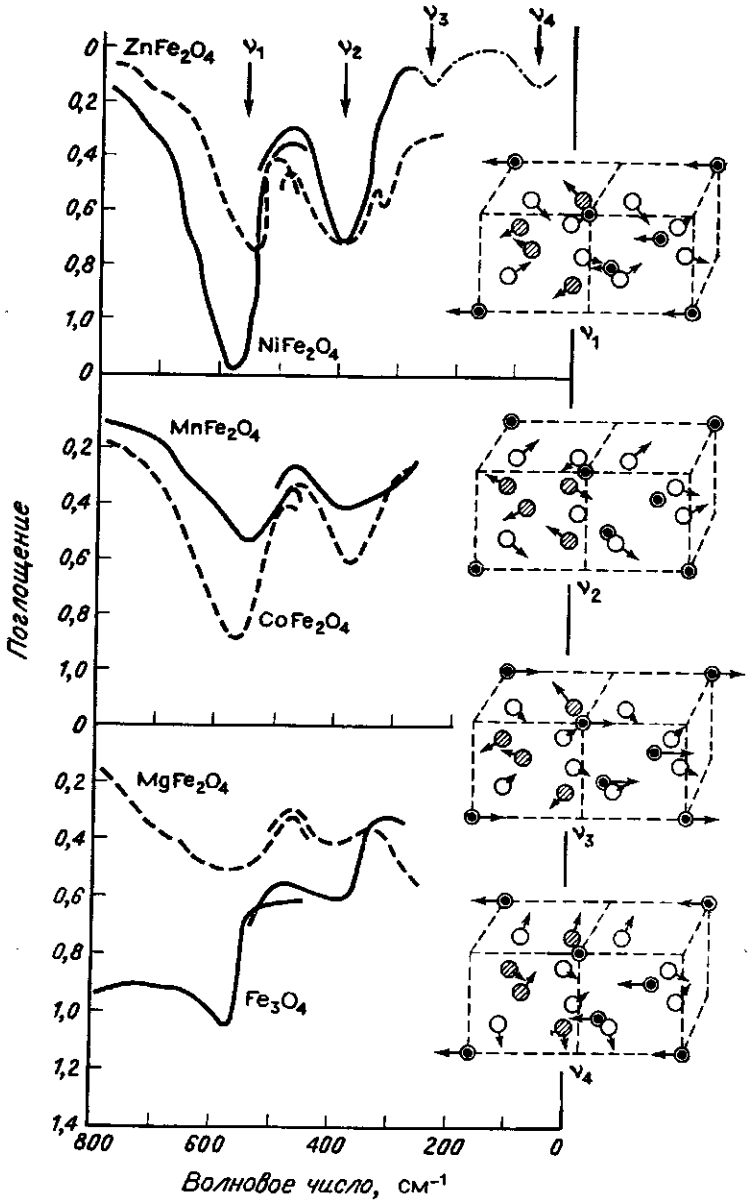
Инфракрасные спектры. Дисперсия в инфракрасной области обусловлена главным образом ионной поляризацией. Каждая ионная решетка обладает определенными характеристическими типами колебаний, при которых изменяется локальный дипольный момент. Вследствие трансляционной симметрии кристалла оптически активными из них являются лишь те, при которых изменяется полный дипольный момент примитивной ячейки кристалла.

Рассмотрим теперь колебательный спектр решетки шпинели, описанной в § 2.1. На фиг. 7.24 элементарная ячейка шпинели изображена в виде, позволяющем произвести анализ ее колебаний. Такой анализ был выполнен Уолдроном [91]. Он рассмотрел часть элементарной ячейки феррошпинели (показанную на фиг. 7.24 сплошными жирными линиями), содержащую 14 ионов, т. е. две «молекулы» MFe_2O_4, и разбил эти ионы на три группы, а именно на две группы MO_4 и одну группу Fe_4. Выбранные группы обладают одинаковой тетраэдрической симметрией (группа T_d), так что достаточно исследовать лишь внутренние колебания этих групп. Из общего числа 24 типов колебаний активными являются лишь четыре. Из этих последних Уолдрон экспериментально нашел две, частоты которых лежат в пределах от 550 до 400 см$^{-1}$, т.е. в не очень далекой инфракрасной области.

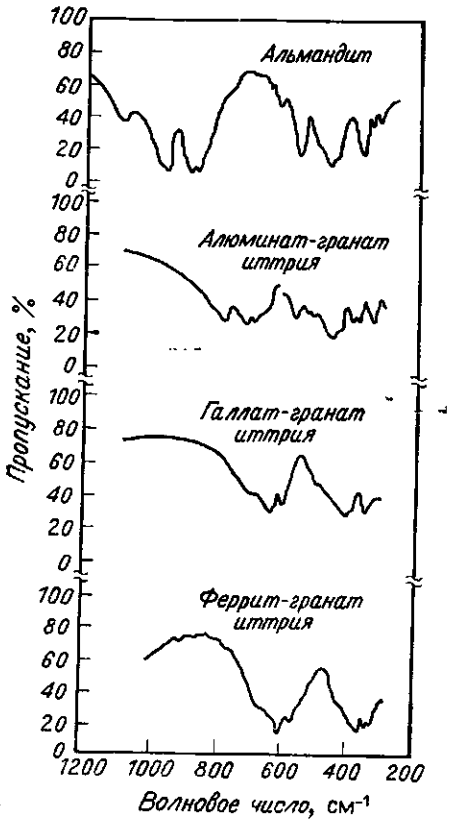


Фиг. 7.24. Ромбоэдрическая элементарная ячейка шпинели.

Результаты измерений Уолдрона были затем дополнены измерениями Мицуиши и др. [92]; последние авторы нашли еще одну характеристическую частоту основного колебания решетки шпинели в области 170 см$^{-1}$. Как показывает анализ с использованием теории групп, все наблюдаемые типы колебаний решетки шпинели трехкратно вырождены. На этом основании можно ожидать, что при понижении симметрии, связанном, например, с эффектом Яна — Теллера, произойдет расщепление. Такое поведение, действительно, наблюдалось Браберсом и др. [93] в случае тетрагонально искаженного Mn_3O_4 и в других тетрагональных шпинелях ряда $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Более детальные измерения показали [94], что такое расщепление, хотя и значительно меньшее по величине, существует и в кубических шпинелях указанного ряда ($x \geqslant 0{,}8$); это подтверждает предположение о существовании тетрагонально искаженных областей (кластеры Mn^{3+}) или соответственно локальных искажений, вызванных ионами Mn^{3+} внутри кубического кристалла (см. т. 1, стр. 181 и далее).



Фиг. 7.25. Примеры инфракрасных спектров поглощения некоторых ферритов со структурой шпинели и соответствующие активные типы колебаний. (По Самохвалову и Факидову [106].)



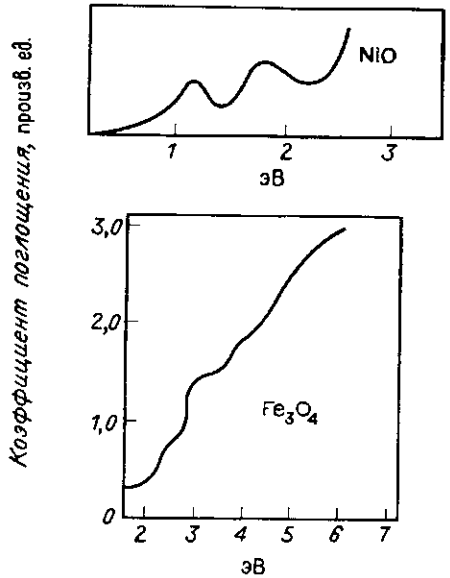
Фиг. 7.26. Инфракрасные спектры некоторых гранатов. (По Викерсхейму [95].)

Примеры инфракрасных спектров поглощения некоторых ферритов со структурой шпинели приведены на фиг. 7.25. Из этих примеров видна, в частности, зависимость формы спектра от степени обращенности шпинели. Явное увеличение расстояния между двумя «коротковолновыми максимумами» от 30 до 40 $см^{-1}$ в случае обращенных шпинелей указывает на влияние большей величины электрического заряда тетраэдрических катионов на силу их связи с соседними ионами кислорода. Аналогичные спектры для некоторых гранатов приведены на фиг. 7.26; однако для гранатов вследствие сложности их структуры не было проведено более подробного анализа колебательного спектра.

Следует отметить, что, помимо поглощения на частотах основных колебаний, в инфракрасной области может наблюдаться

также более слабое поглощение, соответствующее комбинационным частотам или гармоникам основных колебаний; это дополнительное поглощение расположено в коротковолновой части спектра. Кроме того, отдельные искажения и примеси, которым соответствуют определенные локальные собственные колебания, также могут давать вклад в инфракрасный спектр поглощения на своих собственных частотах. Примером может служить ион Si^{4+} в феррите-гранате иттрия; сильная связь иона кремния с кислородным тетраэдром приводит здесь к появлению специфической полосы поглощения [96].

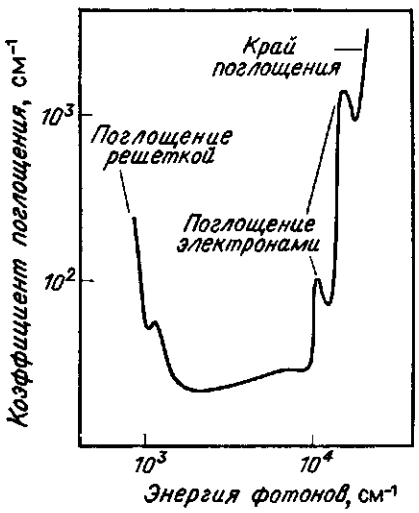
Оптические спектры. Вследствие экспериментальных трудностей, связанных с очень сильным поглощением, для ферритов со структурой шпинели имеется лишь незначительное количество



Фиг. 7.27. Оптические спектры поглощения NiO (по Адлеру [45]) и Fe_3O_4 (по Майлсу и Вестфалю [85]).

данных, относящихся к видимой области спектра. Поглощение в этой области соответствует характеристическим частотам электронных переходов, которые в случае окислов переходных элементов могут быть связаны как с возбуждением отдельных ионов в энергетически более высокие состояния, так и с переносом электронов от иона к иону, или с возбуждением в делокализованные состояния (зоны). В этой связи иногда говорят о собственном поглощении кристалла. Оптические спектры состоят, как пра-

вило, из определенного числа полос; в некоторых случаях (окислы редких земель) переходы могут быть достаточно острыми, так что спектр имеет линейчатый характер. Полосы часто перекрываются, в результате чего их подчас трудно идентифицировать. Начало спектра поглощения представляет собой так называемый край поглощения, положение которого зависит от типа и состава окисла. В случае ферритов со структурой шпинели он обычно расположен в ближней инфракрасной области ($\lambda \lesssim 10$ [мкм]); в случае феррита-граната иттрия край поглощения сдвинут в видимую область, чем объясняется частичная прозрачность кристаллов таких окислов.



Фиг. 7.28. Спектр $Y_3Fe_5O_{12}$ вблизи края поглощения. (По Диллону [97] и Клогстону [98].)

Примеры оптических спектров показаны на фиг. 7.27. Первый спектр принадлежит окиси никеля NiO, которая с точки зрения электропроводности является диэлектриком; отдельные максимумы были приписаны переходам ионов Ni^{2+} в возбужденные состояния, образовавшиеся в результате расщепления в кубическом кристаллическом поле. Второй спектр принадлежит магнетиту; образец представляет собой тонкую пленку, полученную путем окисления тонкой пленки чистого железа. В отличие от NiO магнетит Fe_3O_4 обладает сравнительно высокой электропроводностью, поэтому можно ожидать, что в нем доля переходов, связанных с переносом электронов, будет больше. Однако для анализа спектра необходимо более высокое разрешение, которое, вероятно, может быть получено при измерениях на монокристаллах при низких температурах. На фиг. 7.28 показана часть спектра феррита-граната иттрия ($Y_3Fe_5O_{12}$), отвечающая краю поглощения; последний обнаруживает структуру, соответствующую электронным переходам ионов Fe^{3+} [97, 98]. Следует заметить, что оптический спектр поглощения может содержать как переходы, индуцированные вектором электрического поля (электрические дипольные переходы), так и магнитные переходы, возбужденные вектором магнитного поля. Последние, следовательно, согласно нашей классификации, принадлежат магнитному спектру вещества. Для правильной интерпретации спектра важно уметь

различать их, что, однако, бывает порой затруднительно; помощь при этом может оказать наблюдение магнитооптических явлений.

Поглощение на каждой из частот ω_i дает вклад и в поляризацию, а следовательно, и в диэлектрическую проницаемость. Поляризация обусловливается деформацией электронных орбит под действием электрического поля. В результате деформации центр тяжести заряда электронной оболочки смещается относительно ядра, что приводит к возникновению дипольного момента. Если определить поляризуемость α иона как отношение наведенного дипольного момента p его электронной оболочки к действующему *локальному* полю $E_{\text{лок}}$, то имеем [99]

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \tag{7.31}$$

где f_i — так называемая «сила» i-го осциллятора с характеристической частотой ω_i, e и m — заряд и масса электрона. Диэлектрическая проницаемость связана с поляризуемостью соотношением Клаузиуса — Мосотти [100], которое можно записать в виде

$$\varepsilon = \frac{1 + (8\pi/3) N\alpha}{1 - (4\pi/3) N\alpha}, \tag{7.32}$$

где N — число ионов в единице объема. Поскольку $f_i \sim \omega_i$, вклад в статическую диэлектрическую проницаемость при $\omega \to 0$ тем меньше, чем выше частота ω_i соответствующего квантового перехода. Как показал Фэйруэзер [101, 102], наблюдаемый вклад оптической части спектра в диэлектрическую проницаемость, составляющий, например, в случае ферритов около 7, можно приписать в основном поляризуемости ионов кислорода, которая значительно больше поляризуемости катионов. Подставляя в формулу (7.32) соответствующее значение $\alpha(O^{2-}) = 2{,}7$ [101, 102], получаем $\varepsilon \approx 5.7$, что вполне приемлемо в свете имеющихся экспериментальных данных.

§ 7.3. СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С МАГНИТНЫМИ И ДРУГИМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Явления переноса и магнитное состояние

Электропроводность, которой мы посвятили бо́льшую часть настоящей главы, обусловлена переносом электронов в кристалле. Явления, связанные с переносом электронов, известны под общим названием явлений переноса. Помимо собственно электропроводности, к ним принадлежит целый ряд макроскопически наблюдаемых эффектов, например кратко упомянутый в § 7.1 эффект Холла, а также гальваномагнитные явления (изменение электропроводности под действием магнитного поля). В известном

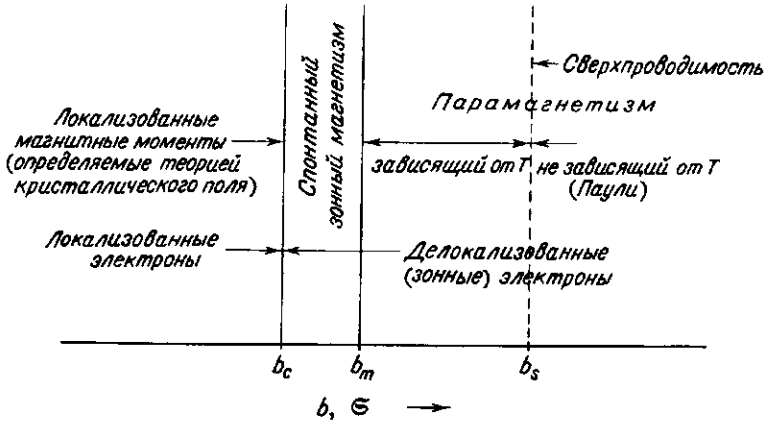
смысле к ним можно отнести и термоэлектрические явления, включая сюда и изменение термо-э. д. с. при наложении магнитного поля (эффект Нернста — Эттингсгаузена). В полупроводниках, к которым применима зонная модель, названные явления позволяют получить важные сведения о числе и подвижности носителей, об их эффективной массе и т. д. В окислах переходных элементов указанные эффекты также наблюдаются, однако неприменимость зонной модели и отсутствие какой-либо другой подходящей теории осложняют их интерпретацию и препятствуют более полному использованию полученных результатов для лучшего понимания явлений переноса электронов в этих веществах.

С другой стороны, и прежде всего в тех случаях, когда перенос электрического заряда осуществляется d-электронами, состояние d-электронов (степень делокализации, сила корреляционного взаимодействия, а возможно, и ширина зоны) существенным образом влияет на магнитные свойства. Поэтому сведения, полученные на основе данных о важнейших магнитных свойствах (величина магнитного момента, характер магнитного упорядочения и т. д.), могут оказаться полезными при решении вопроса о том, в какой мере локализованы или делокализованы электроны в каждом рассматриваемом конкретном случае, а, следовательно, и при интерпретации явлений переноса.

Чтобы выяснить принципиальную связь между магнитными и электрическими (транспортными) эффектами, вернемся к фиг. 7.19. В случае локализованных электронов ($\mathfrak{S} \ll \mathfrak{S}_c$, $b \ll b_c$) локализованы, разумеется, и те магнитные моменты, которые по величине отвечают моментам соответствующих ионов в кристаллическом поле. Именно с таким случаем мы обычно имели дело в наших предыдущих рассуждениях. Спонтанное магнитное упорядочение, если оно имеет место, является результатом косвенных обменных взаимодействий (в виде исключения оно может быть следствием также и непосредственного обмена катион — катион), а выше критической температуры (T_C или T_N) восприимчивость в зависимости от обстоятельств подчиняется закону Кюри — Вейсса или гиперболическому закону, вытекающему из теории ферримагнетизма Нееля. Второй предельный случай, т. е. случай широкой зоны ($\mathfrak{S} \gg \mathfrak{S}_c$, $b \gg b_c$) приводит, наоборот, к типично металлическим свойствам, к парамагнетизму Паули, а при низких температурах — к возникновению сверхпроводимости.

В переходной области между двумя названными предельными случаями существует интервал, которому соответствуют критические значения $\mathfrak{S}_c$, $\mathfrak{S}_m$ или b_c, b_m. Он характеризуется так называемым спонтанным зонным магнетизмом [65, 103—105], т. е. в нем возникает спиновая корреляция, а вследствие этого и спонтанная намагниченность при наличии нелокализованных

электронов (фиг. 7.29). Положение переходной области вблизи критического значения интеграла перекрытия показывает, что d-зона в этом случае очень узка. Спонтанный зонный магнетизм по своему характеру может представлять собой ферромагнетизм или антиферромагнетизм (не исключено также возникновение неколлинеарного, геликоидального упорядочения). В то время как ферромагнетизм и металлические свойства могут возникнуть

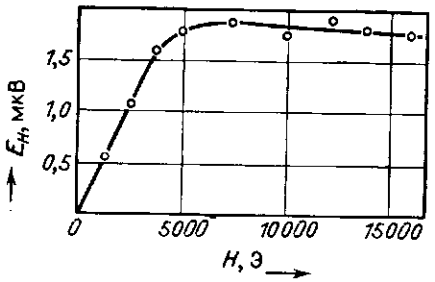


Фиг. 7.29. Связь магнитных свойств d-электронов с величиной интеграла перекрытия или интеграла переноса. (По Гудинафу [59].)

в том случае, когда на катион приходится не целое число электронов, антиферромагнетизм возникает и при целочисленном числе d-электронов на катион (см. фиг. 7.19). При этом в антиферромагнитном состоянии ($T < T_N$) вещество может снова стать полупроводником вследствие расщепления зоны обменным взаимодействием [1]). Спонтанный зонный магнетизм характеризуется некоторыми специфическими свойствами, отличными от свойств упорядоченного магнитного состояния локализованных моментов (например, низким значением магнитного момента и тем, что постоянная Кюри, экспериментально определяемая на основании закона Кюри — Вейсса, не соответствует числу носителей магнитного момента и т. п.). Благодаря этому зонный магнетизм можно идентифицировать посредством анализа магнитных свойств вещества, что в соответствии со сказанным выше позволяет получить представление о степени локализации d-электронов. Более подробное обсуждение вопроса и примеры можно найти в работах [59, 65].

[1]) Поскольку такого рода расщепление отнюдь не должно быть большим, оно скорее всего возникает при сужении зоны в области энергии Ферми (см. фиг. 7.19, *в*).

Другой фактор, который необходимо принимать во внимание при выяснении связи между явлениями переноса и магнитным состоянием, заключается в том, что спонтанная намагниченность непосредственно влияет на эти явления. Этот аспект проблемы имеет большое значение для исследования электронных процессов в изучаемых кристаллах, однако и здесь препятствием служит неясность основных теоретических положений. Связь явлений переноса с магнитным состоянием выражается, с одной стороны, в их зависимости от намагниченности вещества, с другой стороны — в аномальном характере этих явлений в окрестности температуры Кюри. Примером может служить зависимость э. д. с.



Фиг. 7.30. Зависимость э. д. с. Холла от напряженности магнитного поля в Fe_3O_4. (По Самохвалову и Факидову [106].)

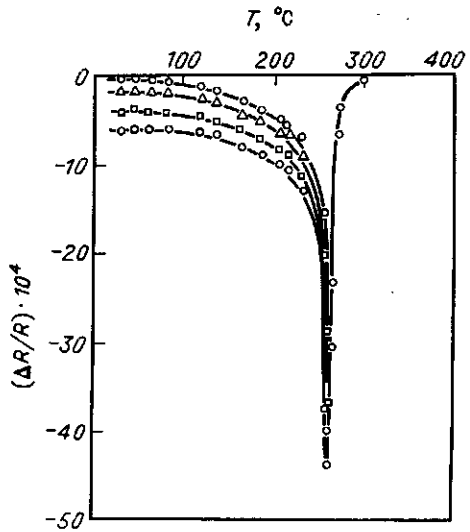
Холла монокристалла Fe_3O_4 от магнитного поля (фиг. 7.30), которая, как нетрудно видеть, в основном повторяет зависимость намагниченности от поля. Более подробный анализ показывает, что в случае, когда напряженность магнитного поля H достаточна для технического насыщения образца, э. д. с. Холла E_H для веществ со спонтанной намагниченностью удовлетворяет соотношению [107, 108]

$$E_H = R_0 H + R_s M_s + R_i M_i, \qquad (7.33)$$

где R_0, R_s и R_i — постоянные Холла, из которых первая соответствует «нормальному» эффекту Холла, а вторая и третья характеризуют соответственно влияние спонтанной намагниченности M_s и парапроцесса. Влияние изменения магнитного состояния при переходе через температуру Кюри четко проявляется в аномальном поведении гальваномагнитного эффекта $\Delta R/R$ в марганцевом феррите, измеренного в окрестности этой температуры при различных напряженностях магнитного поля (фиг. 7.31).

Изменение электрического сопротивления в магнитном поле в отличие от эффекта Холла является четным эффектом [110, 111], поскольку при обращении направления поля не меняется ни его величина, ни его знак. В соответствии с этим в первом приближении имеем $\Delta R/R \sim M^2$. На основании

общих термодинамических соображений и при учете свойств фазового перехода второго рода можно ожидать, что в области температуры Кюри ($T = T_c$) должна иметь место зависимость $M \sim H^{1/3}$ и, следовательно, $(\Delta R/R)_{T=T_c} \sim H^{2/3}$ [110—112]. При этом для температур, значительно превышающих T_c, должно выполняться соотношение $\Delta R/R \sim H^2$, тогда как в области ниже температуры Кюри при достаточно сильных полях (область парапроцесса) — соотношение $\Delta R/R \sim H$ [110, 111]. Имеющиеся экспериментальные данные, число которых, однако, незначительно, указывают на то, что приведенные здесь соотношения, первоначально полученные для металлических ферромагнетиков, приближенно справедливы и для ферритов [1]).



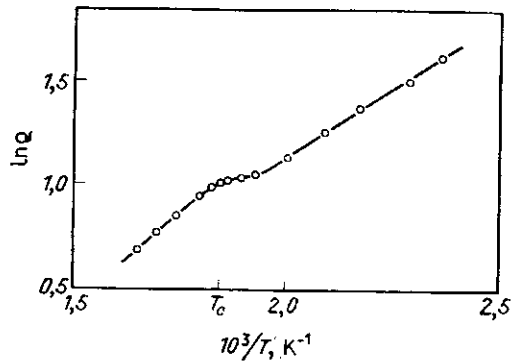
Фиг. 7.31. Аномалия величины $\Delta R/R$ марганцевого феррита в окрестности температуры Кюри. (По Белову и Талалаевой [109].)
Измерения выполнены при различных напряженностях магнитного поля.

Сравнительно много внимания уделялось исследованию аномалий электропроводности в области температуры Кюри. Различные авторы, например Комар и Клюшин [117], Завета [118] и др. [119], при изучении зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} наблюдали в некоторых ферритах явно выраженный излом в точке Кюри, соответствующий изменению энергии активации. В других случаях ход зависимости в окрестности температуры Кюри был непрерывным, без каких-либо аномалий [21, 115]. В противоположность этому Белов и др. [113] в монокристалле марганцевого феррита обнаружили несколько отличный тип аномалии в точке Кюри, который,

[1]) Гальваномагнитный эффект изучался в Mn- [113], MnZn- [114], NiZn- [115] и Fe-ферритах [116].

помимо изменения энергии активации, характеризуется еще некоторой протяженностью (фиг. 7.32). Во всех случаях, когда наблюдался излом в линейной зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1}, области более высоких температур ($T > T_c$) отвечало более высокое значение энергии активации.

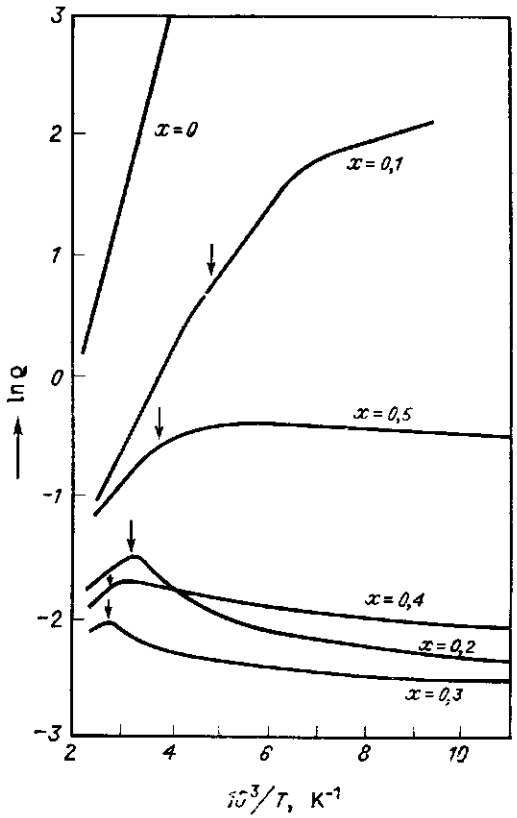
Поскольку некоторые авторы наблюдали аналогичные изменения на кривых зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} и при температурах, не имеющих никакого отношения к температуре Кюри и, очевидно, к другим изменениям магнитного состояния, следует проявлять осторожность при решении вопроса о том, действительно ли



Фиг. 7.32. Аномалия зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ в точке Кюри T_c для марганцевого феррита. (По Белову и др. [113].)

наблюдаемый излом связан с температурой Кюри или же речь идет лишь о случайном совпадении. Пока что остается неясным, почему в некоторых случаях в точке Кюри действительно имеются аномалии, а в других случаях нет. Были высказаны различные противоречащие друг другу предположения относительно условий, при которых можно наблюдать аномалии. Одни авторы приписывают решающую роль низкому значению энергии активации [120], другие — достаточно большой электропроводности при $T = T_c$ [121] или достаточно большой величине предэкспоненциального множителя σ_0 в выражении (7.5) [118]. Следует указать, что Ирхин и Туров [122, 123] предприняли попытку объяснить аномалии электропроводности в точке Кюри. Несмотря на то что им удалось в целом правильно предсказать отдельные необычные типы аномалий, которые действительно были установлены экспериментально, их теорию нельзя безоговорочно применять к ферритам и родственным им магнитным окислам, поскольку одной из ее основных предпосылок является применимость обычной зонной модели.

Явные аномалии электропроводности в точке Кюри были обнаружены у некоторых ферромагнитных окислов со структурой перовскита [124]. В отдельных случаях с исчезновением ферромагнитного порядка изменяется даже сам *характер* электропроводности от металлического к полупроводниковому, причем

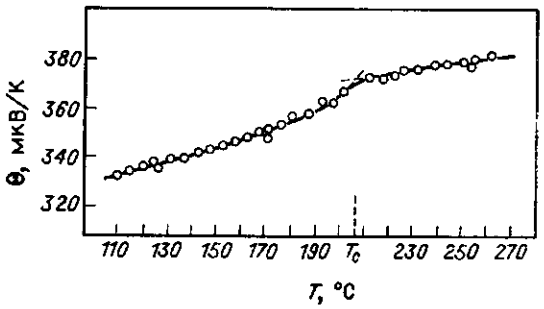


Фиг. 7.33. Аномалии зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ в окрестности температуры Кюри для системы $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. (По Ван Сантену и Понкеру [124].)

проводимость при $T = T_c$, как правило, достигает минимума. Примеры такого поведения показаны на фиг. 7.33. Тесная связь между переносом электронов и магнитным состоянием здесь выражена совершенно четко, и ее, очевидно, можно считать следствием *ферромагнитного* упорядочения и особого характера обменного взаимодействия в этих веществах. Механизм двойного обмена Зинера (см. т. 1, § 3.4, стр. 306 и далее), эффективный для ферромагнитных перовскитов, непосредственно основан на пред-

ставлении о существовании свободных носителей (электронов), которые переносятся в кристалле от иона к иону, что приводит к корреляции их спинов. Поскольку, однако, при переносе электронов ориентация их спинов не меняется, они могут свободно перемещаться на большие расстояния лишь в том случае, когда спины ионов параллельны, т. е. при $T < T_c$. Выше температуры Кюри упорядоченное состояние уже не стабильно, поэтому для переноса электронов необходима активация.

Наряду с аномалией электропроводности была обнаружена также аномалия эффекта Зеебека (термо-э. д. с.), как показано

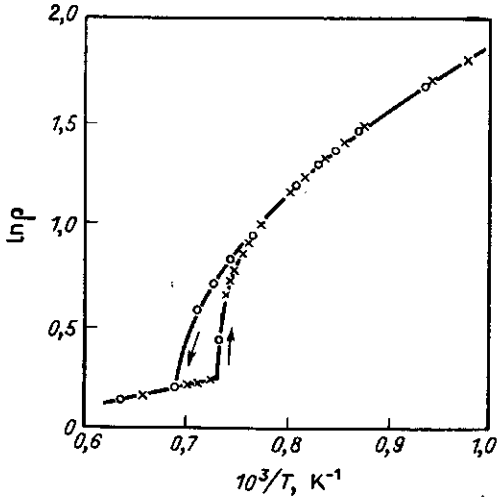


Фиг. 7.34. Аномалия температурной зависимости коэффициента Зеебека в окрестности температуры Кюри T_c для некоторых никель-цинковых ферритов. (По Варчене и Дорфману [125].)

на фиг. 7.34 на примере NiZn-феррита. Излом на кривой температурной зависимости коэффициента Зеебека Θ в марганцевом феррите наблюдался Розенбергом и др. [126]; однако, как следует из измерений Шимши [43], этот излом не обязательно должен быть связан с температурой Кюри. Следует отметить, что большие аномалии в явлениях переноса в окрестности критической температуры особенно сильно выражены в других магнитных полупроводниках (халькогенидах) [127—131], в которых можно предположить бо́льшую степень делокализации электронов, чем в окислах.

Явления, связанные с кристаллографическими превращениями и с упорядочением валентностей ионов

Фазовые переходы и электропроводность. Переход из магнитно-упорядоченного в неупорядоченное (парамагнитное) состояние представляет собой фазовый переход, чаще всего второго рода. В некоторых случаях (антиферромагнетики) такое магнитное превращение может сопровождаться изменениями симметрии. Исходя из всего сказанного выше об аномалиях электропроводности и, возможно, других явлений переноса в точке Кюри (Нееля), можно ожидать, что и другие фазовые превращения, и прежде всего кристаллографические, должны оказывать значительное влияние на поведение различных физических величин. Это влияние выражается, в частности, в аномальном ходе температурной зависимости электропроводности и других явлений переноса. В качестве примера приведем поведение электропроводности Mn_3O_4 и ряда других шпинелей, в которых кубическая симметрия



Фиг. 7.35. Аномальное поведение электрического сопротивления в окрестности перехода тетрагональной симметрии в кубическую для Mn_3O_4. (По Ромейну [132].)

переходит в тетрагональную вследствие кооперативного упорядочения искажений Яна — Теллера (см. т. 1, § 2.4, стр. 164 и далее). Как видно из фиг. 7.35, в окрестности температуры перехода наблюдается резкое падение электропроводности, сопровождаемое изменением энергии активации. Мартенситный характер кристаллографического превращения проявляется при этом в гистерезисе температурной зависимости электропроводности в окрестности температуры перехода. Энергия активации всегда больше при температурах ниже температуры перехода, т. е. в тетрагональной фазе. Значения энергии активации для кубической и тетрагональной фаз некоторых шпинелей, содержащих Mn^{3+}, приведены в табл. 7.6.

Особый интерес представляют те окислы, в которых при определенной критической температуре имеет место переход из металлического в полупроводниковое состояние. Как уже упоминалось

Таблица 7.6

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ ШПИНЕЛЕЙ НИЖЕ И ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ *)

Состав	$\mathscr{E}_{тетр}$, эВ	$\mathscr{E}_{куб}$, эВ	$\Delta\mathscr{E}$, эВ	$T_{превр}$, °C
Mn_3O_4	1,3	0,75	0,55	~ 1100
$ZnMn_2O_4$	1,0	0,60	0,40	~ 980
$MgMn_2O_4$	1,2	0,55	0,65	~ 900

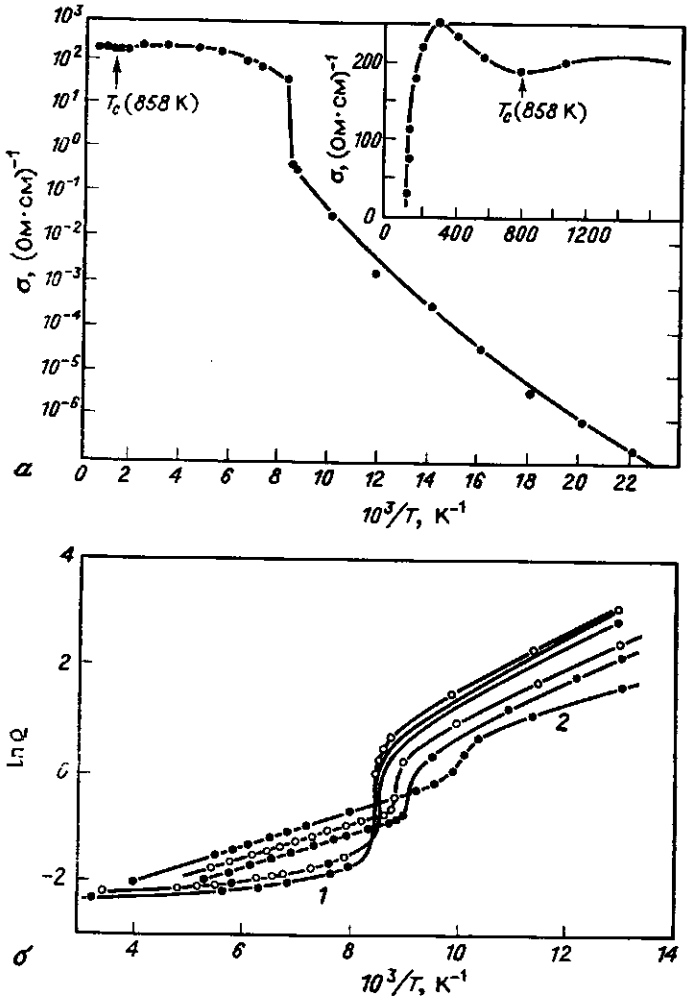
*) По Ромейну [132], Розенбергу и др. [133].

ранее (см. стр. 418 и далее, а также фиг. 7.7), подобный переход происходит, например, в некоторых окислах ванадия и титана, причем переход *металл — полупроводник* сопровождается скачкообразным изменением электропроводности на несколько порядков. В большинстве таких случаев металлическое состояние рассматривается как основное состояние, тогда как возникновение низкотемпературного полупроводникового состояния связывается с дополнительным расщеплением d-зоны [58], причиной которого чаще всего бывает кристаллографическое превращение (понижение симметрии). или антиферромагнитное упорядочение, или и то и другое одновременно.

При таких кристаллографических превращениях катионы обычно смещаются из центрально-симметричных позиций, происходит удвоение элементарной ячейки и изменение трансляционной симметрии, что и приводит к расщеплению зоны. Условие применимости такой модели состоит в требовании, что поверхность Ферми должна быть расположена как раз в месте расщепления зоны; иными словами, соединение должно быть стехиометрическим с целым числом d-электронов на катион. В качестве других возможностей можно, согласно Адлеру [58], указать на изменение перекрытия заполненной и пустой зон, обусловленное температурной зависимостью их положения и ширины и, наконец, на переход Мотта, который мы подробно обсудили ранее и который может происходить в том случае, когда критическое значение интеграла перекрытия или соответственно интеграла переноса достаточно сильно зависит от температуры.

Последний из перечисленных механизмов может, согласно Адлеру, быть ответственным за переход в магнетите, который при охлаждении ниже температуры 119 К изменяет свою симметрию с кубической на ромбическую (см. т. 1, § 2.5, стр. 185 и далее). Такое превращение соответствует правильному упорядочению двух- и трехвалентных ионов железа в октаэдрических позициях, которое обусловлено тем же механизмом (обменом валентностями), что и перенос электрического заряда. Выше температуры перехода вплоть до комнатной температуры магнетит представляет собой полупроводник с энергией активации порядка 0,04 эВ, так что электроны, принимающие участие в проводимости, несмотря на большую частоту перескоков, остаются в основном локализованными (поляронная проводимость). Ответственный за такое поведение механизм автолокализации Ландау ниже точки перехода дополнительно стабилизируется ромбической деформацией, так что явление приобретает кооперативный характер. Однако только такой стабилизации было бы, вероятно, недостаточно, поскольку ромбическая деформация очень мала, поэтому нельзя исключить участия кулоновской корреляционной энергии, которая обеспечивает строгую локализацию электронов ниже точки перехода. С учетом вклада энергии Маделунга тогда легко объяснить устойчивость правильного упорядочения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}, которая проявляется в существенно более высоком значении энергии активации ниже точки перехода ($\approx$0,15 эВ по сравнению с 0,03 эВ выше температуры перехода). Сама проводимость в точке перехода скачком изменяется на два порядка. Величина этого скачка, равно как и температура перехода, сильно зависит от чистоты и стехиометрического состава образца; особенно четко такой скачок выражен в монокристаллах (фиг. 7.36). Наряду с электропроводностью различные аномалии в окрестности температуры перехода обнаруживают и другие явления переноса [135]. Выше точки перехода возникает поляронная проводимость [58]; при этом максимум зависимости σ от T (фиг. 7.36, *а*), согласно Хаубенрейссеру [136], может быть связан с величиной электрон-фононного взаимодействия.

Процессы релаксации. Как уже упоминалось в § 2.6, намагничивание кристалла магнетита или его деформация в определенном направлении в процессе охлаждения при прохождении через температуру перехода может оказать решающее влияние на упорядочение валентности ионов железа и тем самым на положение оси c ромбически деформированного кристалла. Отсюда следует, что даже в тех случаях, когда условия для спонтанного упорядочения валентности не выполнены, хотя бы, например, по той причине, что концентрация двух- и трехвалентных ионов просто не допускает образования правильного дальнего порядка, тем не менее происходит минимизация магнитокристаллической или упругой энергии за счет образования некоторого *определенного* ближнего порядка. Первый случай был детально обсужден при рассмотрении наведенной анизотропии и магнитного последействия. Полностью аналогичен ему второй случай, в котором кри-



Фиг. 7.36. *а* — температурная зависимость электропроводности монокристалла магнетита по измерениям Майлса и др. [85]; *б* — влияние малых отклонений от стехиометрического состава на ход сопротивления ρ в окрестности низкотемпературного перехода. (По Вервею и Хааймaну [134].) Отношение (Fe_2O_3) : (FeO) изменяется в пределах от 0,967 (кривая *1*) до 1,070 (кривая *2*).

сталл «подстраивается» к существующим в нем механическим напряжениям путем локального упорядочения валентностей. Подобно магнитному последействию таким образом может возникнуть «упругое последействие», когда кристалл не успевает достаточно быстро следовать за временными изменениями механических напряжений. Эта упругая релаксация проявляется, например, как внутреннее трение и зависящее от частоты затухание упругих колебаний, связанное с потерями энергии, в полной аналогии с магнитными релаксационными потерями. Наконец, здесь необходимо упомянуть о максимуме температурной зависимости диэлектрических потерь в СВЧ области, который наблюдался, например, в MnFe-ферритах [137] и тоже интерпретировался на основе представлений об электронных перескоках.

Из приведенных примеров ясно, что имеется целый ряд релаксационных явлений, связанных с преобразованием валентности ионов, а следовательно, и с переносом электронов. Хотя эти явления касаются совершенно различных (магнитных, упругих, диэлектрических) свойств вещества, в их основе лежит один и тот же механизм; можно полагать, что он в основном идентичен механизму обмена валентностями, ответственному за электропроводность. Поэтому изучение релаксационных явлений служит важным источником информации о самом переносе электрических зарядов, поскольку оно позволяет получить временну́ю или, лучше сказать, спектральную «развертку» механизма переноса (см. § 4.4 и 6.3). Исследования электропроводности и явлений переноса не дают такой возможности, поскольку при этом получаются величины, относящиеся к стационарному состоянию и имеющие характер средних по времени. С другой стороны, для решения вопроса о том, действительно ли в обоих случаях речь идет об эквивалентных эффектах, полезно сравнить друг с другом энергии активации или другие параметры, соответствующие электропроводности и процессам магнитной, упругой или диэлектрической релаксации. Для магнитной релаксации и для электропроводности такое сравнение проведено в табл. 7.7, содержащей типичные примеры. Следует отметить, что сравнение имеет смысл лишь в том случае, когда измерения проводились в одной и той же области температур. Действительно, оказывается, что энергия активации очень часто изменяется с температурой, причем иногда это изменение происходит непрерывно [140], а иногда — скачкообразно [141] (ср. также фиг. 7.5). Как видно из табл. 7.7, в некоторых случаях имеется достаточно хорошее согласие, в особенности для тех ферритов, в которых как магнитное последействие, так и электропроводность могут быть связаны с двух- и трехвалентными ионами железа (например, в ферритах, содержащих много железа). Несколько необычный случай представляют шпинели ряда $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Как уже было показано выше (стр. 367

Таблица 7.7

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ($\mathscr{E}_\rho$) И МАГНИТНОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ($\mathscr{E}_m$)

Состав	Область температур, К	$\mathscr{E}_\rho$, эВ	$\mathscr{E}_m$, эВ	Литература
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$		0,41	0,40	[12]
$Ni_{0,49}Zn_{0,49}Fe_{2,02}O_4$		0,10	0,10	[12]
$Mn_{0,66}Zn_{0,28}Fe_{2,06}O_4$		0,16	0,17	[12]
$MgFe_2O_4$		0,32	0,37	[12]
$Cu_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$		0,29	0,32	[12]
$Cu_{0,5}Mn_{0,5}Fe_2O_4$	$\geqslant 250$	0,30	0,34	[138, 139]
$Mn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$	~ 30	0,022	0,021 *)	[138—140]
	~ 97	0,026	0,1 **)	[138—140]
$Mn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	~ 24	0,020	0,017 *)	[138—140]
	$\geqslant 113$	0,021	0,105 **)	[138—140]
$MnFe_2O_4$	$\geqslant 250$	0,07 ***)	0,29 ***)	[8—10]
$Mn_{1,54}Fe_{1,46}O_4$	$\geqslant 300$	0,43	0,47	[8—10]
$Y_3Fe_{5-\delta}Si_\delta O_{12}$,	≈ 75	0,07	0,08	[141]
$(0 < \delta < 0,18)$	$\geqslant 100$	0,2	0,15	[141]

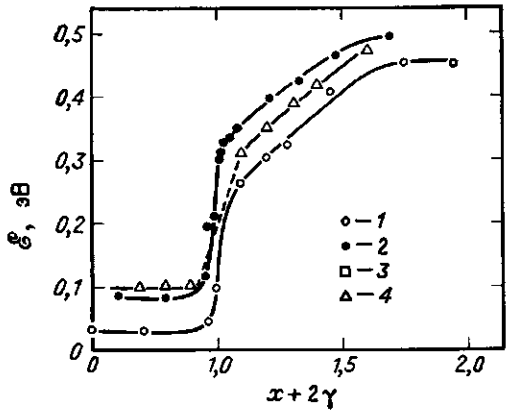
*) Для процесса *B* (см. фиг. 6. 59).
**) Для процесса *C* (см. фиг. 6.59).
***) $\mathscr{E}_\rho$ и $\mathscr{E}_m$ определены по измерениям на одном и том же образце.

и далее), лишь один из трех наблюдаемых процессов релаксации допускает интерпретацию на основе представления об упорядочении валентности ионов железа и лишь только такое упорядочение может быть связано с механизмом электропроводности. Речь идет о процессе *B* на фиг. 6.59, который четко проявляется при составах с $x < 1$. Оба значения энергии активации очень хорошо согласуются между собой, если принять для $\mathscr{E}_\rho$ значения, полученные Заветой [140] в области низких температур. С другой стороны, несомненно одинаковый вид кривых $\mathscr{E}_\rho$ и $\mathscr{E}_m$ на фиг. 7.37 для процесса, обозначенного на фиг. 6.59 через *C*, указывает на важную роль электронных перескоков также и в процессе *C*, как это уже было установлено ранее (см. стр. 124 и 370) [1]).

Следует отметить, что все приведенные в табл. 7.7 значения энергии активации магнитного последействия были получены из частотных и температурных зависимостей tg δ. При расчетах этих энергий по данным о дезаккомодации начальной магнитной проницаемости для некоторых ферритов были получены более низкие значения [144]. Коль скоро оба явления после-

[1]) Как показано в работе [147], согласие между значениями энергии активации, полученными на основании измерений проводимости и релаксационных измерений, можно улучшить, если ввести для величины $\mathscr{E}_\sigma$ в соответствии с формулой (7.10) поправку с помощью соотношения $\mathscr{E}_\sigma/k = \mathscr{E}_{\sigma\,\text{эксп}}/k + T$. Однако следует иметь в виду, что экспериментальная зависимость $\ln\sigma$ от T^{-1} соответствует формулам (7.10) или (7.7).

действия можно рассматривать как эквивалентные, этот результат говорит о том, что при низких температурах, при которых наблюдается дезаккомодация, происходит изменение механизма, посредством которого осуществляется соответствующее упорядочение валентности, и, по-видимому, также и изменение механизма переноса электронов. К сожалению, из-за экспериментальных трудностей, с которыми связано измерение больших сопротивлений, до сих пор не имеется аналогичных данных относительно электропроводности при низких температурах. Следует заметить, что различие значений энергии активации для проводимости и магнитной релаксации в отдельных случаях может объясняться тем, что в отличие от электропроводности в случае магнитного последействия перенос электронов не обязательно должен происходить на большие расстояния.

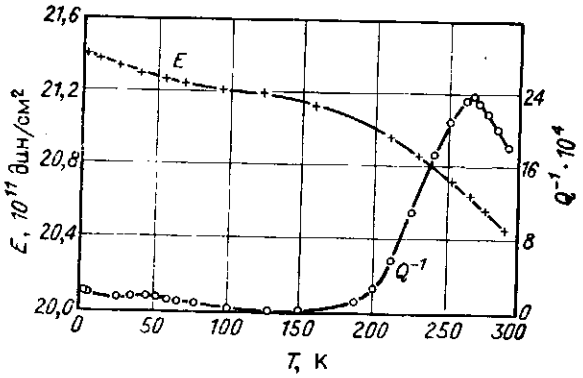


Фиг. 7.37. Энергии активации в системе $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$, определенные по электропроводности на монокристаллических образцах (*1*), по магнитным потерям на поликристаллических образцах (*2*) и по упругому затуханию на монокристаллических (*3*) и поликристаллических (*4*) образцах. (По работам [138, 139, 142, 143].)

Что касается упругой релаксации, то здесь количество экспериментальных данных очень невелико. Гиббонс [145] определил энергию активации для перескоков типа $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ в магнетите и NiFe-феррите; она оказалась равной 0,03 эВ, т. е. совпадает со значением, которое следует из измерений электропроводности магнетита. В марганцевых ферритах $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ($x > 1$) он же наблюдал два вида релаксационных процессов (фиг. 7.38); для одного из них энергия активации составляет около 0,3 эВ, т. е. сравнима с энергией магнитной релаксации (см. табл. 7.7), для второго, более слабого, энергия активации равна 0,03 эВ, что, по мнению Гиббонса, указывает на присутствие некоторого определенного количества ионов Fe^{2+} в этих шпинелях. Для Mn_3O_4 энергия активации составляла около 0,4 эВ [146], что приближенно равно разности между энергиями активации электропровод-

ности выше и ниже точки перехода. Детальные измерения на ряде образцов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ были проведены Хендриксом [142]. Полученные энергии активации приведены для сравнения на фиг. 7.37.

Следует еще отметить, что иногда даже в тех случаях, когда магнитное последействие непосредственно связано с диффузией ионов (или вакансий), в него, хотя бы косвенно, может давать



Фиг. 7.38. Температурная зависимость модуля Юнга E и внутреннего затухания Q^{-1} для монокристалла марганцевого феррита. (По Гиббонсу [145].)

вклад движение электронов. В качестве примера приведем процесс, которому соответствует максимум спектра дезаккомодации богатых железом ферритов вблизи комнатной температуры (см. фиг. 6.50). Этот максимум наблюдается лишь в том случае, если в феррите одновременно присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} и если при этом они могут легко обмениваться электронами (низкая энергия активации электропроводности). Поскольку соответствующий процесс, очевидно, связан с движением и упорядочением вакансий [148, 149], ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} обусловливают корреляцию между движением вакансий и перескоками электронов $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+}$ [150, 151]. Такая корреляция, очевидно, обусловливается отталкивательными электростатическими силами между отрицательно заряженными электронами и катионными вакансиями, которые представляют собой дополнительный отрицательвый заряд в решетке.

Литература

1. *Smith R. A.*, Semiconductors, Cambridge University Press, 1959. (Имеется перевод: *Р. Смит*, Полупроводники, ИЛ, 1962.)
2. *Таис J.*, Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors, Oxford — London, New York — Paris, 1962. (Имеется перевод: *Я. Тауц*, Фото- и термоэлектрические явления в полупроводниках, ИЛ, 1962.)

3. *Meyer W.*, *Neldel H.*, Zs. techn. Phys., 18, 588 (1937).
4. *Busch G.*, Helv. Phys. Acta, 19, 189 (1946).
5. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., 7, 769 (1957).
6. *Heikes R. R.*, *Johnston W. D.*, Journ. Chem. Phys., 26, 582 (1957).
7. *Gardner R. F. G.*, *Sweett F.*, *Tanner D. W.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 24, 1175, 1183 (1963).
8. *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., 9, 748 (1959).
9. *Krupička S.*, *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., 9, 324 (1959).
10. *Brož J.*, *Krupička S.*, *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., 9, 481 (1959).
11. *Baszyński J.*, Acta Phys. Pol., 21, 351 (1962).
12. *Smit J.*, *Wijn H. P. J.*, Ferrites, Philips' Technical Library, Eindhoven, 1959. (Имеется перевод: *Я. Смит*, *Х. Вейн*, Ферриты, ИЛ, 1962.)
13. *Sawaoka A.*, *Miyahara S.*, *Nagasaki H.*, *Minomura S.*, Solid State Comm., 3, 155 (1965).
14. *Ксендзов И. М.*, *Стогова В. А.*, Ферриты, Сб. трудов конференции, Минск, Изд-во АН БССР, Минск, 1960, стр. 286.
15. *Lotgering F. K.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 25, 95 (1964).
16. *Завета К.*, *Свирина Е. П.*, *Маликова О. А.*, ФТТ, 4, 3593 (1962).
17. *Jonker G. H.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 9, 165 (1959).
18. *Van Houten S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 17, 7 (1960).
19. *Simša Z.*, *Zalesskij A. V.*, *Závěta K.*, Phys. Stat. Sol., 14, 485 (1966).
20. *Miyata N.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 16, 206 (1961).
21. *Brož J.*, Czech. Journ. Phys., 6, 321 (1956).
22. *Morin F. J.*, Phys. Rev. Lett., 3, 34 (1959).
23. *Wagner C.* u.a., Zs. phys. Chem., 22, 181 (1933); 23, 199 (1933); 24, 59 (1934); 32, 439 (1936).
24. *De Boer J. H.*, *Verwey E. J. W.*, Proc. Phys. Soc., 49, 59 (1937).
25. *Verwey E. J. W.*, *Haaijman P. W.*, *Romeijn F. C.*, *van Oosterhout G. W.*, Philips. Res. Rep., 5, 173 (1950).
26. *Verwey E. J. W.*, в кн. «Semiconducting materials», Butterworth Scientific Publications, London, 1951, p. 151. (Имеется перевод: Полупроводниковые материалы. Сб. статей, ИЛ, 1954.)
27. *Morin F. J.*, Phys. Rev., 93, 1195, 1199 (1954); Bell Syst. Techn. Journ., 37, 1047 (1958).
28. *Jonker G. H.*, *van Houten S.*, Halbleiterprobleme, 6, 118 (1961).
29. *Ксендзов И. М.*, ФТТ, 2, 2778 (1960).
30. *Ксендзов И. М.*, *Ансельм Л. Н.*, *Васильева Л. Л.*, *Латышева В. М.*, ФТТ, 5, 1537 (1963).
31. *Ландау Л. Д.*, Phys. Zs. Sowjetunion, 3, 664 (1933).
32. *Mott N. F.*, Proc. Phys. Soc., A62, 416 (1949).
33. *Dekker A. J.*, Solid State Physics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957.
34. *Jonker G. H.*, Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics, Prague, 1960, Publishing House of the Czech. Acad. Sci., Prague, 1961, p. 864.
35. *Жузе В. П.*, *Шелих А. И.*, ФТТ, 5, 1756 (1963).
36. *Bosman A. J.*, *van Daal H. J.*, *Knuvers G. F.*, Phys. Lett., 19, 372 (1965).
37. *Bosman A. J.*, *Crevecoeur C.*, Phys. Rev., 144, 763 (1966).
38. *Van Daal H. J.*, *Bosman A. J.*, Phys. Rev., 158, 736 (1967).
39. *Van Daal H. J.*, Conduction in Low-Mobility Materials, ed. Klein N., Tannhauser D. S., Pollak M., Taylor and Francis, London, 1971, p. 19.
40. *Austin I. G.*, *Springthorpe A. J.*, *Smith B. A.*, *Turner C. E.*, Proc. Phys. Soc., 90, 157 (1967).
41. *Feinleib J.*, *Adler D.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1010 (1968).
42. *Adler D.*, *Feinleib J.*, Journ. Appl. Phys., 40, 1586 (1969).
43. *Simša Z.*, Czech. Journ. Phys., 16, 919 (1966).
44. *Finkelnburg W.*, *Humbach W.*, Naturwiss., 42, 35 (1955).
45. *Mc Clure D. S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 3, 311 (1957).
46. *Lord H.*, *Parker R.*, Nature, 188, 929 (1960).

47. *Parker R., Smith M. S.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **21**, 76 (1961).
48. *Elwell D., Griffiths B. A., Parker R.*, Brit. Journ. Appl. Phys., **17**, 587 (1966).
49. *Moruzzi K. I.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 59S (1961).
50. *Harrison F. W., Osmond W. P., Teale R. W.*, Phys. Rev., **106**, 865 (1957).
51. *Butler S. R., Buessem W. R.*, Journ. Appl. Phys., **34**, 1754 (1963).
52. *Miller A.*, Journ. Appl. Phys., **31**, 261S (1960).
53. *Krupička S., Červinka L., Novák P., Závěta K.*, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 650.
54. *Lotgering F. K.*, Philips Res. Rep., **20**, 320 (1965).
55. *Simša Z.*, Czech. Journ. Phys., **15**, 435 (1965).
56. *Van Uitert L. G.*, Journ. Chem. Phys., **24**, 306 (1956); Proc. IRE, **44**, 1294 (1956); Journ. Appl. Phys., **28**, 320 (1957).
57. *Elwell D., Parker R., Sharkey A.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1325 (1963).
58. *Adler D.*, Rev. Mod. Phys., **40**, 714 (1968).
59. *Goodenough J. B.*, Czech. Journ. Phys., **B17**, 304 (1967).
60. *Mott N. F.*, Progr. Metal Phys., **3**, 76 (1952); Canad. Journ. Phys., **34**, 1356 (1956); Nuovo Cimento, Suppl., **7**, 312 (1958).
61. *Mott N. F., Twose W. D.*, Adv. Phys., **11**, 107 (1961).
62. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **115**, 2 (1959).
63. *Anderson P. W.*, Magnetism, ed. Rado G. T., Suhl H., vol. I, Acad. Press, New York — London, 1963, p. 25.
64. *Kemeny G.*, Ann. Phys., **32**, 69, 404 (1965).
65. *Goodenough J. B.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 403 (1968).
66. *Yamashita J., Kurosawa T.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **5**, 34 (1958); Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 802 (1960).
67. *Holstein T.*, Ann. Phys., **8**, 325, 343 (1959).
68. *Appel J.*, Solid State Physics, ed. Seitz F., Turnbull D., Ehrenreich H., vol. 21, Academic Press, New York, 1968, p. 193.
69. *Sewell G.*, Phys. Rev., 129, 597 (1963); Phil. Mag., **3**, 1361 (1958).
70. *Fröhlich H., Sewell G.*, Phil Mag., **4**, 643 (1959).
71. *Klinger M. I.*, Phys. Stat. Sol., **11**, 499 (1965).
72. *Фирсов Ю. А.*, ФТТ, **5**, 2749 (1963).
73. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., **A276**, 238 (1963); **A277**, 237 (1964).
74. *Rogers D. B., Arnott R. J., Wold A., Goodenough J. B.*, Journ. Phys. Chem. Sol., **24**, 347 (1963).
75. *Kawai N., Mochizuki S.*, Phys. Lett., **36A**, 54 (1971); Solid State Comm., **9**, 1393 (1971).
76. *Rogers D. B.*, Czech. Journ. Phys., **A17**, 398 (1967).
77. *Goodenough J. B.*, Phys. Rev., **117**, 1442 (1960). Magnetism and the Chemical Bond, J. Wiley, and Sons, New York — London, 1963. (Имеется перевод: *Д. Гуденаф*, Магнетизм и химическая связь, «Металлургия», М., 1968.)
78. *Gurney R. W., Mott N. F.*, Proc. Phys. Soc., 49, 32 (1937).
79. *Heikes R. R., Ure R. W.*, Thermoelectricity, Science and Engineering. Interscience publ., J. Wiley, New York — London, 1961.
80. *Závěta K.*, Phys. Stat. Sol., **3**, 2111 (1963).
81. *Goodenough J. B.*, Bull. Soc. Chim. Franc., **4**, 1200 (1965).
82. *Соколов А. В.*, Оптические свойства металлов, ГИФМЛ, М., 1961.
83. *Petters J., Standley K. J.*, Proc. Phys. Soc., **71**, 131 (1958).
84. *Standley K. J.*, Oxide Magnetic Materials, Oxford, Clarendon Press, 1962.
85. *Miles P. A., Westphal W. B., von Hippel A.*, Rev. Mod. Phys., 29, 279 (1957).
86. *Koops C. G.*, Phys. Rev., **83**, 121 (1951).
87. *Krausse J.*, Zs. angew. Phys., **27**, 251 (1969).

88. *Maxwell J. C.*, Treatese on Electricity and Magnetism, Oxford, 1892. (Имеется перевод: *Дж. Максвелл*, Избр. сочинения по теории электромагнитного поля, Изд-во АН СССР, 1954.)
89. *Wagner K. W.*, Arch. Elektrotech., **2**, 371 (1914).
90. *Иоффе В. А., Хвостенко Г. И., Зонн З. Н.*, ЖТФ, **27**, 1985 (1957).
91. *Waldron R. D.*, Phys. Rev., 99, 1727 (1955).
92. *Mitsuishi A., Yoshinaga H., Fujita S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 1236 (1958).
93. *Brabers V. A. M.*, Phys. Stat. Sol., **33**, 563 (1969); Dissertation, Technische Univ. Eindhoven, 1970.
94. *Kantürek J., Simša Z.*, Phys. Stat. Sol., **36**, K47 (1969).
95. *Wickersheim K. A.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 205S (1961).
96. *Wickersheim K. A., Lefever R. A., Hanking B. M.*, Journ. Chem. Phys., **32**, 271 (1960).
97. *Dillon J. F.*, Journ. Phys. Rad., **20**, 374 (1959).
98. *Clogston A. M.*, Journ. Phys. Rad., **20**, 151 (1959).
99. *Brown W. F.*, Dielectrics, в кн. Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956 (Имеется перевод: *В. Браун*, Диэлектрики, ИЛ, 1961.)
100. *Frölich M.*, Theory of Dielectrics, Oxford, Clarendon Press, 1958. (Имеется перевод: *М. Фрелих*, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.)
101. *Fairweather A., Frost E. J.*, Proc. IEE, **100**, 15 (1953).
102. *Fairweather A., Roberts F. F., Welch A. J. E.*, Rep. Progr. Phys., **15**, 142 (1952).
103. *Stoner E. C.*, Proc. Roy. Soc., **A165**, 372 (1938); **A169**, 339 (1939).
104. *Wohlfarth E. P.*, в кн. Magnetismus (Int. Konferenz Magnetismus, Dresden, 1966), VEB Deutsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967, S. 21.
105. *Blandin A., Lederer P.*, Proc. Int. Conf. Magnetism Nottingham, 1965, S. 71.
106. *Самохвалов А. А., Факидов И. Г.*, ФММ, **4**, 249 (1957).
107. *Новогрудский Б. Н., Самохвалов А. А., Факидов Н. Г.*, ФММ, **8**, 834 (1959).
108. *Белов К. П., Свирина Е. П.*, ЖЭТФ, **37**, 1212 (1959).
109. *Белов К.П., Талалаева Е.В.*, ЖЭТФ, **33**, 1517 (1957).
110. *Белов К. П.*, Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнетиках, ГИТТЛ, М., 1957.
111. *Белов К. П.*, Магнитные превращения, ГИФМЛ, М., 1959.
112. *Завета К.*, ФТТ, **3**, 856 (1961).
113. *Белов К. П., Попова А. А., Талалаева Е. В.*, Кристаллография, **3**, 733 (1958).
114. *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 424 (1961).
115. *Parker R.*, Proc. Phys. Soc., **70**, 531 (1957).
116. *Самохвалов А. А., Факидов И. Г.*, ФТТ, **2**, 414 (1960).
117. *Комар А. П., Клюшин Б. Б.*, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 400 (1954).
118. *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 376 (1961).
119. *Rezlescu N.*, Compt. Rend., **268**, B136 (1969).
120. *Белов К. П., Пахомов А. С., Талалаева Е.В.*, ФТТ, **3**, 436 (1961).
121. *Parker R.*, Phil. Mag., **3**, 853 (1958).
122. *Ирхин И. П., Туров Е. А.*, ФММ, **4**, 9 (1957).
123. *Туров Е. А., Ирхин И. П.*, ФММ, **9**, 488 (1960).
124. *Van Santen J. H., Jonker G. H.*, Physica, **16**, 599 (1950).
125. *Варченя С. А., Дорфман И. Г.*, Радиотехн. и электроника, **2**, 345 (1957).
126. *Rosenberg M., Nicolau P., Bunget J.*, Phys. Stat. Sol., **4**, K125 (1964).
127. *Haacke G., Beegle L. C.*, Phys. Rev. Lett., **17**, 427 (1966).
128. *Lehmann H. W.*, Phys. Rev., **163**, 488 (1967).
129. *Bongers P. F., Haas C., van Run A. M. J. G., Zanmarchi G.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 958 (1969).
130. *Amith A., Gunsalus G. I.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 1020 (1969).
131. *Goldstein L., Gibart P.*, Compt. Rend., **269**, 471 (1969).

132. *Romeijn F. C.*, Philips Res. Rep., **8**, 304 (1953).
133. *Rosenberg M.*, *Nicolau P.*, *Manaila R.*, *Pausescu P.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1419 (1963).
134. *Verwey E. J. W.*, *Haaijman P. W.*, Physica, **8**, 979 (1941).
135. *Самохвалов А. А.*, *Факидов И. Г.*, ФММ, **8**, 694 (1959); **9**, 31 (1960).
136. *Haubenreisser W.*, Phys. Stat. Sol., **1**, 619 (1961).
137. *Mizushima K.*, *Iida S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **22**, 1300 (1967).
138. *Krupička S.*, *Závěta K.*, Journ. Phys., 39, 930 (1968).
139. *Závěta K.*, *Zounová F.*, *Trinkler E. I.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 1314 (1968).
140. *Závěta K.*, Czech. Journ. Phys., **B18**, 810 (1968).
141. *Hunt R. P.*, Journ. Appl. Phys., 38, 2826 (1967).
142. *Hendriks J. H.*, Dissertation, Technische Univ. Eindhoven, 1970.
143. *Шимша З.*, Диссертация, Институт физ. твердого тела АН ЧССР, Прага, 1965.
144. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., **B10**, 782 (1960).
145. *Gibbons D. F.*, Journ. Appl. Phys., 28, 810 (1957).
146. *Fine M. E.*, *Chiou C.*, Phys. Rev., **105**, 121 (1957).
147. *Brabers V. A. M.*, *Hendriks J. H.*, Sol. State Commun., 6, 795 (1968).
148. *Braginski A.*, *Marais A.*, *Merceron T.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. **B1**, 300 (1962).
149. *Krupička S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 17, Suppl. B, 304 (1962).
150. *Yanaseh A.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1611 (1962).
151. *Krupička S.*, Czech. Journ. Phys., **B14**, 29 (1964).
152*. Нагаев Э. Л., УФН, **117**, 437 (1975).
153*. Нагаев Э. Л., Phys. Stat. Sol., (B), 65, 11 (1974).

Предметный указатель[1]

Акцептор I 40; II 411, 428
— в NiO II 426, 459
Анизотропии константы II 9, 17, 38, 67, 162, 190, 376, 387
— — гексагональных окислов II 30, 31, 393
— — гранатов II 59, 67
— — температурная зависимость II 11
— — ферритов-шпинелей II 29, 46, 48, 56, 122, 377
— поле II 245, 287, 298, 301, 388
— — аномалия в ферритах-гранатах редких земель II 203, 204
— — эффективное II 16, 26, 31, 161, 177, 279, 297, 298
Анизотропия:
магнитокристаллическая (магнитная кристаллографическая) *см. также* Энергия магнитная, Энергия анизотропии магнитокристаллической II 8, 16, 20, 22, 29, 33, 161, 179, 190, 195, 375, 388, 392, 401
— влияние ионов с орбитально вырожденным основным состоянием II 50
— — — — — невырожденным основным состоянием II 42
— — — Cd^{3+} II 61
— — — Co^{2+} II 47, 50
— — — Mn^{3+} II 48
— — — Ni^{2+} (в тетраэдрической координации) II 58
— — — редкоземельных элементов II 59
— — — Fe^{2+} II 47, 50
— — — Fe^{3+} II 45, 59
— гранатов, вклад ионов редкоземельных элементов II 58
— однопонная модель II 34, 40, 42
— парная модель II 35
— поправка на магнитострикцию II 12
— природа II 11, 33
магнитоупругая *см. также* Энергия магнитоупругая, Магнитострикция II 14, 28, 375, 398
магнитоупорная локальная в феррите-гранате иттрия II 251
— эффективная, константа II 14, 295
— эффективное поле II 17, 161
наведенная *см. также* Последействие магнитное, Энергия стабилизации II 85, 324
— в богатых железом ферритах II 116, 358
— в Co^{2+}-содержащих шпинелях II 88, 90, 96, 110, 114
— в процессе роста кристалла II 28
— времена релаксации (спектр релаксации) II 101, 108, 111, 345
— константы II 89, 92, 95, 102, 115, 235
— однопонная модель для Co^{2+} (Слончевского) II 90
— парная (неелевская) модель II 93
— релаксация II 100, 234, 345
— — при наличии изолированных вакансий II 104
— — — освещении (ФГИ:Si) II 122
— — теория (Инда и Мива) II 100
— связанная с упорядочением валентностей (электронные процессы) II 108, 120
— — — — катионов и вакансий (ионные процессы) II 86, 104, 109, 115
— Яна — Теллера эффект II 124
обменная (векторная анизотропия) II 126
формы II 16, 288, 295, 381, 392
эффективная II 22, 295, 375
— внутри доменов или границ II 400
Антирезонанс II 150
Антиферромагнетизм (антиферромагнитное упорядочение, антиферромагнетики) I 69, 76, 97, 197, 208, 322, 328; II 127, 473
— внутри подрешетки I 254, 263, 274
— нескомпенсированный I 78
Аррениуса соотношение II 422
Атом, векторная модель I 49
— водородоподобный, стационарные состояния I 43
— свободный, основное состояние I 66

[1]) Римские цифры указывают номер тома, арабские — номера страниц в соответствующем томе.— *Прим. ред.*

Атом свободный, состояния в одноэлектронном приближении I 43

Баркгаузена опыт II 236
— скачок II 232, 236
— — большой II 292, 340, 363, 404
Биттера фигуры II 23
Блоховская стенка *см.* Доменная граница
Бора магнетон I 60
— — эффективное число I 73
Бриллюэна функция I 64, 73, 201

Валентность иона I 84, 92; II 238, 431
— регулируемая II 420, 425, 431
Валентностями обмен *см.* Перескоковый механизм проводимости
Ван-дер-Ваальса силы I 23, 29
Вейсса области *см.* Домены
— теория молекулярного поля I 73, 231
Вентиль фарадеевский II 152
Вервея механизм *см.* Перескоковый механизм проводимости
Водорода молекула I 290; II 447
Волновой вектор спиновой волны II 214, 218
— — электромагнитной волны в гиротропной среде II 148
— — электрона I 36
Волновые функции *d*-электронов I 124
— — — в кубическом кристаллическом поле I 126
— — — — тригональном кристаллическом поле II 51
— — ортогональные I 313
— — *p*-электронов I 312
Восприимчивости тензор внешний II 145, 157, 298
— — внутренний II 144, 298
Восприимчивость начальная II 276, 283
— — влияние анизотропии II 375
— — — поликристаллической структуры II 378
— — сводка формул II 375
— обратимая II 276
— парамагнитная *см.* Парамагнетизм
— перминваров II 334
Вырождение основного состояния I 130, 131, 160, 273, 307; II 42, 78
— орбитальное I 123, 160, 172, 319
— спиновое I 123
— термов I 123

Гальваномагнитный эффект II 474, 475
Гамильтона уравнения II 166
Гамильтониан спиновый I 142; II 42, 61
— — редкоземельных ионов в гранатах II 64
Гаусманит (Mn_3O_4) I 84, 165, 272, 232; II 50, 479
Гейзенберга — Дирака оператор I 70, 291
Гейзенберговский ферромагнетик I 76
Гематит I 84, 110, 329; II 425, 431, 433
Гиратор II 152
Гиромагнитное отношение I 61; II 135, 142, 197
— — эффективное гранатов редких земель II 203
— — — ферримагнетика II 186
Гиромагнитные эффекты I 60, 69; II 199
Гиротропная среда *см.* Электромагнитные волны
Гистерезиса петля:
в рэлеевской области II 283, 333
изопермная II 341
нормальная II 292, 323
перетянутая (перминвар) II 335
поле раскрытия II 335
прямоугольная II 293, 314
Гистерезис вращательный II 121, 125, 345
Гранаты замещенные I 338

Двухмагнонное рассеяние II 242
— — нелинейные эффекты II 258
Дезаккомодация II 350
— в богатых железом ферритах II 352, 358
— связанная с электронными процессами II 354
— спектр II 356
Деформации потенциал II 77
— тензор *см. также* Яна — Теллера эффект, Магнитострикция II 11, 12, 69, 77
Диамагнетизм I 57
Диполь-дипольное взаимодействие магнитное I 70; II 69, 118, 176, 214
Диффузии коэффициент II 422
Диффузия катионных вакансий II 110
Диэлектрическая проницаемость комплексная II 460
— — — спектр II 460

Диэлектрическая проницаемость оптическая II 471
Доменная граница *см. также* Последействие магнитное II 6, 20
изгибание II 276, 285
константа жесткости II 284, 310, 334, 375
— — и магнитное последействие II 352, 363
коэффициент вязкости и вязкое затухание II 307, 372, 404
модель II 21
резонанс II 311, 383
релаксационная частота II 311, 366, 383, 389
сила инерции II 310, 367
смещение II 272, 282
— влияние магнитного последействия II 348
— критическая напряженность поля II 274, 282, 332, 361
— — — — функция распределения II 334, 352, 363
— обратимое и необратимое II 272, 282
стабилизация посредством наведенной анизотропии II 327, 328, 348, 361
стабилизирующее давление II 328
уравнение движения II 310
— — под влиянием магнитного последействия II 360, 368
условие равновесия II 274, 329
энергия II 21, 27, 276, 306, 375, 400
эффективная масса II 306, 387
Домены II 19, 272
визуализация II 23
вторичная структура II 20
замыкающие II 20
импульсное перемагничивание II 315
в малых частицах II 23
стабилизация II 325, 331
цилиндрические («баблы») II 27
Донор I 40; II 411, 427
— в ФГИ : Si^{4+} II 122
Дырка *см. также* Электропроводность I 40, 304; II 411, 424

Жесткость магнитная II 392

Закон степени $l(l+1)/2$ для констант анизотропии II 11
— трех вторых для намагниченности I 233
Замораживание орбитального момента I 66, 138; II 41
— спина I 67, 144
Зародыши перемагничивания, напряженность поля старта II 291
— — образование II 290, 315
Захват электрона (дырки) *см. также* Полярон II 453
Зеебека коэффициент II 416, 429
— эффект (термо-э.д.с.) II 411, 429
— — аномалия в точке Кюри II 478
Зеемановские уровни I 141
Зона валентная I 35, 39, 83, 309; II 442
— запрещенная I 35; II 458
— поляронная II 455
— проводимости I 35, 39, 83, 309; II 442
Зонная модель и зонная теория I 35, 326; II 442, 456
— — кулоновская корреляционная энергия II 457, 458
Зонный магнетизм спонтанный I 58; II 473
Зонный спектр I 35; II 410

Изолятор I 38
Ильменит I 85, 108, 191, 259
Индукция остаточная II 290, 314, 340, 393
Инфракрасные спектры I 133; II 466
Иона радиус I 25
— — влияние координации I 26
— — в окислах I 90
Ионизации потенциал I 302; II 424, 432
Ионы, склонность к определенной координации в шпинели I 148, 153

Канонически сопряженные величины II 166
Квантование пространственное I 43, 49
Кислород, сродство электронное II 432
Кислородный параметр I 99, 149
— — измеренные значения I 103, 325
Классы кристаллические I 17
Клаузиуса — Мосотти соотношение II 471
Ковалентность *см.* Связь ковалентная

Компенсации точка I 211, 218, 248; 256; II 192
— — ферритов-гранатов редких земель I 251
Конденсатор двухслойный II 463
Координационное число I 18, 25
Координационный многогранник I 90, 124
Координация I 18, 25
катионов в окислах I 90
4-кратная (тетраэдрическая) I 93, 97, 126, 132
5-кратная I 93, 109
6-кратная (октаэдрическая) I 93, 97, 126, 132
8-кратная I 92, 97, 104, 111, 126
12-кратная I 97, 105, 111, 126
Корреляционный эффект при сверхобмене I 305
Коттона — Мутона эффект II 154
Коэрцитивная сила II 290, 393
— — гексагональных окислов II 395
Крамерса — Андерсона механизм сверхобмена I 292, 303
Крамерса теорема I 145
Крамерсовский дублет I 146; II 62, 83
Кристаллическое поле I 29, 54, 66, 84, 121; II 34, 40, 77
взаимодействие с редкоземельными ионами в гранате II 59
кубическое I 123
промежуточное I 56, 123; II 40
расщепление уровня d-электрона I 124, 128
— — — параметр $\Delta \equiv 10Dq$ I 127, 135, 311
— — многоэлектронной системы I 129
сильное I 143, 145; II 59
слабое I 56, 145; II 59
шпинели II 44, 50, 78
Кулоновское взаимодействие *см. также* Энергия электростатическая I 22, 28
Купса модель II 463
Кюри — Вейсса закон для антиферромагнетиков I 77
— — — — ферромагнетиков I 75, 198, 309
Кюри закон I 66
Кюри константа I 66, 75, 77, 207, 223, 238; II 473
— — феррошпинели I 239
Кюри температура (Кюри точка) I 33, 74, 221; II 377, 474, 478
асимптотическая I 323
измеренные значения гексагональных окислов II 30
— — гранатов I 251
— — ферритов-шпинелей I 239, 335; II 29
— — шпинелей с ферромагнитным B—B-взаимодействием I 325
магнитно-разбавленных ферримагнетиков I 337
ферримагнетиков I 208, 224, 334
ферромагнитная и парамагнитная I 234, 239

Ланде фактор I 61
Ланжевена функция II 74
Лармора формула и ларморова частота II 136, 300, 304
Легкого намагничивания направление II 5, 9
Лежандра полиномы II 38
Лиганд I 122, 133, 299
— магнитный I 294, 299
Лигандов поля теория I 231, 299
Лоренцево поле II 15, 288

Магнетит (Fe_3O_4) I 79, 84, 183, 197; II 13, 17, 30, 80, 81, 116, 118, 310, 378, 423, 482
— с добавкой Co II 57, 88, 90, 110, 114
Магнетоплюмбит I 84, 111, 260; II 26
Магнитная структура *см. также* Ферромагнетизм, Упорядочение магнитных моментов I 17
— α-Fe_2O_3 (гематит) I 329
— CoO I 76
— Cr_2O_3 (корунд) I 329,
Магнитный момент:
атома (иона) I 59
ильменита I 259
магнетоплюмбита I 260
обращение I 16, 330, 332
переходных $3d$-элементов I 68
перовскита I 256
потенциальная энергия в магнитном поле I 63
ферритов-гранатов I 245, 250, 251
— замещенных I 339
шпинелей I 198, 214, 262, 286, 325
электрона орбитальный I 58
— спиновый I 59
элементарный I 57
эффективный I 61

эффективный ферритов редких земель I 68, 245
Магнитный спектр II 382
— — влияние магнитного последействия II 389, 390
— — гексагональных окислов II 388
— — ферритов-шпинелей II 384
Магнитостатические моды II 208
Магнитострикционные напряжения II 73, 79
Магнитострикция II 12, 22, 68
влияние орбитального вырождения II 77
— редкоземельных ионов II 77, 82
линейная II 71
— константы II 13, 71
— феррита-граната иттрия II 17, 75
— ферритов-гранатов редких земель II 84
— ферритов-шпинелей II 78, 81, 398
объемная II 70
одноионная модель II 70, 73
Магнитоупругие волны II 264
— константы (константы магнитоупругой связи) II 12, 43, 71, 264
— — микроскопические II 69
— — подрешеток II 74
Магноны и ферромагноны *см. также* Спиновые волны II 220, 235, 255
— взаимодействие с фононами II 264
— суловские II 242
Маделунга постоянная I 30
— — шпинели I 149
Маделунга энергия (энергия кулоновского взаимодействия) I 30, 183; II 432, 481
— — шпинели I 148
Максимум дополнительный (при ферромагнитном резонансе в нелинейной области) II 257
Масса эффективная электрона I 37; II 447, 454
Мейера — Нельделя правило II 414
Металлы *см.* Проводимость металлическая
Молекулярного поля константа I 73, 76
подрешетки I 200, 202, 217, 224, 228
приведенная I 229
температурный коэффициент I 230
ферритов-гранатов I 226, 230, 252
ферритов-шпинелей I 229, 252
эффективная I 211
Молекулярное поле, теория I 72, 341
Момент вращающий анизотропии II 17, 278, 296, 302
— — магнитного поля II 138, 141
— — обменных сил II 192
— количества движения орбитальный электрона I 43
— — — — свободного атома (иона) I 48
— — — полный свободного атома (иона) I 50
Монокристаллы, методы выращивания I 85
Мультиплет I 50
— правильный и обращенный I 53
— расщепление в магнитном поле I 63
Мультиполь (мультипольный момент, мультипольное взаимодействие) II 38

Намагниченности интенсивность в поле раскрытия II 339
Намагниченность насыщения гексагональных окислов II 32
— — ферритов-шпинелей I 248; II 31
— остаточная II 290, 314, 340, 393
— — магнитно-жестких гексагональных ферритов II 397
— — относительная II 403
— спонтанная *см. также* Магнитный момент I 69
— — влияние магнитного поля *см. также* Парапроцесс I 215, 226
— — подрешетки I 76, 198, 226, 253, 267
— — температурная зависимость I 73, 210, 225, 232, 248, 270
— — — — закон трех вторых I 233
— — ферримагнетика I 203, 225, 271
Намагничивание в переменном поле II 296, 362, 365, 382
Намагничивания вращательный механизм II 271, 272, 277, 278, 282, 285, 287
Намагничивания кривая II 271
в рэлеевской области II 282
в сильных полях (приближение к магнитному насыщению) II 287
монокристаллов II 288
начальная II 281
Нееля модель *см.* Упорядочение магнитных моментов
Нееля температура I 77, 209, 264
— — окислов со структурой NaCl I 322
— — — — — перовскита I 322

Нееля температура шпинелей I 325
Нееля теория (коллинеарного) ферримагнетизма I 196, 228, 263
— — для большого числа подрешеток I 222
Нернста закон I 214
Нернста — Эттингаузена эффект II 472

Обменное взаимодействие I 55, 70, 288; II 5, 21, 35, 49, 472
анизотропное I 291, 318, 328; II 34, 69
— в гранатах II 63
— в слабых ферромагнетиках I 332; II 36
биквадратное I 254
двойное (Зинера) I 306; II 477
константа II 7, 17, 22, 26, 262
— феррита-граната иттрия II 8
косвенное *см.* Сверхобмен
подрешеток I 77, 200, 214, 224, 239, 247, 263, 278, 323, 334
полуковалентное I 297
прямое (катион — катион) I 291, 315, 324, II 472
Обменное поле I 72; II 40, 53, 70
— — анизотропное II 63, 70
— — локальное и среднее II 335, 336
— — при неоднородной намагниченности II 18, 214
Обменный интеграл I 70, 229, 291
— — связь с температурой Кюри I 75
— — тетрагональной шпинели I 279, 280
— — эффективный, кинетический обмен I 302
Отжиг в магнитном поле (термомагнитная обработка) II 88
Однодоменная частица, критический размер II 23, 295, 393
Орбиты:
магнитные I 302, 311
молекулярные I 122
ортогональные I 298, 303, 313
d_ε, d_γ I 126
p_π, p_σ I 313
Ортоферрит I 107, 256, 264, 329; II 26
Основное состояние свободного атома I 46

Парамагнетизм I 57, 74
гранатов I 236
Паули I 58; II 449, 472
свободных ионов I 62
ферримагнетиков I 205, 223
шпинелей I 236
Парапроцесс I 215, 228
— при неколлинеарном расположении спинов I 272
Паули принцип I 45, 53, 70, 289, 301
Переключения коэффициент II 315, 318
— — ферритов-шпинелей II 404
Перекрытия интеграл I 312; II 472
Перемагничивание II 281, 289
— импульсное II 312, 404
— посредством вращения неоднородного и некогерентного II 295, 316
— — — однородного и когерентного II 295, 318
— — смещения доменных границ II 290, 315
Перемагничивания время II 313, 320
Перенос электрона I 295, 301, 306
— — виртуальный I 308
Переноса интеграл I 302, 308, 311; II 457, 472
Перескоковый механизм проводимости II 420
Переходные элементы I 46, 62
Периодическая система элементов I 47
Перминвар-эффект II 332
Плавления точка I 27
Плотнейшая упаковка шаров I 93, 94
Поглощение оптическое, край II 470
— — спектр I 133; II 469
Подвижность II 411
влияние поляризации I 310
малая I 82
окислов переходных металлов II 414
температурная зависимость и энергия активации II 422
холловская II 413
Подрешетка:
антиферромагнетика I 76, 197
граната I 225
неоднородная I 199, 223
однородная I 198
ферромагнетика I 78, 94, 197; II 6
Поле:
дополнительное внутреннее II 179
образования зародышей перемагничивания II 290, 399
раскрытия петли гистерезиса II 335
— — — намагниченность II 339
стабилизации эффективное II 329, 332, 361

Полупроводник I 35, 38; II 410, 443
— магнитный I 83, 327
Полюсы магнитные (заряды):
внутри доменных границ II 171, 172, 277, 305
на границах кристаллитов II 291
на поверхности образца II 19, 213, 317
обусловленные немагнитными включениями и порами II 285
Поля лигандов теория I 123, 299
Поляризация:
ионная (инерционная) II 453, 461
неоднородных веществ II 463
ориентационная (дебаевская) II 461
спиновая I 306
электронная II 461
Поляризуемость иона I 25, 310; II 471
Полярон II 422, 454
— время релаксации II 455
Полярное состояние *см.* Энергия электростатическая корреляционная
Последействие магнитное *см. также* Дезаккомодация II 88, 324, 343
возрастание намагниченности II 358
при движении доменной границы на большие расстояния II 372
распределение постоянных времени II 345, 358
— — — логарифмическое II 347
релаксация границы в переменных полях II 365, 389
— — энергия активации II 368, 389, 484
сводка явлений II 345
связь с затуханием процессов намагничивания II 363
Последействие упругое и релаксация II 483
— — энергия активации, экспериментальные значения II 484
Прецессия вектора намагниченности:
время релаксации II 142
критический угол II 255
неоднородная II 177, 207, 316
однородная *см. также* Резонанс ферримагнитный, Резонанс ферромагнитный II 136, 254, 296, 302
затухание II 136, 254, 297
насыщение II 253
нестабильность II 255
нелинейная II 252
при движении доменной границы II 304
уравнение движения II 142, 297, 318
— — для гранатов при сильном затухании II 202
— — для подрешеток II 183, 189
функция Гамильтона II 165
Проводимость (электропроводность) *см. также* Сопротивление удельное I 22, 38, 310; II 410
в зонной модели I 38, 326; II 427, 455
металлическая I 41, 311, 327; II 413
Мотта переход II 444
примесная I 40; II 413, 425, 452
характеристические значения II 414
электронная и дырочная I 40; II 411
энергия активации II 413, 425, 438
— — связанная с подвижностью II 422, 426
эффективная (эквивалентная проводимость при диэлектрических потерях) II 460
Продольной накачки метод II 260
Проницаемость:
комплексная II 382
начальная *см. также* Восприимчивость II 374
перминваров II 334
эффективная скалярная (при распространении волн) II 149
Прямоугольности коэффициент II 403
Псевдодипольное и псевдоквадрупольное взаимодействие II 37, 38, 45, 72, 245
Пуассона скобки II 167

Разбавление магнитное I 333
— — Джиллео теория I 334
— — Новика модель I 338
Размагничивания тензор II 297
— энергия II 15, 19, 27, 274, 287
Размагничивающее поле II 15, 172, 213, 297, 299, 303, 305, 318
— — внутреннее II 153, 172, 213
Размагничивающий фактор II 15, 155, 297
— — внутренний II 381
— — эффективный (для анизотропии) II 161, 162, 297
Рассела — Саундерса связь I 49, 244

Резонанс:
антиферромагнитный II 196
механический II 390
обменный II 187
— в гранате II 205
— размерный II 390
— спин-волновой в тонких пленках II 220
ферримагнитный II 182
— в окрестности точки компенсации II 192
— в редкоземельных гранатах II 201
— — — — аномалия II 204
— эффективная постоянная затухания II 189
ферромагнитный, влияние магнитной кристаллографической анизотропии II 160, 177
— в малом эллипсоиде II 155
— — — — условие II 162
— в поликристаллических образцах II 176
— естественный II 301
— — в ферроксланах II 388
— как проблема собственных колебаний II 163
— классическая теория II 141
— насыщение II 253
— при наличии доменной структуры II 169
— — продольной накачке II 260
— природа II 135
Резонансная кривая, ширина II 159, 222
— — — в феррите-гранате иттрия II 223, 249
— — — влияние шероховатости поверхности II 246, 249
— — — при быстрой релаксации II 231
— — — — медленной релаксации II 234
— — спиновых волн II 258
Релаксации функция II 346
Релаксация:
быстрая II 203, 230, 236
медленная II 203, 230, 232
—обусловленная перескоками (диффузией) электронов II 234, 239
— сдвиг резонансного поля II 234
— феноменологическое описание II 235
продольная и поперечная II 227, 254
спин-решеточная II 226, 232, 241
спин-спиновая II 226
ферромагнитная II 222
Рэлеевская область II 282
Рэлея закон II 283

Сверхобмен (косвенный обмен) I 292, 309; II 452
Андерсона теория I 298
влияние электронной структуры I 309
— — — полуэмпирические правила (Гудинаф—Канаморн) I 314
двойной I 306
кинетический I 300, 309, 314
конфигурационные взаимодействия I 296
прямой (потенциальный) I 303, 311, 315
Сверхпроводимость II 472
Свободная энергия I 32
Связь:
ионная I 22
ковалентная I 23, 29, 122, 136, 299, 311
— в шпинелях I 152, 154
металлическая I 23
σ, π I 313, 323, 324
силы I 21
смешанная I 23
химическая I 27
Сопротивление удельное:
аномалия II 479
— в точке Кюри II 475
— — — перехода магнетита II 481
влияние добавок Mn и Co II 440
— искажений Яна — Теллера II 479
в системе $Co_xFe_{3-x}O_4$ II 437
— — $Mn\ Fe_{3-x}O_4$ II 415, 439
замещенного гематита II 434
Спиновая конфигурация, устойчивость локальная I 277, 286
Спиновое отклонение I 233
Спиновые волны I 232; II 151, 212, 235
в антиферромагнетиках и ферримагнетиках I 233; II 220
в линейной цепочке II 216
— — — стоячие и бегущие II 217
дисперсионное соотношение II 8, 214, 219
спектр в гранатах II 221
— в эллипсоиде вращения II 221
спектроскопия II 261
феноменологическая теория II 7, 214

Спин-орбитальное взаимодействие I 48, 141, 291, 332; II 34
в ионе Co^{2+} II 53
в свободном ионе I 68
константа I 49, 52, 142
энергия I 52, 55, 79
эффективное поле II 54
Спин полный кристалла I 71; II 130, 231
— — свободного атома (иона) I 46
— электрона I 43
— эффективный в кристаллическом поле I 46; II 62, 205
Спины, неколлинеарность I 219, 268, 285, 308, 331
— — локальная I 342
Структура:
граната I 93, 116
— локальная симметрия додекаэдрических позиций II 61
— подрешетки I 118
— сводка встречающихся катионов I 120
ильменита и корунда I 108
— — — ферримагнетизм I 189, 259
магнетоплюмбита I 112
— ферримагнетизм I 260
NaCl I 97, 167, 189
— обменные взаимодействия I 322
— ферро- и ферримагнетизм I 259, 310
перовскита I 105, 167, 180
— *O*- и *O'*-тип I 319
— обменные взаимодействия I 318
— основные типы I 105
— ферро- и ферримагнетизм I 256, 318
рутила I 121
спиральная I 78, 282
— антиферромагнитная I 284
— линейная модель I 283
— ферримагнитная I 283
— ферромагнитная I 78
шпинели I 88, 98
— нормальной I 102, 276
— обменные взаимодействия I 323, 324
— обращенной I 102
— основные типы I 102, 103
— смешанной I 102, 157

Тангенс угла потерь II 368, 390
Температура спиновая II 226
Теплота скрытая I 32
Терм I 50
Трехмагнонный процесс II 250, 256
Трудного намагничивания направление II 10

Упорядочение:
вакансий II 104, 117
дефектов II 86
катионов (сверхструктура) I 182
— основные типы I 184
локальное II 86
магнитных моментов антиферромагнитное I 69, 215, 330
— — коллинеарное I 202, 214, 226, 231
— — методы измерения I 238
— — на близких расстояниях I 232, 274
— — неелевское I 267, 269, 275, 288
— — — устойчивость локальная I 277
— — неколлинеарное I 231, 263, 309
— — треугольное I 266, 279
— — — устойчивость локальная I 277
— — ферромагнитное I 69, 309

Фазовая диаграмма Fe_2O_3—Mn_2O_3 I 85
— — Fe_2O_3—$FeTiO_3$ I 190
Фазовый переход, влияние искажений Яна — Теллера I 165, 169, 179; II 479
— — в магнетите I 185; II 480
— — первого и второго рода I 32
Фактор спектроскопического расщепления (*g*-фактор) I 67, 141; II 197
— — — макроскопический II 198
— — — 3*d*-ионов I 68
— — — ферритов-шпинелей I 241; II 199, 200
— — — эффективный II 63
Фарадея эффект II 151, 196, 197
Ферми энергия II 429, 436
Ферримагнетизм I 77, 94, 197
гранатов I 221, 224, 236, 245, 251
ильменита I 259
коллинеарный I 199
— при большом числе подрешеток I 222
— — двух подрешетках I 202
магнетоплюмбита I 260
наведенный I 95, 189
окислов со структурой NaCl I 259

перовскитов I 256
поведение в сильных магнитных полях I 216
собственный I 95, 236, 324
— шпинелей I 197, 223, 236, 241, 248
Ферримагнетик неелевский, основное состояние I 203
Феррит бариевый I 114; II 393
— литиевый I 188; II 224
— общая химическая формула I 81
Феррит-гранат иттрия (ФГИ) I 252; II 60, 67, 75, 121, 223, 237, 245, 249, 262, 310, 366, 391
Ферриты, получение I 85
Ферромагнетизм I 57, 69, 95, 199
— перовскитов I 306, 309, 311, 318
— слабый I 256, 329
— шпинелей I 324

Холла постоянная II 412, 474
— эффект II 412, 471, 474
Хунда правила I 53, 67, 123, 290, 301

Частота резонансная в малом эллипсоиде II 156, 162
— — обусловленная смещением доменных границ II 311
— — общая формула II 167
Четырехмагнонный процесс II 251, 257

Шпинель I 99, 103, 196, 229, 238, 248, 275, 327, 337, 344; II 17, 29, 42, 78, 90, 114, 121, 175, 181, 200, 223, 238, 310, 321, 353, 362, 368, 384, 398, 414, 435, 466, 475, 484
ванадиевая II 451
кристаллографические данные I 103, 155, 165, 184, 325
манганит I 241, 244, 267, 272, 325, 327
система $Co_xFe_{3-x}O_4$ II 57, 88, 92, 110, 124, 416, 436
— $Mn_xFe_{3-x}O_4$ I 85, 172, 181, 244, 245; II 47, 81, 120, 124, 240, 341, 356, 368, 377, 415, 429, 439, 484
хромит I 237, 241, 244, 267, 271, 287, 325
Шредингера уравнение для электрона в атоме I 44, 125
Шредингера уравнение для электрона в кристалле I 37

Эйнштейна соотношение II 422
Электромагнитные волны, распространение в гиротропной среде II 148
Электронная конфигурация атомов (ионов) I 46
— — — переходных и редкоземельных элементов I 68
Электронные процессы, энергия активации II 368
Электроны:
валентные I 22
локализованные I 34, 42, 54; II 412, 442, 452, 472
— связь с зонной моделью II 456
нелокализованные (коллективные) I 34; II 444, 472
проводимости I 23
свободные I 23, 38
эффективная масса I 37; II 447, 454
Электроотрицательность I 24, 83
Электропроводность *см.* Проводимость
Энергетические уровни, зависимость от ориентации обменного поля II 40, 53, 65
— — ионов переходных элементов в кристаллическом поле *см.* Кристаллическое поле
— — — — — в $CoFe_2O_4$ II 436
— — — — — в Fe_2O_3 II 434
— — — — — влияние делокализации II 457
— — NiO II 427, 433, 459
— — окислов переходных металлов I 83
Энергия:
анизотропии магнитокристаллической II 5, 8, 21
— — зависимость от деформации II 12
кристаллическая I 27
— шпинели I 147
магнитная II 393
— гексагональных ферритов II 397
магнитного взаимодействия I 33
магнитостатическая II 6, 14, 164
— во внешнем магнитном поле I 63, 217; II 14, 27, 273, 319
— пор и включений II 274, 284, 290
магнитоупругая II 6, 11, 73
обменного взаимодействия II 6, 18, 21

обменного взаимодействия гейзенберговская классическая I 72, 275
— — кинетического I 392
— — неелевского ферримагнетика I 204, 276
— — при треугольном упорядочении I 266, 277
отталкивания I 28
— для шпинелей I 152
поляризации II 424, 432
связи I 27
стабилизации иона в кристаллическом поле I 132, 135, 144, 147, 149, 152; II 432
— — влияние ковалентности I 136, 156
упругая I 138; II 11, 69, 77
электрона в магнитном поле II 137
электростатическая I 28, 289
— корреляционная I 302; II 444, 457, 481

Энтальпия I 32
Энтропия I 32
— спиновой системы II 214
— шпинели I 157

Яна — Теллера искажения I 161
— — — кооперативные (макроскопические) I 163, 169
— — — — в перовскитах I 167, 180, 319
— — — — в шпинелях I 165, 170, 180
— — — локальные I 172, 180
— — — — влияние на анизотропию II 48, 60
Яна — Теллера эффект I 108, 129, 140, 160
— — — влияние на косвенный обмен I 319, 327
— — — динамический I 172, 321

Оглавление

Глава IV. АНИЗОТРОПИЯ 5

§ 4.1. Макроскопическое описание 5
Энергия ферромагнитного кристалла и виды магнитной анизотропии 6
Явления, обусловленные анизотропией магнитного состояния ферромагнитного кристалла; доменная структура 19
§ 4.2. Кристаллографическая анизотропия 29
Обзор экспериментальных данных 29
Природа магнитной кристаллографической анизотропии 33
Однопонная модель. Природа магнитокристаллической анизотропии ферритов 40
Вклад редкоземельных ионов в анизотропию гранатов 58
§ 4.3. Магнитострикция 68
Микрофизическая природа явления; объемная и линейная магнитострикция 68
Магнитострикция как следствие микроскопических напряжений 73
Влияние электронной структуры катионов; сравнение с экспериментом 77
§ 4.4. Наведенная анизотропия 85
Природа наведенной анизотропии 88
Релаксация наведенной анизотропии 100
Обзор экспериментальных результатов и их интерпретация 114
§ 4.5. Обменная анизотропия 126
Литература 129

Глава V. ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС 135

§ 5.1. Природа ферромагнитного резонанса 135
§ 5.2. Классическая теория 141
Тензор восприимчивости 141
Распространение плоской волны в гиротропной среде; эффекты Фарадея и Коттона — Мутона . . . 148
Малый эллипсоид 155
Ферромагнитный резонанс как проблема собственных колебаний; кристалл, намагниченный не до насыщения 163
Поликристаллические образцы 176
§ 5.3. Ферримагнитный резонанс 182
Резонансные частоты систем с подрешетками . . . 183
Поведение вблизи точек компенсации; антиферромагнитный резонанс 192

Фактор спектроскопического расщепления 197
Резонанс в редкоземельных ферритах со структурой граната 201
§ 5.4. Неоднородная прецессия 207
Магнитостатические типы прецессии 208
Плоские волны прецессии; спиновые волны . . . 212
Спиновые волны в линейной цепочке 216
§ 5.5. Релаксация и ширина резонансной кривой 222
Ферромагнитная релаксация и ее физический смысл 222
Быстро релаксирующие ионы 229
Двухмагнонное рассеяние 242
Многомагнонные процессы; собственная ширина линии феррита-граната иттрия 249
§ 5.6. Нелинейные эффекты 252
Резонанс в поперечном высокочастотном поле . . . 253
Продольная накачка 260
Литература 265

Глава VI. ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ 271

§ 6.1. Кривая намагничивания 271
Элементарные процессы намагничивания 272
Начальная кривая намагничивания 281
Процесс перемагничивания 289
§ 6.2. Динамика процессов намагничивания 296
Частотная зависимость процесса вращения; естественный ферромагнитный резонанс 296
Динамика доменной границы 304
Импульсное перемагничивание 312
§ 6.3. Влияние наведенной анизотропии на процессы намагничивания 324
Стабилизация доменной структуры 325
Пермиивар-эффект и возникновение прямоугольной петли гистерезиса 332
Магнитное последействие 343
Релаксация энергии стабилизации доменной границы 348
§ 6.4. Поликристаллические ферритные материалы 373
Условия, необходимые для получения большой проницаемости 374
Частотная зависимость проницаемости и магнитные потери 382
Ферриты как материалы для постоянных магнитов 392
Ферриты с прямоугольной петлей гистерезиса . . . 398
Литература 405

Глава VII. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 410

§ 7.1. Электропроводность 410
Некоторые основные понятия и экспериментальные факты 410
Перескоковый механизм проводимости Вервея (обмен валентностями) 420
Вопрос о валентности ионов 431
Физические причины локализации электронов. Границы применимости зонной модели 442

§ 7.2. Электрические спектры 460
§ 7.3. Связь электропроводности с магнитными и другими физическими свойствами 471
Явления переноса и магнитное состояние 471
Явления, связанные с кристаллографическими превращениями и с упорядочением валентностей ионов 478
Литература 486

Предметный указатель 491

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим посылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2, изд-во «Мир».

С. Крупичка

ФИЗИКА ФЕРРИТОВ
и родственных им магнитных окислов
том 2

Редактор И. Г. Нахимсон. Художник А. Д. Смеляков
Художественный редактор В. И. Шаповалов. Технический редактор А. Г. Резоухова

Сдано в набор 25/VI 1976 г. Подписано к печати 19/XI 1976 г.
Бумага тип. № 1 60×90 1/16 = 15,75 бум. л. 31,50 печ. л.
Уч.-изд. л. 32,51 Изд. № 2/8917 Цена 3 р. 41 к. Зак. 01398

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская типография № 7 «Искра революции» Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9