

Н. А. СМОЛЬКОВ

СВОЙСТВА МЕДНО-КАДМИЕВЫХ ФЕРРИТОВ

Введение

Изучение твердых растворов медного и кадмиевого ферритов представляет значительный интерес, поскольку в данной системе можно получить материал с высокими значениями начальной магнитной проницаемости и магнитной индукции.

На основании данных рентгенографического анализа [1—3] и результатов измерения намагниченности насыщения [4] известно, что в зависимости от способа термообработки медный феррит CuFe_2O_4 имеет две структурные модификации: закаленный феррит обладает структурой обращенной шпинели и имеет молекулярный магнитный момент $m_s = 2,3 \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора), а обожженный — тетрагональную структуру типа гаусманита с $m_s = 1,3 \mu_B$. Кадмиевый феррит CdFe_2O_4 имеет структуру нормальной шпинели с $m_s = 0$. Правда, в случае закалки CdFe_2O_4 от 1400° до комнатной температуры $m_s > 0$, что указывает на частичный переход феррита к обращенной структуре [5].

Твердые растворы медного и кадмиевого ферритов пока еще недостаточно изучены; насколько нам известно, только в работе Г. А. Смоленского [6] исследованы некоторые статические магнитные характеристики указанных растворов. Поэтому целью настоящей работы является выяснение температурной зависимости статических магнитных характеристик и изучение высокочастотных свойств твердых растворов в системе $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{CdFe}_2\text{O}_4$. Для указанных исследований нами были изготовлены образцы стехиометрического состава с общей формулой $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где индекс x меняется через 0,1 от 0 до 1,0. Образцы приготавливали керамическим способом при $T_{\text{спек.}} = 950^\circ$ в течение трех часов. В качестве исходных материалов использовались окислы железа Fe_2O_3 , меди CuO и кадмия CdO — класса ЧДА. Образцы прессовались при давлении 3 т/см².

Статические магнитные характеристики

Так как медный феррит имеет структуру обращенной шпинели, то из трех металлических ионов в молекуле ион Fe^{3+} находится в местах А кристаллической решетки, а ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} — в местах В.

Существующее между ионами металлов сильное отрицательное взаимодействие AB , преодолевающее слабые отрицательные взаимодействия AA и BB , приводит к нескомпенсированному антиферромагнетизму, или ферримагнетизму, в результате чего $m_s \neq 0$ [7]. Действительно, магнитные моменты металлических ионов ($2S$) равны $2S_{Fe^{3+}} = 5\mu_B$ и $2S_{Cu^{2+}} = 1\mu_B$, поэтому благодаря взаимодействию AB молекулярный магнитный момент

$$m_s = \underbrace{(\vec{5} + \vec{1})}_B - \underbrace{(\vec{5})}_A = 1\mu_B.$$

Как показывает опыт, $m_s > 1\mu_B$, что указывает на отступление структуры медного феррита от идеальной обращенной шпинели. При этом часть ионов Cu^{2+} находится в местах A , а эквивалентная часть ионов Fe^{3+} из мест A перешла в B . В результате в местах B сумма магнитных моментов ионов стала больше $6\mu_B$, а в местах A — меньше $5\mu_B$. Это и приводит к соотношению $m_s > 1\mu_B$. Отметим, что чем сильнее нарушается обращенность медного феррита, тем больше становится m_s . Это наблюдается, например, при закалке, когда статистически распределенные при высокой температуре ионы по местам A и B внезапно „замораживаются“ в кристаллической решетке.

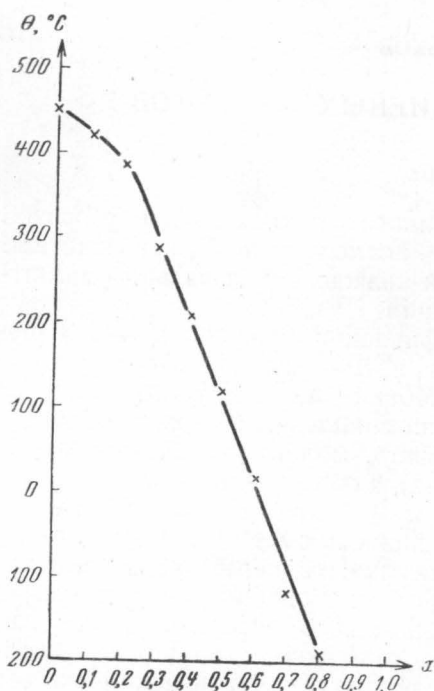


Рис. 1. Зависимость точки Кюри θ_K растворов $Cu_{1-x}Cd_xFe_2O_4$ от состава

Иная картина наблюдается для кадмиевого феррита, имеющего структуру нормальной шпинели. В местах A находится немагнитный ион кадмия Cd^{2+} ($2S_{Cd^{2+}} = 0$), а в местах B оба иона Fe^{3+} . Поскольку сильное взаимодействие AB отсутствует, то слабое отрицательное взаимодействие BB приводит к тому, что $m_s = 0$. Действительно:

$$\underbrace{(\vec{5} + \vec{5})}_B - \underbrace{0}_A = 0,$$

то есть $CdFe_2O_4$ является антиферромагнетиком.

Примешивание к ферромагнитному $CuFe_2O_4$ антиферромагнетика $CdFe_2O_4$ ведет к тому, что в местах A ионы Fe^{3+} замещаются ионами Cd^{2+} и соответственно им из мест B ионы Cu^{2+} вытесняются ионами Fe^{3+} . Вследствие этого взаимодействие AB начинает уменьшаться, оставаясь до определенного состава феррита сильным по сравнению с взаимодействием BB , в то время как момент m_s начинает расти.

Уменьшение взаимодействия AB ведет к понижению точки Кюри θ_K растворов. Тем самым уменьшаются и магнитоstriction λ_s и константа анизотропии K , в результате чего понижается коэрцитивная сила H_c и растет начальная магнитная проницаемость μ_0 растворов.

Полученные нами экспериментальные результаты подтверждают эту закономерность (рис. 1—3). Как видно из кривых — изотерм

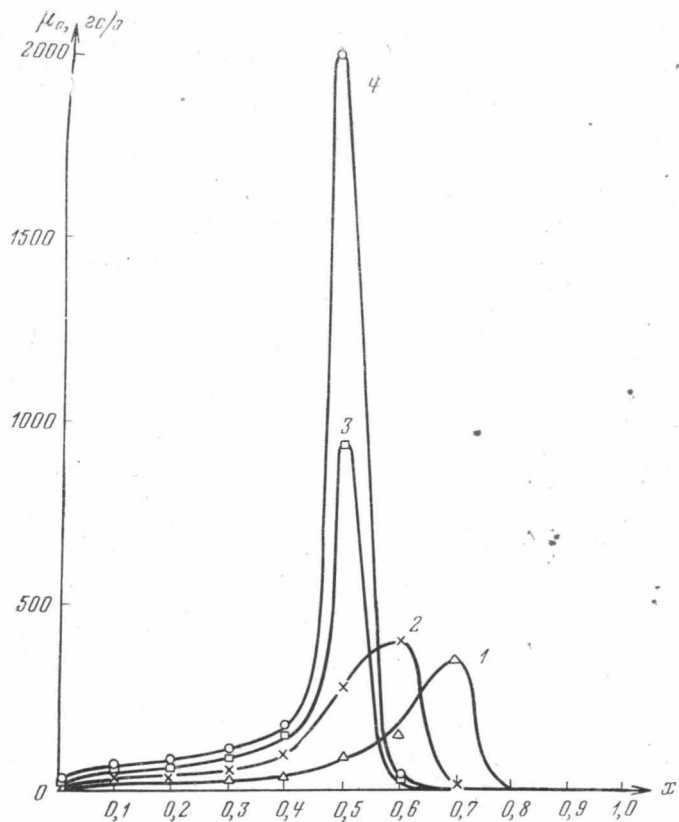


Рис. 2. Зависимость начальной магнитной проницаемости μ_0 растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от состава при различной температуре: 1 — -196° ; 2 — -79° ; 3 — $+23^\circ$; 4 — $+100^\circ$

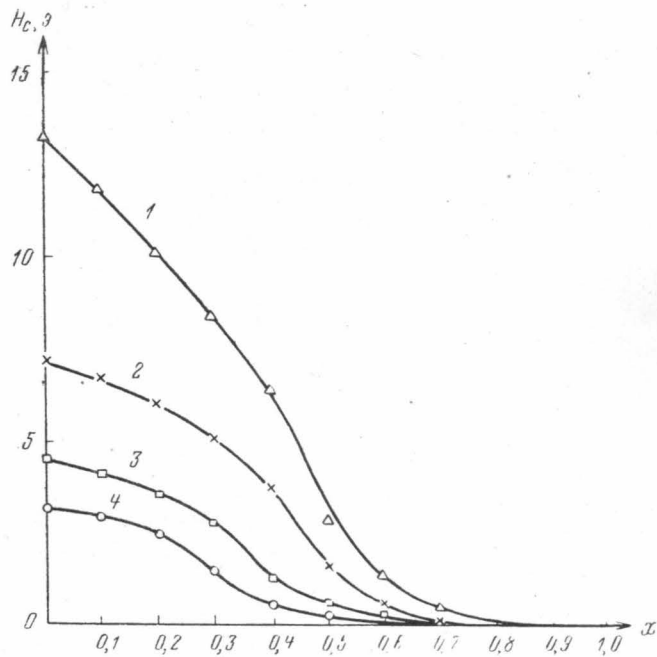


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы H_c растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от состава при различной температуре: 1 — -196° ; 2 — -79° ; 3 — $+23^\circ$; 4 — $+100^\circ$

рис. 2 и 3, с понижением температуры образцов максимум μ_0 смещается в сторону растворов с большой концентрацией кадмиевого феррита, а H_c возрастает.

Повышение молекулярного магнитного момента m_s по мере роста концентрации в растворе кадмиевого феррита происходит до тех пор, пока взаимодействие AB играет доминирующую роль, но как только

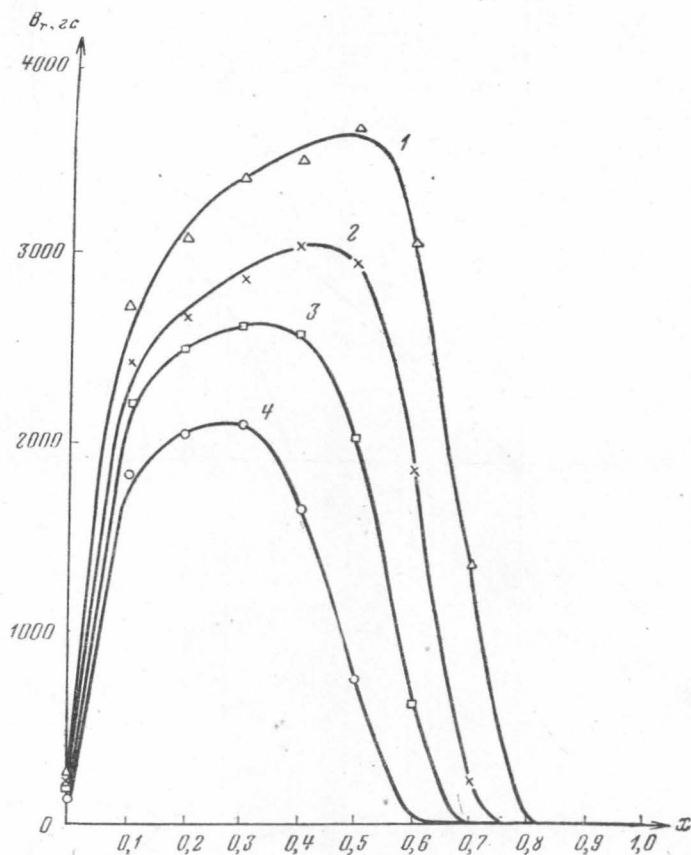


Рис. 4. Зависимость максимальной магнитной индукции B_m растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от состава при различной температуре: 1 — -196° ; 2 — -79° ; 3 — $+23^\circ$; 4 — $+100^\circ$

оно значительно ослабевает, начинает сказываться слабое отрицательное взаимодействие BB , ведущее к уменьшению магнитных моментов ионов в местах B . Следовательно, m_s также резко падает. Такое изменение m_s , естественно, будет отображать изменение намагниченности насыщения M_s феррита. Последнее скажется на изменении максимальной магнитной индукции B_m и остаточной индукции B_r растворов, как это показано на рис. 4 и 5.

Из приведенных кривых видно, что с понижением температуры обе индукции возрастают и их максимумы смещаются в сторону растворов с высокой концентрацией кадмиевого феррита.

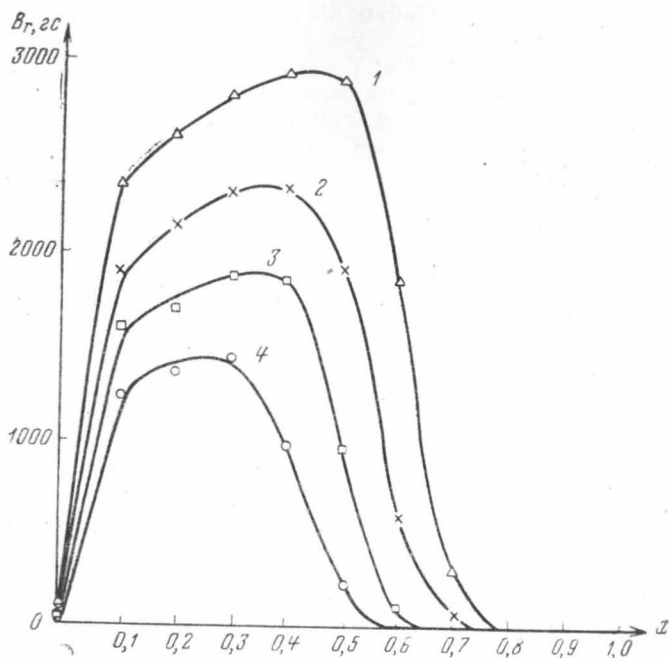


Рис. 5. Зависимость остаточной магнитной индукции B_r растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от состава при различной температуре: 1 — 196° , 2 — 79° , 3 — $+23^\circ$, 4 — $+100^\circ$

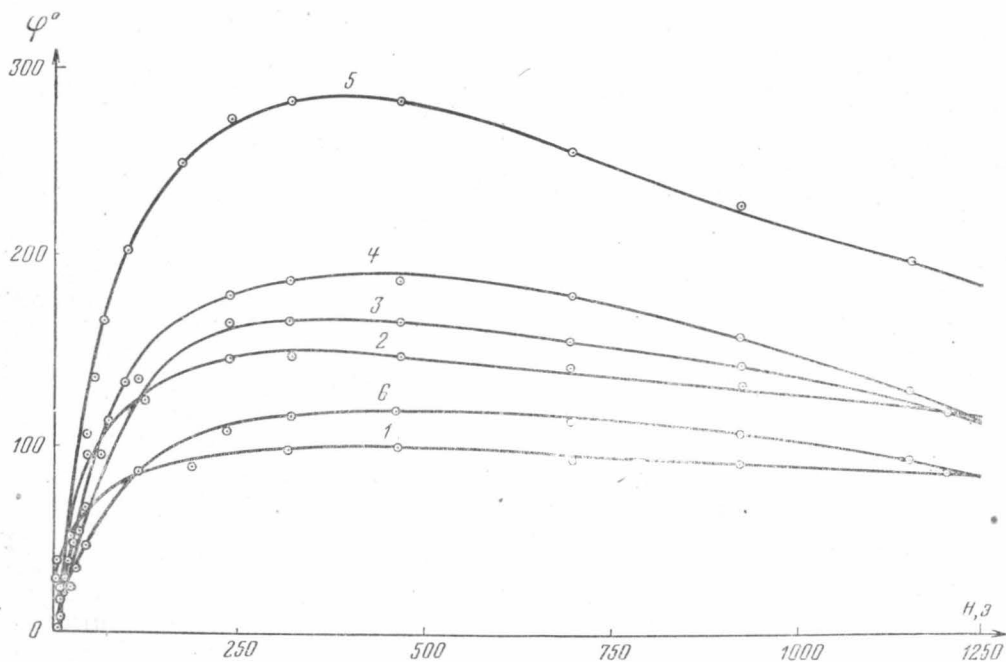


Рис. 6. Зависимость угла вращения плоскости поляризации φ электромагнитной волны, проходящей через образцы растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($1-x=0,6$; $2-x=0,5$; $3-x=0,4$; $4-x=0,3$; $5-x=0,2$; $6-x=0,1$) от приложенного внешнего продольного магнитного поля H при комнатной температуре (20°)

Высокочастотные измерения

С помощью ранее описанной методики [8] нами был изучен эффект Фарадея на частоте 9370 Мгц на ферритовых образцах длиной 55 мм и диаметром 5 мм. На рис. 6 из кривых $\varphi = f(H)$ видно, что составы с $x = 0; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$ не вращают плоскость поляризации волны, то есть практически не магнитны, что находится в согласии с данными для B_m , поскольку вдали от области ферромагнитного резонанса $\varphi = f(B_m)$.

Из кривых рис. 7 видно, что наибольшей добротностью, то есть наибольшим углом φ и наименьшим δ , обладает состав $\text{Cu}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

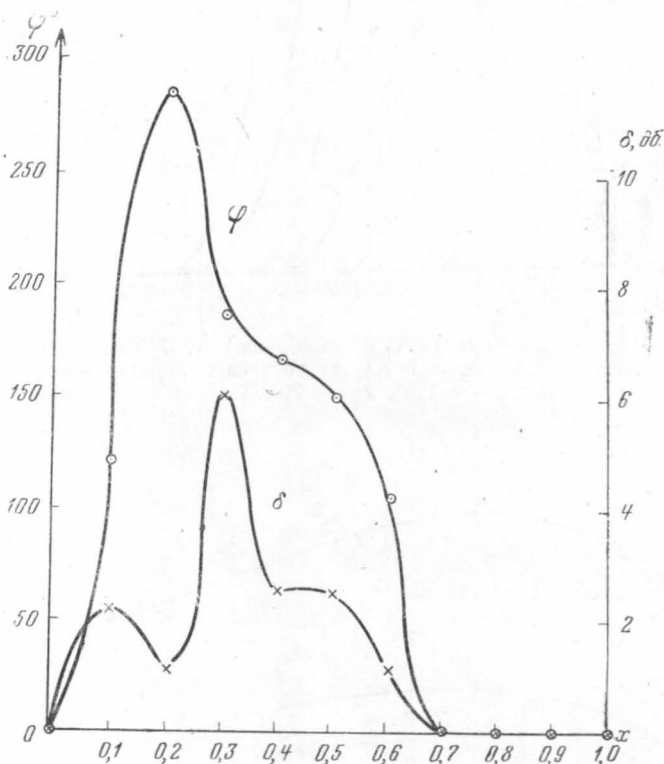


Рис. 7. Зависимость угла вращения плоскости поляризации φ и затухания δ от состава растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при фиксированном поле (460э) и комнатной температуре (20°)

Выводы

В твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ с понижением температуры образцов максимумы начальной магнитной проницаемости μ_0 , максимальной и остаточной индукции B_m , B_r смещаются в сторону растворов с большей концентрацией кадмиевого феррита, а коэрцитивная сила H_c возрастает.

Наибольшей добротностью на сверхвысоких частотах обладает состав $\text{Cu}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Posniak E. Amer J. Sci., **19**, 109, 67, 1930.
2. Verwey I., Heilmann E. J. Chem. Phys., **15**, 4, 174, 1947.
3. Торопов Н. А. и Борисенко А. И. ДАН СССР, **71**, 1, 69, 1950.
4. Gorter E. Nature, **165**, 4203, 798, 1950.
5. Brockman F. Phys. Rev., **77**, 841, 1950.
6. Смоленский Г. А. ДАН СССР, **78**, 5, 981, 1951.
7. Neel L. Ann. Phys., **3**, 137, 1948.
8. Смольков Н. А., Моргунов Н. Н. и Стеблин В. Е. Вестн. МГУ, № 2, 89, 1956.

Поступила в редакцию
5.7 1958 г.

Кафедра магнетизма