

# Магнитная анизотропия, переход первого рода и парадокс Брауна в соединениях редкоземельных металлов

© Ю.П. Ирхин

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: Irkhin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2002 г.  
В окончательной редакции 20 августа 2002 г.)

Рассматривается аномальное поведение (FOMP) кривых намагничивания высокоанизотропных соединений редкоземельных металлов. Отмечается, что объяснение FOMP за счет вклада высших констант  $K_i$  магнитной анизотропии большой величины противоречит точечному приближению теории кристаллического поля. Предлагается альтернативное объяснение на основе многоподрешеточной модели, в которой используются подрешеточные константы  $k_j$  только первого порядка, определяемые из независимых экспериментальных данных по ЯМР. Прямые вычисления дают удовлетворительное объяснение FOMP в  $Tb_2Fe_{17}$ . Обсуждается возможная связь FOMP с парадоксом Брауна в теории доменной структуры и коэрцитивной силы.

Работа финансировалась грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16440.

К настоящему времени опубликовано большое число работ по исследованию магнитных свойств редкоземельных металлов (РЗМ), имеющих аномальную зависимость (типа скачка) намагниченности  $m$  от внешнего поля  $H$ , получившую название FOMP (First Order Magnetization Process). Впервые эффект FOMP наблюдался на кубических кристаллах еще в 1936 г. Бозортом [1]. Позднее он был открыт во многих высокоанизотропных соединениях РЗМ: сначала в системе  $RCO_5$  [2,3], а затем в системах  $R_2Fe_{14}B$  (см. обзор [4]),  $R_2Fe_{17}$  [5-8] и в некоторых других [9,10].

Проблема FOMP представляет интерес в двух отношениях. Во-первых, остается неясным механизм этого эффекта. Во-вторых, как следствие возникает вопрос, насколько применимы результаты изучения FOMP для определения физических параметров, введенных для его описания. В существующей литературе общепринятой является модель магнитной анизотропии (МА), предложенная в работе [11] и основанная на учете констант МА высшего порядка. Последнее позволяет получить фазовый переход первого рода для намагниченности, а также значения параметров кристаллического поля (КП)  $A_n^m$  (из кривых намагниченности  $m(H)$ ). В табл. 1 приведены данные для  $R = Pr$  и  $Tb$  в соединениях  $R_2Fe_{14}B$  [12]. Видно, что подгоночные параметры  $A_n^m$  для  $n = 2$  меньше, а для  $n = 6$  гораздо больше  $A_{np}^m$ , вычисленных в точечном приближении теории КП. Аналогичный результат был получен в работе [5] для  $Tb_2Fe_{17}$ , где подгоночные значения констант МА  $K_2, K_3$  (табл. 2) оказались на порядок больше, чем  $K_1$ .

Таким образом, учет константы только первого порядка оказывается недостаточным для объяснения FOMP, а величина констант высшего порядка  $K_i$ , необходимых для описания эксперимента, должна быть очень большой во многих случаях.

В рамках модели КП в точечном приближении с помощью формул теории КП (см. (4) и (5)) легко показать, что  $K_n/K_1 \ll 1$ .

$$\frac{K_n}{K_1} = \frac{\langle r_f^{2n} \rangle}{\langle r_f^2 \rangle R^{2(n-1)}} \frac{\alpha_n f_{2n}(J)}{\alpha_1 f_2(J)}, \quad n = 1, 2, 3, \quad (1)$$

поскольку (например, для  $Tb$ ) произведение отношения коэффициентов Стивенса  $\alpha_n/\alpha_1 \cong 10^{-2}$  ( $n = 2$ ) и  $\langle r_f^{2(n-1)} \rangle / R^{2(n-1)} \approx (0.5)^{2(n-1)}$  ( $\langle r_f \rangle$  — средний радиус  $f$ -оболочки,  $R$  — расстояние до ближайших соседей) оказывается гораздо меньше, чем  $f_2(J)/f_{2n}(J)$ , где  $f(J)$  — известные полиномы моментов  $J$  ионов РЗМ. Так, для  $Tb$  формула (1) дает величину  $10^{-2}$  для  $n = 2$ , что не согласуется с данными табл. 2.

**Таблица 1.** Параметры  $A_{np}^m$  (в рамках точечного приближения КП) и  $A_n^m$  (полученные из магнитных данных работы [12]), пересчитанные в  $K$  для  $R_2Fe_{14}B$

R	Параметр	$n, m$			
		2, 0	4, 0	6, 0	6, 4
Pr	$A_n^m$	82.6	-0.96	-0.15	-0.15
	$A_{np}^m$	550	-0.48	0.001	0.004
Tb	$A_n^m$	84	-0.98	-0.021	-0.114
	$A_{np}^m$	560	-0.49	0.001	0.005

**Таблица 2.** Значения подгоночных констант МА  $Tb$  (в  $J/kg$ ) для  $Tb_2Fe_{17}$  в двухподрешеточной модели [5] без учета (верхняя строка) и с учетом (нижняя строка) изгибания подрешеток

$K_1$	$K_2$	$K_3$
-65	800	-660
-200	1300	-1045

Таким образом, слишком большие значения  $K_2, K_3, K_4$ , необходимые для объяснения FOMP, находятся в противоречии с теорией КП. Имеющаяся в литературе гипотеза [13], согласно которой основной вклад в КП вносят не ионы ближайших соседей, а  $5d, 6p$ -состояния самого редкоземельного (РЗ) иона, недостаточно разработана и вызывает возражения [13,14]. Поэтому в настоящей работе мы предлагаем альтернативную модель для вычисления МА, основанную на реальной многоподрешеточной структуре [15], и вводим подрешеточные константы МА без учета констант высшего порядка. Такой подход имеет принципиальное преимущество, так как локальные подрешеточные константы могут быть определены экспериментально из ЯМР и эффекта Мессбауэра, что позволяет проводить расчет практически без введения подгоночных параметров.

### 1. Намагниченность и МА трехподрешеточного магнетика

Энергия многоподрешеточного одноосного магнетика с учетом только первых констант МА  $k_i$  ( $i$  — номер подрешетки) может быть записана в виде суммы обменной энергии  $E_{ex}$ , энергии анизотропии  $E_A$  и энергии  $E_H$  во внешнем поле  $H$

$$E = E_{ex} + E_A + E_H = - \sum_{i \neq j} I_{i,j} \cos \theta_{i,j} + \sum_i k_i \sin^2 \theta_i - \sum_i m_i H \cos \theta_i, \quad (2)$$

где  $I_{i,j}$  — обменный интеграл между подрешетками  $\theta_{i,j} = \theta_i - \theta_j$ ,  $\theta_i$  — полярный угол подрешетки  $i$ ,  $m_i$  — ее магнитный момент.

Далее ограничимся случаем трех подрешеток и будем рассматривать конкретно гексагональную структуру  $R_2T_{17}$ . Пусть  $i = 1$  будет соответствовать подрешетке  $T$ , а  $i = 2$  и  $3$  — подрешеткам  $b$  и  $d$  РЗ-ионов. В соответствии с экспериментом будем считать, что  $I_{12} = I_{13} = I$ , а  $I_{23} \ll I$ , так что последним можно пренебречь, положив в (2)  $I_{23} = 0$ .

Отметим, что в нашем случае зависимость  $E_{ex}$  от разности азимутальных углов  $\delta\varphi_i$  подрешеток выпадает из требования экстремума полной энергии по переменным  $\varphi_i$ , которое дает  $\delta\varphi_i = 0$  при условии независимости энергии МА от  $\varphi$ .

Значения углов  $\theta_i$ , соответствующие экстремуму энергии (2), могут быть найдены из уравнений  $\partial E / \partial \theta_i = 0$

$$\begin{aligned} -If_1(x_1, x_2, x_3) + 2k_1x_1\sqrt{1-x_1^2} + m_1Hx_1 &= 0, \\ If_2(x_1, x_2) - 2k_2x_2\sqrt{1-x_2^2} + m_2Hx_2 &= 0, \\ If_3(x_1, x_3) - 2k_3x_3\sqrt{1-x_3^2} + m_3Hx_3 &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $f_1 = f_2 + f_3$ ,  $f_2 = x_1\sqrt{1-x_2^2} + x_2\sqrt{1-x_1^2}$ ,  $f_3 = x_1\sqrt{1-x_3^2} + x_3\sqrt{1-x_1^2}$ ,  $x_i = \sin \theta_i$ .

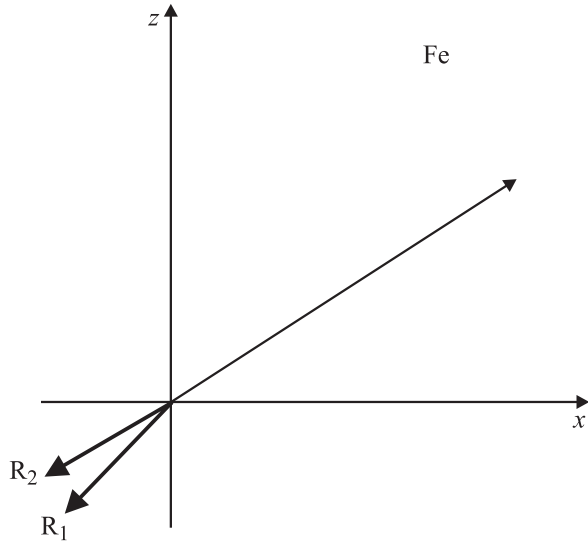


Рис. 1. Магнитная структура  $Tb_2Fe_{17}$  (показана схематически) для антиферромагнитного обменного взаимодействия подрешеток  $Tb$  и  $Fe$ . Все магнитные моменты лежат в одной плоскости, поскольку при учете первых констант МА энергия МА не зависит от азимута  $\varphi$ .

Здесь поле  $H$  направлено по оси  $z$ ; величины  $\sqrt{1-x_i^2}$  взяты со знаками „+“ или „-“ в соответствии со знаком  $\cos \theta_i$ ; углы  $\theta_2, \theta_3$  расположены в третьей четверти (рис. 1), а  $\theta_1$  — в первой.

Уравнения (3) являются иррациональными, число их корней зависит от коэффициентов в (3).

Наиболее интересным из соединений  $R_2T_{17}$ , с нашей точки зрения, является  $Tb_2Fe_{17}$  (рис. 1). Во-первых, для него исследована зависимость  $m(H)$  на монокристалле в широком интервале полей до 35 Т, причем в области 3.2–4.9 Т наблюдалась сильная аномалия типа FOMP [5]. Во-вторых, как уже отмечалось выше, проведенные авторами [5] расчеты с учетом высших констант МА смогли описать эту аномалию только с очень большими значениями  $K_2, K_3$  и  $K_4$  (табл. 2). Наконец, для  $Tb_2Fe_{17}$  имеются данные ЯМР для параметров КП, позволяющие независимо определить константы МА для РЗ-подрешеток. Для подрешетки  $Fe$  они могут быть взяты, как обычно, из данных для соединения  $Y_2Fe_{17}$ , что решает проблему определения коэффициентов системы (3).

Подрешеточные константы МА могут быть определены по формулам (см., например, [15])

$$K = -3A_2^0 \langle r_f^2 \rangle \alpha_J (J - 1/2) N_L, \quad (4)$$

$$A_2^0 = - \sum_R Q^*(R) \frac{3 \cos^2 \theta_R - 1}{2R^3}, \quad (5)$$

где  $A_2^0$  — параметр КП в единицах  $K/a_0^2$ ,  $a_0$  — радиус Бора,  $N_L$  — число формульных единиц в  $1 \text{ cm}^3$ , при переводе  $K$  в  $J$  используется соотношение  $K = 1.38 \cdot 10^{-23} J$ . Для  $Tb_2Fe_{17}$   $N_L = 3.87 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

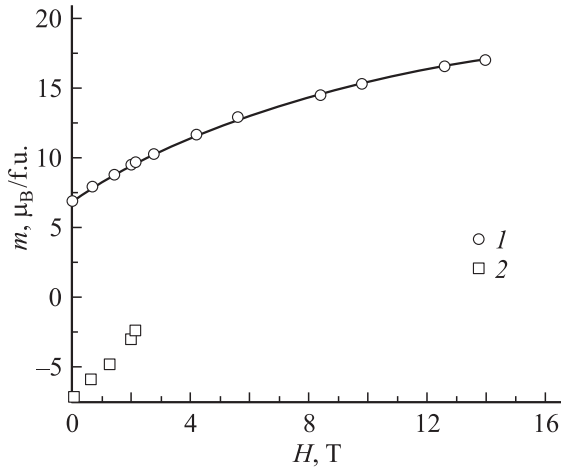


Рис. 2. Зависимости  $m^+$  (1) и  $m^-$  (2) от магнитного поля  $H$  в  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ . Коллапс  $m^-$  при  $H = 2.2$  Т.

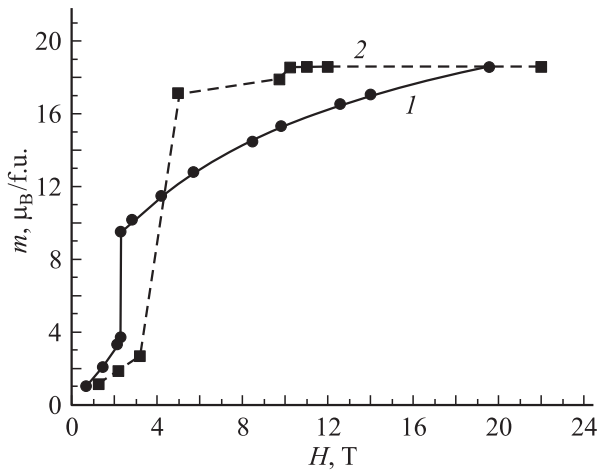


Рис. 3. Расчетная кривая  $m = (m^+ + m^-)/2$  ( $m^- = m^+$  при  $H > H_{\text{cr}}$ ) (1) и экспериментальная кривая [5] (2). Расчетное значение получено FOMP при  $H = 2.2$  Т.

В работе [15] из данных ЯМР для  $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$  [16] были получены следующие результаты для  $A_2^0$  в позициях  $b$  и  $d$ :

$$A_2^0(b) = -253 \text{ K}/a_0^2, \quad A_2^0(d) = 80 \text{ K}/a_0^2. \quad (6)$$

Подставляя значения (6) в (4) и используя для  $k_{\text{Fe}}$  величину  $K_1(\text{Y}_2\text{Fe}_{17})$ , окончательно получаем следующий набор констант МА (в  $\text{J}/\text{cm}^3$ ):

$$k_{\text{Tb}}(2b) = -10.25, \quad k_{\text{Tb}}(2d) = 3.24, \quad k_{\text{Fe}} \cong -3. \quad (7)$$

Для оценки последнего параметра в наших уравнениях — обменного интеграла  $I$  — нужно учитывать, что он должен быть самым большим, поскольку даже в больших полях (выше FOMP) сохраняется хорошая коллинеарность подрешеток Fe и R = R(2b) + R(2d), так как момент насыщения при  $H > 15$  Т равен  $18.6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , что совпадает с суммой моментов ионов Fe и R. В области ниже перехода неколлинеарность между подре-

шетками Fe и R имеет величину  $\approx 2.5^\circ$  [5]. Расчетная неколлинеарность между РЗ-подрешетками ( $\approx 20^\circ$ ) несколько больше из-за разных знаков констант МА этих подрешеток. Экспериментальные данные в последнем случае отсутствуют.

В работе [5] для параметра обмена  $I_{RT}$  была взята величина  $0.96 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ , что соответствует  $-10 \text{ J}/\text{cm}^3$ . В нашем расчете для удовлетворения условия малой неколлинеарности возьмем  $I = -30 \text{ J}/\text{cm}^3$ . Добавляя последнее значение к величинам (7), мы можем приступить к численному решению системы (3).

В области этих значений параметров имеется две ветви решений  $\{x_i\}$ , совпадающие по модулю при  $H = 0$ , а затем сближающиеся в процессе вращения подрешеток во внешнем поле.

Зная решения  $\{x_i(H)\}$ , мы можем вычислить намагниченности  $m^\pm(H)$  для ветвей, имеющих проекции по и против направления внешнего поля  $H$ , по формуле (корни со знаком „+“)

$$m^\pm(H) = \pm \left[ m_1 \sqrt{1-x_1^2} - m_2 \sqrt{1-x_2^2} - m_3 \sqrt{1-x_3^2} \right] \quad (8)$$

и энергию  $E^\pm(H)$  по формуле (2). Значения (7) незначительно варьировались для получения намагниченности более близкой к экспериментальной кривой. На рис. 2 и 3 приведены кривые  $m^\pm(H)$  и  $m(H) = (m^+ + m^-)/2$  для значений  $I = -30$ ,  $k_1 = k_{\text{Fe}} = -3.7$ ,  $k_2 = k_{\text{Tb}}(2b) = -10.3$ ,  $k_3 = k_{\text{Tb}}(2d) = 7.8$  (все значения в  $\text{J}/\text{cm}^3$ ),  $m_1 = 36.6$ ,  $m_2 = m_3 = 9 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$

Как видно из рис. 2, решения (8) имеют существенно различный характер:  $m^+(H)$  является гладкой функцией и монотонно растет, достигая насыщения при больших  $H$ ;  $m^-(H)$  при намагничивании вдоль трудной оси уменьшается по абсолютному значению и обрывается при  $H = H_{\text{cr}}$ . Отметим, что  $m^\pm$  даже при  $H = 0$  отклонены на некоторый угол  $\theta_0$  от легкой плоскости, т. е. имеют конусы легких направлений. При увеличении  $H$  конус  $m^+$  сжимается к оси  $z$ , а  $m^-$  стремится лечь в плоскость, хотя и не доходит до нее. Самым важным результатом является коллапс ветви  $m^-$  при  $H = H_{\text{cr}}^-$ , что и приводит к скачку  $m(H = H_{\text{cr}})$ . При указанных выше значениях параметров величина скачка  $\Delta m^- \approx 11.6 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ , а  $\Delta m \approx 5.8 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  при  $H_{\text{cr}} = 2.1$  Т, что удовлетворительно совпадает с экспериментом [5] (рис. 2 и 3). При этом производная  $dm^-/dH \rightarrow \infty$ , что указывает на FOMP, однако  $m^+$  продолжает плавно расти и выше  $H_{\text{cr}}$  (FOMP II по классификации [11]).

## 2. О связи FOMP с доменной структурой и парадоксом Брауна

Для высокоанизотропных магнетиков, как известно, следует ожидать большой коэрцитивной силы  $H_C$ , которая в идеальных случаях должна достигать величины

$2K/M_S$ . В действительности наблюдается существенно меньшее значение  $H_C$  (парадокс Брауна). В соединениях  $R_2Fe_{17}$  при наличии FOMP намагниченность скачком падает до низкой величины при  $H_{FOMP} = H_F (= 3.2\text{ Т для } Tb_2Fe_{17})$ . Естественно предположить, что, так же как и для парадокса Брауна, этот эффект связан с появлением доменной структуры (ДС) ниже  $H_F$ .

Необходимо отметить, что в отличие от парадокса Брауна, имеющего место при перемагничивании вдоль легкой оси, FOMP наблюдается вдоль трудной оси. В последнем случае появление ДС при размагничивании может существенно облегчаться из-за отсутствия потенциального барьера между трудным и легким направлениями, связанного с энергией анизотропии. При этом может иметь место и вклад обменной энергии. К сожалению, измерения намагниченности в легких направлениях на полированных образцах отсутствуют, хотя в трудном направлении в  $Tb_2Fe_{17}$  наблюдается слабый гистерезис ( $1-2\text{ кОе}$ ) [5]. Реально скачок размыт в интервале 1.8 Т и достижение насыщения затягивается до величины 10 Т (рис. 3).

В литературе предпринимались различные попытки объяснения парадокса Брауна, которые сводятся к двум возможностям: 1) существованию областей (включая поверхность кристалла) с пониженными значениями МА; 2) наличию механизма неоднородного вращения намагниченности с появлением зародышей обратной фазы и дальнейшим образованием ДС.

В теории FOMP также используется предположение о наличии подвижной малоугловой ДС, осуществляющей фазовый переход первого рода [11]. Ограничение малыми углами связано с необходимостью затраты энергии при повороте магнитных моментов против внешнего поля при размагничивании. Для однородных кристаллов ограничения малоугловой ДС, так же как и энергетические ограничения в парадоксе Брауна, могут сниматься.

Таким образом, трудности в теории FOMP и для парадокса Брауна аналогичны. В последнем случае необходима энергия для преодоления потенциального барьера между легкой и трудной осями, в FOMP проигрыш энергии в магнитном поле должен компенсироваться выигрышем энергии МА при повороте от трудной оси к легкой. При наличии сложной подрешеточной структуры (как в  $Tb_2Fe_{17}$ ) расчет энергии FOMP довольно сложен и, как показывает наше вычисление, не удовлетворяет требуемому условию для идеальной решетки (аналогично парадоксу Брауна). Для реального кристалла положение может измениться, т.е. запрет на условие  $H_C < 2K/M_S$  для парадокса Брауна и на эффект FOMP снимается.

Итак, мы приходим к выводу, что в идеальном кристалле (и в отсутствие механизма неоднородного вращения) должна наблюдаться нормальная петля гистерезиса с  $H_C = 2K/M_S$  и отсутствовать FOMP. В рассмотренном нами случае кристалла  $Tb_2Fe_{17}$  существует сильная концентрационная неоднородность [6], которая

и может привести к возникновению ДС и образованию FOMP. Источником энергии для вращения доменов против поля может также служить неравновесность системы. Отметим, что сильные эффекты вязкости были обнаружены в соединениях РЗМ в [17], а также в [4] (С. 877).

В нашем расчете (как указывалось в разделе 1) поле FOMP определяется коллапсом ветви  $m^-$  для доменов обратной фазы. Однако для реализации обратного перехода из  $m^+$  в  $m^-$  необходима добавочная энергия, компенсирующая разность энергии в поле  $E_H$  и энергии анизотропии  $E_A$ . Источником такой энергии может служить неоднородность как магнитного, так и кристаллического состояния образца. В частности, эффекты пиннинга и зародышеобразования могут играть важную роль в этих явлениях [17]. Пиннинг эквивалентен замораживанию движения доменных границ, его учет может увеличить величину скачка вблизи FOMP. Следует также отметить факт сохранения доменов обратной фазы до полей 10 Т в ортоферритах и некоторых других соединениях РЗМ [18].

Таким образом FOMP может быть рассмотрен как один из случаев проявления парадокса Брауна.

Наиболее спорным до настоящего времени остается вопрос о спонтанном образовании ДС в идеальном кристалле без участия внешних факторов (дефектов, поверхности и т.п.). Теоретическое и экспериментальное подтверждение существования такого механизма представляет несомненный интерес. Основным эффектом здесь является возможность неоднородного вращения намагниченности при изменении внешнего поля. Согласно [19], причиной этого могут быть нелинейные эффекты, возникающие в дифференциальных уравнениях для намагниченности при выходе за рамки линейной теории. Отметим, что наиболее благоприятным для возникновения ДС (см. С. 91 в [19]) является направление намагниченности по трудной оси, когда неустойчивость возникает при достаточно больших  $H > 0$ . Наличие FOMP в  $Tb_2Fe_{17}$  соответствует этому условию. Не исключено, что эффект FOMP также является частью этой задачи. Вся эта весьма сложная проблема требует дальнейшего исследования.

Таким образом, в настоящей работе реализован новый подход к проблеме FOMP в физике высокоанизотропных соединений РЗМ и показана связь FOMP с парадоксом Брауна в теории ДС. Взаимное использование экспериментальных и теоретических результатов в этих областях магнетизма может оказаться важным для решения еще неясных вопросов, в частности для выяснения механизма образования ДС, природы коэрцитивной силы и для правильного определения констант МА.

Автор благодарен А.С. Ермоленко и В.В. Николаеву за обсуждение, Е.В. Розенфельду и В.Ю. Ирхину за полезные критические замечания.

## Список литературы

- [1] R.M. Bozorth. Phys. Rev. **50**, 1076 (1936).
- [2] A.S. Ermolenko, A.F. Rozhda. IEEE Trans. Magn. **14**, 5, 676 (1978).
- [3] G. Asti et al. MASPES Tech. Rep. Italy (1979).
- [4] J.F. Herbst. Rev. Mod. Phys. **63**, 4, 819 (1991).
- [5] R. Verhoef, P.H. Quang, R.J. Radwanski, S. Marquina, J.J.M. Franze. J. Magn. Magn. Mater. **104–107**, 1473 (1992).
- [6] T.S. Zhao, T.W. Lee, K.S. Pang, J.J. Lee. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1009 (1995).
- [7] X.C. Kou, F.R. de Boer, R. Grossinger, H. Suzuki, H. Katazawa, T. Takamasu, G. Kido. J. Magn. Magn. Mater. **177–181**, 1002 (1998).
- [8] J. Park, Y. Jo, J.-G. Park, K. Prokes, S. Welcel, C.H. Lee, N. Kudrewatykh, E. Valiev, A. Pirogov, D. Sheptyakov. J. Magn. Magn. Mater. **237**, 158 (2001).
- [9] С.А. Никитин, И.С. Терешина, Ю.В. Скурский, Н.Ю. Панкратов, К.П. Скоков, В.В. Зубенко, И.В. Телегина. ФТТ **43**, 2, 279 (2001).
- [10] Н.К. Зайков, А.Н. Пирогов, Н.В. Мушников, А.Е. Теплых, Э.З. Валиев, Ю.А. Дорофеев. Письма в ЖЭТФ **72**, 5, 623 (2000).
- [11] G. Asti, F. Bolzoni. J. Magn. Magn. Mater. **20**, 1, 29 (1980).
- [12] M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, Y. Nakagawa. Phys. Rev. B **38**, 1, 620 (1988).
- [13] R. Coehorn. J. Magn. Magn. Mater. **99**, 1–3, 55 (1991).
- [14] B. Maloman, G. Venturini, R. Welter, J.P. Sanchez, R. Vuillet, E. Rassouche. J. Magn. Magn. Mater. **202**, 3, 519 (1999).
- [15] Ю.П. Ирхин, В.Ю. Ирхин. ФТТ **43**, 2, 274 (2001).
- [16] Y. Li, R.G. Grahem, D.St.P. Bunbury, P.W. Mitchell, M.A.H. Causland. J. Magn. Magn. Mater. **140–144**, 1007 (1995).
- [17] G.C. Hadjipanais, A. Kim. J. Appl. Phys. **63**, 8, 3310 (1988).
- [18] Я.С. Шур, В.И. Храбров. ЖЭТФ **57**, 1899 (1969).
- [19] У.Ф. Браун. Микромагнетизм. Физматгиз, М. (1979). 159 с.