

А. Н. ГОРЯГА, Сн. ШРИНИВАСАН

## МАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТАХ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦИНКА

Установлено, что в никель-цинковых ферритах  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  с большим содержанием цинка ( $x=0,75$ ) парапроцесс и «размытость» магнитного превращения в точке Кюри существенно возрастают по сравнению с ферритами с малым содержанием цинка. По-видимому, причиной этого является уменьшение обменного взаимодействия между подрешетками. Используя метод «термодинамических коэффициентов», мы определяли более точные значения температуры Кюри системы никель-цинковых ферритов. Это позволило установить, что ферримагнетизм в этой системе отсутствует не при  $x=0,76$ , как это было определено в работе [5], а при  $x=0,81$ .

Изучению магнитных свойств никель-цинковых ферритов посвящено большое количество работ (например, [1—4]). Но пока нет точных данных об их температурах Кюри, особенно для  $x \geq 0,6$ . Как правило, в этих работах не говорится, каким способом определяли температуру Кюри и как учитывали влияние парапроцесса.

Недавно появилась работа [5], в которой авторы, основываясь на статистической теории Гиллео [6], показали, что ферримагнетизм в системе  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  должен исчезать при  $x \geq 0,76$ .

В нашей работе было тщательно изучено поведение намагниченности никель-цинковых ферритов в области магнитного превращения, а также получены точные значения температуры Кюри и экспериментально определены значения  $x$ , при которых исчезает ферримагнетизм в этой системе.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была взята система  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , где  $x$  изменялся от 0 до 0,8 (см. табл. 1). Образцы никель-цинковых ферритов были изготовлены обычным керамическим способом. Предварительный отжиг проводился в течение 6-ти часов на воздухе при температуре  $1050^\circ$ , окончательно — при температуре  $1250^\circ C$ .

Удельная намагниченность измерялась компенсационным баллистическим методом в полях до 2000 эрст, достаточных для намагничивания никель-цинковых ферритов до насыщения. Образцы имели форму параллелепипеда длиной  $\sim 60$  мм и сечением  $4 \times 3$  мм<sup>2</sup>, т. е. обладали небольшим размагничивающим фактором. Ввиду того что намагниченность  $\sigma$  сильно уменьшается при  $T \rightarrow \theta$ , размагничивающее поле наших образцов было мало и, начиная с полей  $\approx 1000$  эрст, его можно было практически не учитывать.

Для получения непрерывного ряда температур от жидкого азота до комнатной температуры образец помещался в печьку с бифилярной обмоткой из немагнитного нихрома на трубке из молибденового стекла. Печка в свою очередь помещалась в дьюар с жидким азотом.

При изучении магнитных свойств в интервале от комнатной температуры до 600°C образец помещался в печьку бифилярно намотанную нихромом на кварцевой трубке. Питание печек осуществлялось от сети переменного тока через ламповый стабилизатор, который поддерживал напряжение 220 в с точностью до 0,1 %.

Измерения температуры от -193 до 400°C проводились термопарой медь—константан и от 0 до 600°C — термопарой хромель—алюмель. Обе термопары включались в схему высокоомного потенциометра, индикатором которой служил зеркальный гальванометр, позволяющий контролировать изменения температуры порядка 0,1—0,05°.

Ввиду того что ферриты обладают малой теплопроводностью, для установления стационарного режима приходилось выдерживать образец при каждой температуре около 2-х часов.

### Термодинамический метод определения температуры Кюри

Исследования, проведенные Беловым и Горяга [7], установили, что намагниченность различных ферромагнетиков вблизи температуры Кюри достаточно хорошо описывается термодинамическим уравнением

$$\alpha\sigma + \beta\sigma^3 = H, \quad (1)$$

где  $\sigma = \sigma_i + \sigma_s$  при  $T < \theta$  и  $\sigma = \sigma_i$  при  $T \geq \theta$ . Здесь  $\sigma_s$  — удельная самопроизвольная намагниченность,  $\sigma_i$  — удельная истинная намагниченность,  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты, зависящие от температуры и давления. При  $H = 0$ ) и  $T < \theta$ ,  $\sigma_i = 0$ , а  $\sigma_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ .

Если рассматривать фазовый переход при заданном давлении, то вблизи температуры Кюри можно записать

$$\alpha(T) = \alpha'_\theta(T - \theta), \quad (2)$$

где

$$\alpha'_\theta = \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=\theta}.$$

Анализ коэффициента  $\alpha$  приводит к следующим значениям:

$$T < \theta \quad T = \theta \quad T > \theta$$

$$\alpha < 0 \quad \alpha = 0 \quad \alpha > 0.$$

Значения коэффициента  $\alpha$  и квадрата спонтанной намагниченности  $\sigma_s^2$  при данной температуре определяются величинами отрезков, отсекаемых прямой  $\frac{H}{\sigma} = f(\sigma^2)$  на оси ординат и на оси абсцисс соответственно. Температура Кюри определяется путем экстраполяции кривой  $\alpha(T)$  на ось температур, т. е. к  $\alpha = 0$ .

Мы видим, что термодинамический анализ кривых намагничивания в области температуры Кюри дает возможность сравнительно простым способом определять температурный ход самопроизвольной намагниченности и оценивать наиболее точно значения температуры Кюри. Этот метод удобен и тем, что он легко осуществим на практике.

## Результаты

Для всех исследованных нами образцов никель-цинковых ферритов были сняты изотермы намагничивания и построены зависимости  $\frac{H}{\sigma}$  в функции  $\sigma^2$ . Оказалось, что для всех составов эта зависимость носит так же, как и для ферромагнетиков, линейный характер в области температуры Кюри. В качестве примера приведены кривые  $\frac{H}{\sigma}$  ( $\sigma^2$ ) для со-

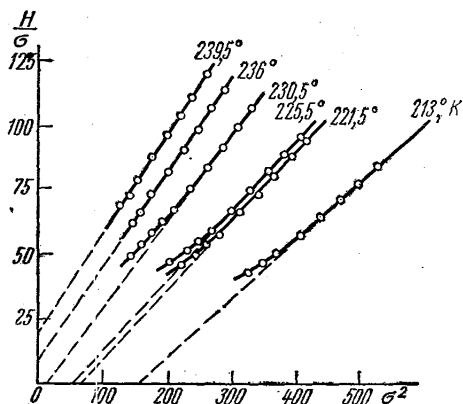


Рис. 1. Зависимость  $\frac{H}{\sigma}$  от  $\sigma^2$  для феррита  $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

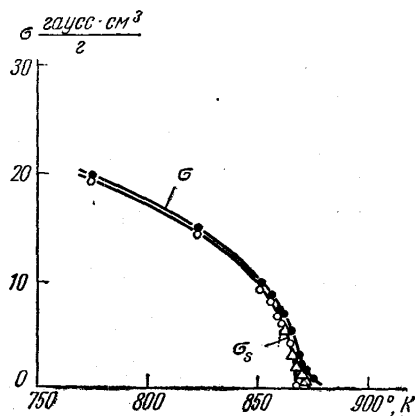
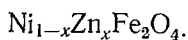


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности феррита  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  вблизи температуры Кюри: ○ —  $\sigma_s$ , определенная по методу «термодинамических коэффициентов», Δ —  $\sigma_s$  — по методу «линий равной намагниченности», —  $\sigma$  в поле  $H = 1610$  эрст

става  $x = 0,75$  (рис. 1). Мы видим, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Особенно хорошо уравнение (1) выполняется в области температур, непосредственно примыкающих к точке Кюри. Отклонения точек от прямой наблюдаются лишь в слабых полях, где имеет место техническое намагничивание, которое не учитывается термодинамическим уравнением. Методом, описанным выше, были определены значения коэффициента  $\alpha$  и самопроизвольной намагниченности  $\sigma_s$ . Из кривых температурной зависимости коэффициента  $\alpha$  было определено значение температуры Кюри для всех исследованных нами составов системы



В таблице приведены значения температуры Кюри, определенные нами по методу «термодинамических коэффициентов» и взятые из работ других авторов.

Для малых значений  $x$  наши данные мало расходятся с данными других авторов [2—4], а начиная с состава  $x \geq 0,6$ , имеется сильное расхождение. По-видимому, такое расхождение обусловлено тем, что методы, которые применяли авторы для определения температуры Кюри, либо совсем не учитывали влияния парапроцесса, либо не в достаточной степени.

Однако наши исследования показали, что парапроцесс у никель-цинковых ферритов сильно возрастает с увеличением содержания цин-

ка. Кроме того, нами было установлено, что с увеличением содержания цинка растет размытость области ферримагнитного превращения.

На рис. 2 и 3 для составов  $x=0,0$  и  $x=0,75$  соответственно приведены кривые температурной зависимости самопроизвольной намагниченности, определенной по методу «термодинамических коэффициентов»

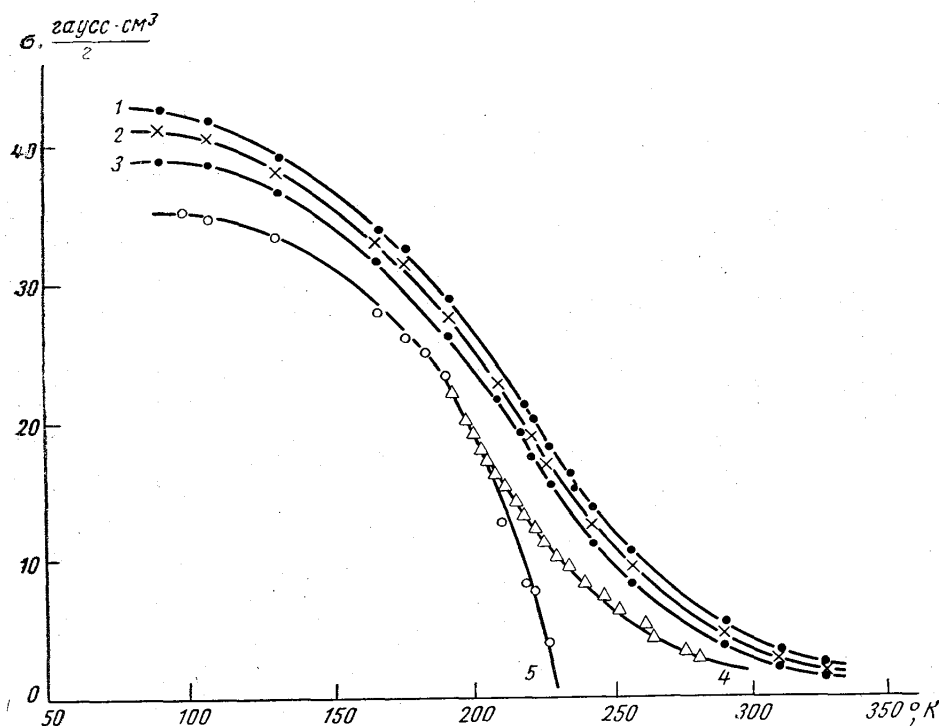


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности феррита  $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$  вблизи температуры Кюри. В полях: 1 — 1950, 2 — 1560, 3 — 1170 эрст; 4 —  $\sigma_s$ , по методу «линий намагниченности»; 5 —  $\sigma_s$ , определенная по методу «термодинамических коэффициентов»

и по «линиям равной намагниченности». Там же приведены кривые температурной зависимости намагниченности, снятые при различных магнитных полях. Видно, что у образца с  $x=0$  область ферримагнитного превращения очень узкая, причем «хвост» самопроизвольной намагниченности, определенной по «линиям равной намагниченности», почти отсутствует. Парапроцесс у этого образца тоже очень мал; кривая  $\sigma(T)$  при  $H=1610$  эрст лежит рядом с кривой  $\sigma_s(T)$ . У образца с  $x=0,75$  область ферримагнитного превращения велика («хвост» самопроизвольной намагниченности со-

| Состав | Температура Кюри $\theta^\circ, \text{K}$ |                      |                 |
|--------|-------------------------------------------|----------------------|-----------------|
|        | из работы Гийо [2, 3]                     | из работы Потене [4] | Наши результаты |
| 0      | 873                                       | 860                  | 868             |
| 0,1    | 865                                       | 815                  | 823             |
| 0,2    | 801                                       | 755                  | 777,5           |
| 0,3    | 728                                       | 673                  | 727,5           |
| 0,4    | 673                                       | 618                  | 642,5           |
| 0,5    | —                                         | 550                  | 571             |
| 0,55   | —                                         | —                    | 523             |
| 0,6    | 543                                       | 477                  | 457             |
| 0,7    | 485                                       | 377                  | 340,5           |
| 0,75   | —                                         | —                    | 233,5           |
| 0,8    | 358                                       | —                    | $\approx 60^*$  |

\* Измерение намагниченности образца с  $x=0,8$  от 4,2 до 70°K было проведено в криогенном корпусе МГУ на установке мл. научн. сотрудника В. И. Соколова.

ставляет примерно  $100^\circ$ ). Из рис. 3 видно, что парапроцесс у образца с  $x=0,75$  очень большой; кривые  $\sigma(T)$ , снятые в полях 1170, 1560 и 1950 эрст, далеко отстоят от кривой  $\sigma_s(T)$ .

По-видимому, такой рост парапроцесса в никель-цинковом феррите обусловлен ослаблением обменного взаимодействия между подрешетками.

По-видимому, такой рост парапроцесса в никель-цинковом феррите обусловлен ослаблением обменного взаимодействия между подрешетками.

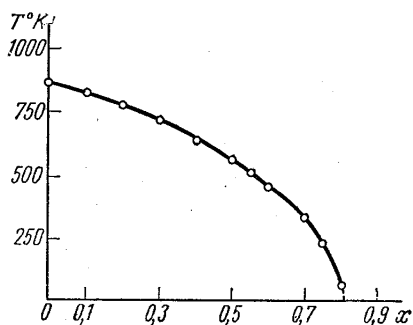


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри системы  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  от концентрации цинка

Предыдущие авторы, которые измеряли температуру Кюри у составов с большим содержанием цинка, делали большую ошибку, так как не учитывали парапроцесс и «размытость» ферромагнитного превращения. У образцов, имеющих размытую область ферромагнитного превращения, за температуру Кюри надо принимать ту температуру, при которой большая часть образца уже находится в парамагнитном состоянии, т. е. усредненную температуру Кюри.

Как мы уже указывали, Соботта и Войтландер [5], основываясь на статистической теории Гиллео, провели расчет для системы никель-цинковых ферритов и нашли, что образец с  $x \geq 0,76$  уже не будет ферромагнитным. Однако следует отметить, что их экспериментальные данные довольно сильно расходятся с теоретическими. Поэтому экспериментальная проверка этого расчета представляет большой интерес.

На рис. 4 дан график зависимости температуры Кюри от состава. Видно, что до состава с  $x=0,4$  температура Кюри изменяется почти линейно. Начиная с состава с  $x \geq 0,6$ , температура Кюри резко уменьшается с увеличением содержания цинка. Экстраполируя кривую  $\theta(x)$  на ось абсцисс, мы нашли, что ферромагнетизм будет уже отсутствовать у составов с  $x \geq 0,81$ .

Таким образом, полученное нами экспериментальное значение  $x \geq 0,81$ , при котором исчезает ферромагнетизм, почти подтверждает расчет, произведенный Соботта и Войтландером.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gorter E. W. Philips Res. Reports. 9, No. 4, 295—320, No. 5, 321—365, No. 6, 403—443, 1954.
2. Guillaud C. T. Phys. Radium., 12, 239, 1951.
3. Guillaud C., Roux M. C. R. Acad. Sc., 229, 1133, 1949.
4. Потене Р. «Проблемы современной физики», ферромагнетизм, вып. 6, 1954.
5. Sobotta E. A., Voitlander J. Z. Phys. Chem. Frankfurt (Germ.), 39, Nr. 1—2, 54—66, 1963.
6. Gilileo M. A. J. Phys. Chem. Solids., 13, No. 1—2, 33—39, 1960.
7. Белов К. П., Горяга А. Н. ФММ, 2, вып. 1, 3, 1956.

Поступила в редакцию  
29. 4 1966 г.

Кафедра  
общей физики для биологов