

А. Н. ГОРЯГА, Н. В. ВОЛКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ФЕРРИТАХ — АЛЮМИНАТАХ ЛИТИЯ

Измерены температурные зависимости и точки Кюри системы смешанных ферритов-алюминатов лития, обладающих структурой шпинели. По методу Радо и Фолена [1] определены значения коэффициентов молекулярного поля α , β и n для четырех составов. Установлено, что с введением Al^{3+} в феррит лития VV -взаимодействие становится сильнее AA -взаимодействия. На основании полученных данных о приведенных коэффициентах делается вывод, что в ферритах, обладающих температурой компенсации магнитных моментов подрешеток (кривая $\sigma_s(T)$ типа N), обменное взаимодействие внутри каждой подрешетки играет существенную роль.

Для того чтобы понять механизм возникновения магнитного упорядочения в ферритах, обладающих сложной магнитно-подрешеточной структурой, необходимо детально изучить характер обменных взаимодействий как в подрешетках, так и между подрешетками. Магнитно-подрешеточная структура особенно ярко проявляется в ферритах, обладающих точкой компенсации θ_k . В настоящей работе исследуются магнитные свойства таких ферритов. Для анализа обменных взаимодействий в ферритах мы применили метод молекулярных коэффициентов.

Недавно появилась работа Радо и Фолена [1], в которой предложен метод расчета коэффициентов молекулярного поля по значениям самопроизвольной намагниченности феррита. Этот метод применим для ферритов, содержащих один сорт магнитных ионов в обеих подрешетках. Указанными авторами были рассчитаны коэффициенты молекулярного поля для феррита $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ и получено хорошее совпадение экспериментальной кривой $\sigma_s(T)$ с кривой $\sigma_s(T)$, построенной по рассчитанным коэффициентам α , β .

В нашей работе в качестве объекта исследования была выбрана система $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Al_aO_4$, в которой Шулкес и Бласс [3] обнаружили кривые $\sigma_s(T)$, имеющие температуру компенсации. Расчет коэффициентов молекулярного поля для этой системы ферритов возможен, так как последние обладают одним сортом магнитных ионов.

Образцы были приготовлены обычным керамическим способом. Режим термообработки был взят из работы [4].

Нами были произведены измерения самопроизвольной намагниченности баллистическим методом в интервале температур от $77^\circ K$ до точки Кюри на восьми образцах приготовленных ферритов. На рис. 1 при-

ведены температурные зависимости самопроизвольной намагниченности для всех исследованных составов. Вид кривых $\sigma_s(T)$ с увеличением содержания Al^{3+} изменяется. При этом видно, что они принадлежат к типу $Q-P-N$. Для составов $a=0,8$ и $a=1,0$ кривые имеют температуру компенсации (кривая $\sigma_s(T)$ типа N). На рис. 1 (б и в) приведены тем-

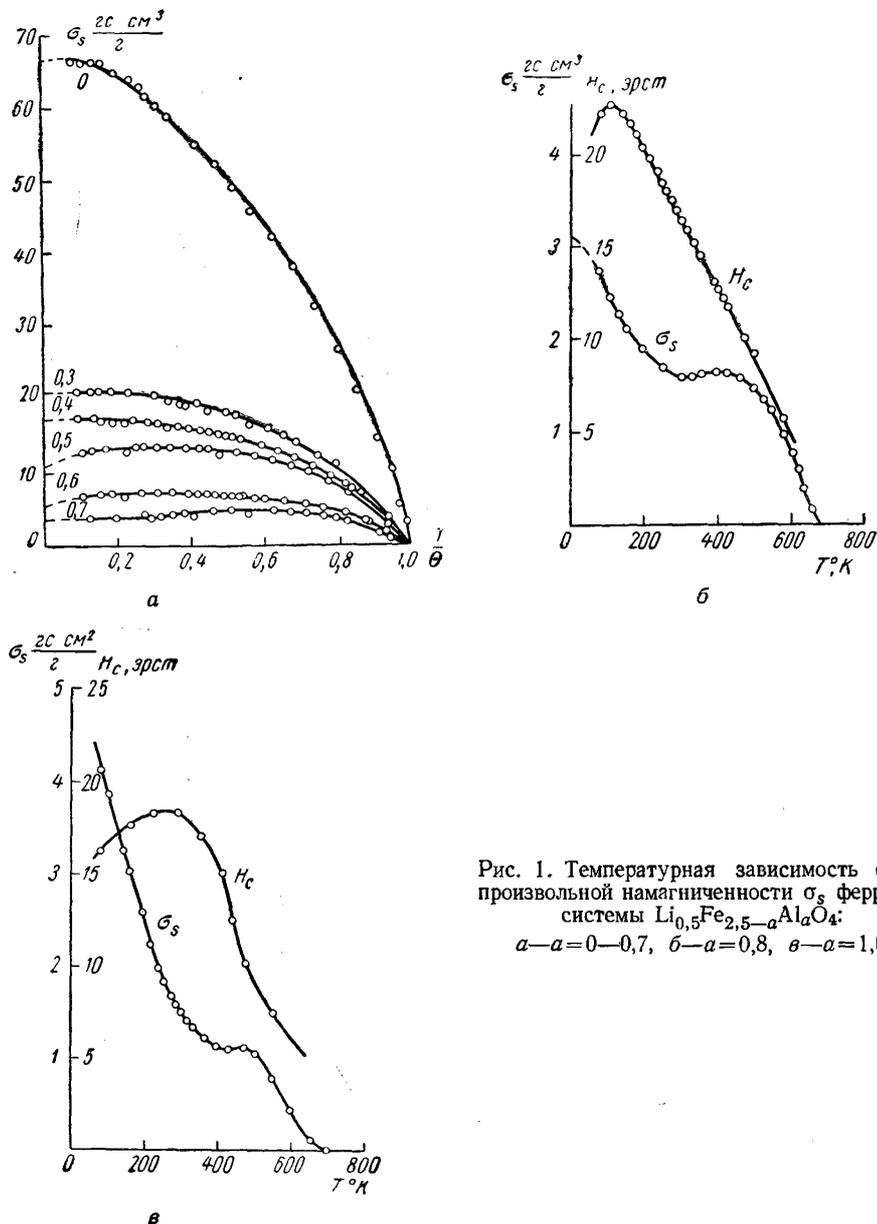


Рис. 1. Температурная зависимость самопроизвольной намагниченности σ_s ферритов системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Al_aO_4$:
 $a-a=0-0,7$, б- $a=0,8$, в- $a=1,0$

пературные зависимости коэрцитивной силы H_c . Видно, что при подходе к температуре компенсации H_c возрастает, а в самой точке Кюри резко падает.

Путем экстраполяции кривой $\sigma_s(T)$ к $T=0$ были определены значения n_B , из которых были рассчитаны значения σ_0 (число магнетонов Бора на одну молекулу).

Как известно из работы [3], ионы Al^{3+} , начиная с состава $a=0,4$, могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические места. Из значений n_B было определено катионное распределение в системе ферритов $Li_{0,5}Fe_{2,5-a}Al_aO_4$, которое приведено в табл. 1.

Коэффициенты молекулярного поля были рассчитаны как для ферритов, которые не имеют аномальной кривой $\sigma_s(T)$ ($a=0,0$, $a=0,3$), так и для ферритов, имеющих температуру компенсации ($a=0,8$, $a=1,0$).

Таблица 1

a	Катионное распределение	n_B	θ°, K
0	$Fe [Li_{0,5} Fe_{1,5}] O_4$	2,50	963
0,3	$Fe_{1,025} [Li_{0,5} Fe_{1,175} Al_{0,3}] O_4$	0,76	826
0,4	$Fe_{0,988} Al_{0,012} [Li_{0,5} Fe_{1,112} Al_{0,388}] O_4$	0,62	791
0,5	$Fe_{0,96} Al_{0,04} [Li_{0,5} Fe_{1,04} Al_{0,46}] O_4$	0,33	749
0,6	$Fe_{0,93} Al_{0,07} [Li_{0,05} Fe_{0,97} Al_{0,55}] O_4$	0,19	710
0,7	$Fe_{0,89} Al_{0,11} [Li_{0,5} Fe_{0,91} Al_{0,59}] O_4$	0,099	665
0,8	$Fe_{0,86} Al_{0,143} [Li_{0,5} Fe_{0,84} Al_{0,657}] O_4$	0,114	681
1,0	$Fe_{0,764} Al_{0,234} [Li_{0,5} Fe_{0,736} Al_{0,766}] O_4$	0,137	676

Для вычисления коэффициентов молекулярного поля α , β и n мы воспользовались методом Радо и Фолена. В основе метода лежит предположение, что коэффициенты молекулярного поля α и β , характеризующие взаимодействия AA и BB , значительно меньше n , пропорционального AB -взаимодействию. В этом случае $I_s = \mu I_B - \lambda I_A$ (I_A , I_B — намагниченность 1 грамм-иона ионов подрешеток A и B в отдельности, а λ и μ — числа ионов Fe^{3+} в подрешетках A и B , соответственно) можно разложить в степенные ряды по α и β :

$$I_s = \bar{I}_s + \bar{I}_{s\alpha} \alpha + \bar{I}_{s\beta} \beta,$$

где

$$\bar{I}_{s\alpha} = \left(\frac{\partial I_s}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\beta=0}, \quad \bar{I}_{s\beta} = \left(\frac{\partial I_s}{\partial \beta} \right)_{\alpha=\beta=0}.$$

Отсюда

$$I_s - \bar{I}_s = F\alpha + G\beta,$$

где

$$F = \mu \bar{I}_{B\alpha} - \lambda \bar{I}_{A\alpha},$$

$$G = \mu \bar{I}_{B\beta} - \lambda \bar{I}_{A\beta},$$

тогда

$$\frac{I_s - \bar{I}_s}{G} = \frac{F}{G} \alpha + \beta.$$

Это уравнение прямой линии, из которой находятся коэффициенты α и β .

Величина I_s находилась из полученных нами экспериментальных кривых зависимости самопроизвольной намагниченности от температуры (см. рис. 1), \bar{I}_s — намагниченность при $\alpha=\beta=0$,

$$\bar{I}_s = (\mu - \lambda \varphi) I_0 B_j(y). \quad (1)$$

Причем параметры y и x , а также функция Бриллюэна определяются следующими формулами:

$$B_j(y) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{2j+1}{2j} y - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{1}{2j} y,$$

$$\varphi = \frac{B_j(y)}{B_j(x)}, \quad y = \frac{I_0 H_A}{RT} = \frac{I_0 n (\alpha \lambda I_A + \mu I_B)}{RT},$$

$$x = \frac{I_0 H_B}{RT} = \frac{I_0 n (\lambda I_A + \beta \mu I_B)}{RT}.$$

H_A, H_B — внутренние молекулярные поля, действующие соответственно на ионы в узлах подрешетки A и в узлах подрешетки B . Величины F и G равны [1]

$$F = \frac{I_0 \xi \lambda \{ (\bar{V} - 2r\bar{U})\bar{U}' - \bar{U}\bar{V}' + \xi [(2+r)\bar{U} - \frac{1}{r}\bar{V}] \bar{U}'\bar{V}' \}}{2(1 - \xi^2 \bar{U}'\bar{V}')}, \quad (2)$$

$$-G = \frac{I_0 \xi \mu \left\{ \left(\bar{U} - 2\frac{1}{r}\bar{V} \right) \bar{V}' - \bar{V}\bar{U}' + \xi \left[\left(2 + \frac{1}{r} \right) \bar{V} - r\bar{U} \right] \bar{U}'\bar{V}' \right\}}{2(1 - \xi^2 \bar{U}'\bar{V}')}, \quad (3)$$

где

$$U = B_j(x) \quad \text{и} \quad V = B_j(y),$$

$$\bar{U} = B_j(x) \quad \text{при} \quad \alpha = \beta = 0,$$

$$\bar{V} = B_j(y) \quad \text{при} \quad \alpha = \beta = 0,$$

$$\xi = \frac{3j}{j+1} \frac{\theta}{T}, \quad r = \sqrt{\frac{\lambda}{\mu}}, \quad I_0 = N g j \mu_B.$$

Величина n определяется из формулы

$$n = \frac{3jR\theta}{(j+1)(\beta\mu + \lambda\mu_c)I_0^2},$$

где θ — температура Кюри, а $\mu_c = \varphi$ при $T = \theta$, причем

$$\mu_c = \frac{\{\alpha\lambda - \beta\mu + [(\alpha\lambda - \beta\mu)^2 + 4\lambda\mu]^{1/2}\}}{2\lambda}. \quad (4)$$

В (4) отрицательным квадратным корнем пренебрегаем, так как I_A и I_B определены, как положительные, а

$$\varphi = \frac{I_A}{I_B} = \frac{I_0 B_j(x)}{I_0 B_j(y)} = \frac{B_j(x)}{B_j(y)}.$$

Задача нахождения коэффициентов α , β и n сводилась к решению трансцендентного уравнения

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{r^2} \frac{y}{x}, \quad (5)$$

где

$$U = B_j(x), \quad V = B_j(y).$$

Задавая некоторое x , нужно найти такое y , которое удовлетворяет уравнению (5). Выбор x ограничивался областью $T_0 < T < \theta$, где

$$T = \theta \frac{3j}{j+1} \frac{V}{rx}, \quad (6)$$

а T_0 — температура жидкого азота. При решении уравнения (5) необходимо, чтобы выбранное x и соответствующее ему y были такими,

чтобы T , полученное из уравнения (5), попадало в заданный интервал температур ($T_0 < T < \theta$).

Уравнение (5) необходимо было решить для нескольких образцов, причем для каждого несколько раз и с большой точностью, а потому удобнее всего прибегнуть к помощи электронной вычислительной машины.

Решив уравнение (5), мы вычислили функции F , G \bar{I}_s по указанным выше формулам (1—3). Из полученных данных нашли значения коэффициентов α , β , n , а также приведенных коэффициентов U_{AA} , U_{AB} , U_{BB} ($U_{AB} \sim n$, $U_{AA} \sim \alpha U_{AB}$, $U_{BB} \sim \beta U_{AB}$). Приведенные коэффициенты дают возможность непосредственно оценить обменные взаимодействия, так как они связаны с интегралами обмена следующим образом: $U_{AB} = \frac{2A_{AB}}{Ng^2\mu_B^2}$. Вычисление приведенных коэффициентов производилось способом, предложенным Неелем [2]. Этот способ был применим к нашей системе ферритов, так как они имеют только один сорт магнитных ионов.

Результаты наших вычислений представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для составов $a=0,0$ и $a=0,3$ коэффициенты α и β значительно меньше n . Следовательно, разложение намагниченности I_s по этим коэффициентам, примененное в нашем расчете для данных ферритов, полностью справедливо.

Таблица 2

a	λ	μ	α	β	n	U_{AA}	U_{AB}	U_{BB}
0,00	1,00	1,50	-0,172	-0,046	199,3	-3,43	-13,3	-1,223
0,3	1,025	1,175	0,532	0,484	121,5	7,343	-9,21	8,91
0,8	0,86	0,84	-10,12	-10,24	-19,5	29	1,913	39,15
1,0	0,764	0,736	-4,861	-5,031	-52,3	42,35	5,81	58,45

Что касается составов $a=0,8$ и $a=1,0$, то для них коэффициенты α и β по абсолютной величине также меньше n , но не столь заметно, как для предыдущих образцов. Поэтому разложение намагниченности по α и β для этих составов не вполне строго. На основании сказанного можно сделать вывод, что для ферритов, обладающих температурой компенсации магнитных моментов подрешеток, пренебрегать обменным взаимодействием внутри каждой подрешетки нельзя. Таким образом, в образовании аномальных кривых самопроизвольной намагниченности типа N обменное взаимодействие каждой подрешетки в отдельности играет существенную роль.

Для определения типа кривых температурной зависимости намагниченности по найденным коэффициентам α и β были построены диаграммы Нееля для четырех составов. Рассчитанные нами коэффициенты для всех составов хорошо описывают экспериментальные кривые $\sigma_s(T)$. В качестве примера на рис. 2 приведена диаграмма Нееля для состава $a=0,00$. Для данной пары коэффициентов ($\alpha=-0,172$ и $\beta=-0,046$) кривая $\sigma_s(T)$ может быть только типа Q , что и подтверждается экспериментально (см. рис. 1, a).

Как мы уже указывали, характеристикой величины обменного взаимодействия являются приведенные коэффициенты U_{AA} , U_{BB} и U_{AB} . Из табл. 2 видно, что для состава $a=0,0$ коэффициенты $|U_{AB}| > |U_{AA}| > |U_{BB}|$. Таким образом, в феррите $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ AB -взаимодей-

ствии является основным. Взаимодействие в тетраэдрической подрешетке больше взаимодействия в октаэдрической подрешетке. Если обратиться к катионному распределению (табл. 1), такой результат является вполне закономерным, так как в *A*-местах находятся только катионы Fe^{3+} и, следовательно, в подрешетке *A* нет тех нарушений в косвенном обмене, которые будут в *B*-подрешетке, в которой на 3 иона Fe^{3+} приходится один ион немагнитного Li^{2+} .

Для составов $a = 0,3, 0,8, 1,0$ приведенный коэффициент U_{AA} меньше U_{BB} , т. е. с введением Al^{3+} взаимодействия *BB* становятся сильнее *AA*-взаимодействия.

Вид кривых $\sigma_s(T)$ в ферритах-алюминатах лития меняется по последовательности *Q—P—N*. Кривая $\sigma_s(T)$ типа *P* может наблюдаться в том случае, если подрешетка, не ответственная за магнитный момент феррита, имеет более слабое обменное взаимодействие, чем другая подрешетка. А кривая $\sigma_s(T)$ типа *N* будет у ферритов, у которых подрешетка, ответственная за магнитный момент феррита,

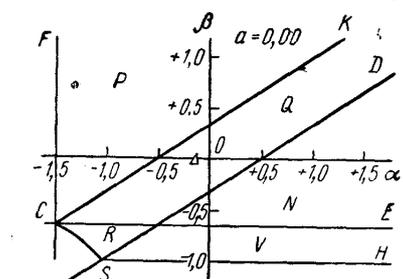
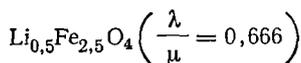


Рис. 2. Диаграмма Нееля для феррита



имеет более слабое обменное взаимодействие.

Из табл. 1 видно, что вплоть до состава $a=0,7$ ответственной за магнитный момент является подрешетка *B*. Так как с состава $a=0,3$ $|U_{AA}| < |U_{BB}|$, то наблюдаемые нами экспериментальные кривые $\sigma_s(T)$ типа *P* для составов $a=0,5—0,7$ (рис. 1, *a*) вполне закономерны. У составов $a=0,8$ и $a=1,0$ ответственной за магнитный момент подрешетка *A* и, следовательно, наблюдаемые нами кривые $\sigma_s(T)$ типа *N* также закономерны.

Из табл. 2 видно, с увеличением содержания Al^{3+} приведенный коэффициент $|U_{AB}|$ резко уменьшается вплоть до состава $a=0,8$, а потом снова немного возрастает. Что касается температуры Кюри (см. табл. 1), то она заметно уменьшается до состава $a=0,3$, а потом ее падение замедляется. Для составов $a=0,5—1,0$ (область аномальных кривых $\sigma_s(T)$) температура Кюри мало изменяется с увеличением содержания Al^{3+} . Итак, у ферритов-алюминатов лития температура Кюри определяется не только обменным взаимодействием *AB*, но и взаимодействиями *AA* и *BB*.

Следует заметить, что при уменьшении U_{AB} взаимодействия U_{AA} и U_{BB} растут и могут стать довольно большими (см. табл. 2). Этот результат находится в согласии с теорией косвенного обменного взаимодействия, которая предполагает наличие сильных *AA* и *BB* взаимодействий только при условии слабых *AB* взаимодействий [5].

В заключение выражаем благодарность К. П. Белову за внимание к работе и В. М. Мартыновой за помощь в вычислительной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rado, Folen, J. Appl. Phys., **31**, No. 1, 1960.
2. Neel, Ann. de Phys., **3**, 137, 1948.
3. Schulkes J., Blasse G. J. Phys. Chem. of Solids., **24**, No. 12, 1651—1655, 1963.
4. Miles, Nature, **177**, 4421, 1954.
5. Goodenough, Phys. Rev., **115**, 1156, 1959.

Поступила в редакцию
7. 2 1966 г.

Кафедра
общей физики для физиков