

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Uchishiba H., Obokata T., Asama K. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1977, 16, N 12, p. 2291. [2] Neugebauer C. A. *Phys. Rev.*, 1959, 16, N 6, p. 1441. [3] Miya-  
jima H., Sato K. *J. Appl. Phys.*, 1976, 47, N 10, p. 4669. [4] Thiele A. A. *Bell. Syst. Tech.*, 1969, 48, p. 3287.

Поступила в редакцию  
10.01.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 6

УДК 538.245

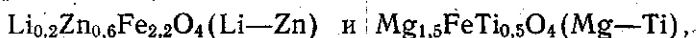
### МАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК В СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ФЕРРИТАХ-ШПИНЕЛЯХ

К. П. Белов, А. Н. Горяга, А. И. Кокорев

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

В настоящее время известно сравнительно мало экспериментальных работ по изучению намагниченности в районе температуры Кюри  $\Theta$  сильно разбавленных ферритов со структурой шпинели. Однако эти сведения необходимы для более глубокого понимания природы обменных взаимодействий. Особый интерес представляет исследование разбавленных ферритов, в которых наряду с упорядоченными спинами имеются и неупорядоченные. Такие соединения, которые, будучи однородными по объему образца, имеют две магнитные фазы, называются микромагнетиками.

В качестве объектов исследования были выбраны сильно разбавленные ферриты следующих составов:



в которых, согласно результатам мёсбауэровских исследований [1—2], наряду с упорядоченными спинами имеются и неупорядоченные. Для сравнения нами был изучен также феррит состава  $\text{Ni}_{10,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (Ni—Zn), в котором, несмотря на большое количество в нем диамагнитного цинка, все магнитные ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  являются обменно связанными [3].

Образцы разбавленных ферритов указанных выше составов были изготовлены нами по керамической технологии. Рентгенофазовый анализ показал однофазность образцов. Намагниченность измерялась баллистическим методом в полях до 10,5 кЭ, создаваемых электромагнитом.

В разбавленных ферромагнитных соединениях область магнитного превращения сильно размыта, и, следовательно, трудно с достаточной точностью определить температуру Кюри. Поэтому в данной работе для анализа характера магнитного превращения в разбавленных ферритах был применен метод «термодинамических коэффициентов», разработанный ранее [4]. В этой работе было установлено, что намагниченность ферромагнетиков  $\sigma$  вблизи температуры Кюри подчиняется уравнению

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

где  $\sigma = \sigma_i + \sigma_s$  при  $T < \Theta$ ,  $\sigma = \sigma_i$  при  $T \geq \Theta$ ,  $\sigma_i$  — истинная намагниченность,  $\sigma_s$  — самопроизвольная намагниченность,  $\alpha$  и  $\beta$  — термодинамические коэффициенты. В области  $T < \Theta$  при  $H = 0$   $\sigma_i = 0$  и  $\sigma_s^2 = -\alpha/\beta$ . Уравнение (1) вытекает из общей термодинамической теории

Ландау [5]. Коэффициент  $\beta$  в окрестности температуры Кюри имеет только положительный знак, а знак коэффициента  $\alpha$  зависит от температуры:

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

где

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

При температуре Кюри коэффициент  $\alpha$  равен нулю, а в окрестности температуры Кюри  $\alpha > 0$ , если  $T > \theta$ , и  $\alpha < 0$ , если  $T < \theta$ . Для того чтобы по методу «термодинамических коэффициентов» определить значе-

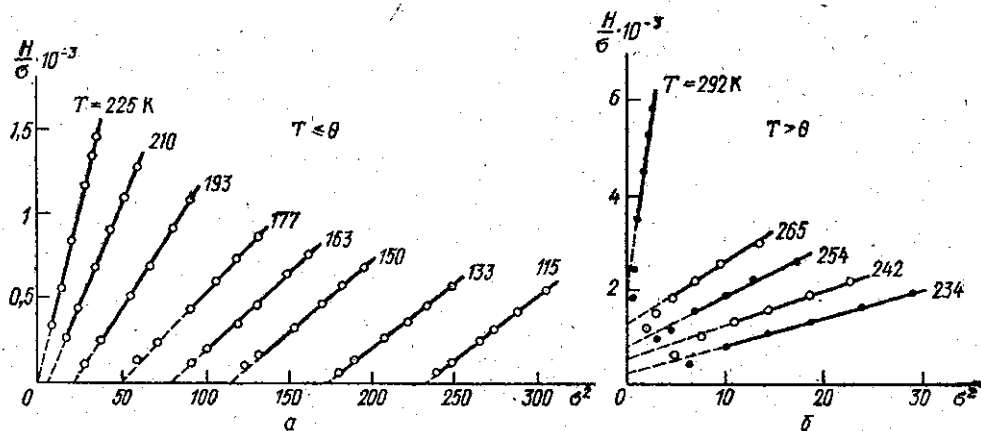


Рис. 1. Зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  для феррита  $Mg_{1.5}FeTi_{0.5}O_4$  в интервале температур 115—225 К (а) и 234—292 К (б)

ния температуры Кюри и самопроизвольной намагниченности, были построены зависимости  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$ . Значения коэффициентов  $\alpha$  как выше, так и ниже  $\theta$  определялись величиной отрезка, отсекаемого прямыми  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$  на оси ординат. Температура Кюри находилась путем экстраполяции кривой  $\alpha(T)$  к  $\alpha=0$ . Величина  $\sigma_s^2$  определялась отрезком, отсекаемым прямой  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$  на оси абсцисс.

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$  для образца Mg—Ti. Из рисунка видно, что в области больших полей зависимость  $H/\sigma$  от  $\sigma^2$  носит линейный характер. Что касается области слабых полей, то при  $T < \theta$  точки отходят влево от прямых  $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$ , а при  $T > \theta$  — вправо. Следовательно, имеет место такая же картина, как и для чистых ферромагнетиков (Ni, Fe). Таким же способом была проведена обработка экспериментальных результатов по намагниченности для ферритов Ni—Zn и Li—Zn.

Согласно теории Нееля [6] для ферритов, так же как и для ферромагнетиков, самопроизвольная намагниченность  $\sigma_s$  при подходе к температуре Кюри должна подчиняться закону

$$\left( \frac{\sigma_s}{\sigma_{s_0}} \right)^2 = \xi \left( 1 - \frac{T}{\theta} \right), \quad (2)$$

Интересно было проверить, выполняется ли этот закон и для сильно разбавленных ферритов. За величину  $\sigma_s$  было взято значение намагниченности, полученное из изотерм намагниченности  $\sigma(H)$ , снятых при 4,2 К. Оказалось, что для образцов Ni—Zn и Li—Zn соотношение (2) хорошо выполняется, а у образца Mg—Ti имеет место линейная зависимость  $\sigma_s/\sigma_{s_0}$  от  $T/\Theta$  (рис. 2).

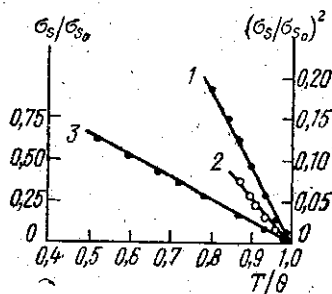
У миктомагнитного образца Li—Zn коэффициент  $\xi$  (табл. 1) почти в полтора раза меньше, чем у образца Ni—Zn, у которого все ионы  $Fe^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  магнитоактивные.

Таблица 1

Образец	$\Theta$ ; К	$\sigma_{s_0}$	$\xi$	$\alpha'_e$	$\beta_e$
Mg—Ti	225±1,5	24,2±1,1	Закон (2) не выполняется	13,3	45,45
Ni—Zn	245±1,5	65,5±2,5	0,83	3,33	0,33
Li—Zn	445±2,0	93,2±3,5	0,50	10,0	1,4

Таким образом, для образцов, в которых имеются магнитоактивные ионы, либо соотношение (2) не выполняется, либо значение коэффициента  $\xi$  значительно меньше, чем у образца, в котором нет магнитоактивных ионов  $Fe^{3+}$ . Согласно результатам работы [7] в миктомагнетиках и в «спиновых стеклах» максимум на кривых дифферен-

Таблица 2



Образец	$B_{\text{эксп}} = \left(\frac{1}{\beta_e}\right)^{1/3}$	$B_{\text{расч}} = \left(\frac{n_0 \sigma}{e}\right)^{1/3} F$
Li—Zn	0,89	1,12
Mg—Ti	0,27	0,22
Ni—Zn	1,45	0,86

Рис. 2. Зависимости  $(\sigma_s/\sigma_{s_0})^2$  (1 —  $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ ; 2 —  $Li_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ ) и  $\sigma_s/\sigma_{s_0}$  (3 —  $Mg_{1,5}FeTi_{0,5}O_4$ ) от  $T/\Theta$  вблизи точки Кюри

циальной восприимчивости  $\chi_{\text{диф}}(T)_{H=\text{const}}$  с увеличением магнитного поля смещается в сторону низких температур. Поэтому представляло также интерес выяснить, каково будет поведение максимума дифференциальной восприимчивости вблизи точки Кюри у разбавленных ферритов.

Непосредственные измерения величины  $\chi_{\text{диф}}$  магнитных материалов с малой намагниченностью довольно трудоемки. Однако метод «термодинамических коэффициентов» позволяет сравнительно просто рассчитать величину  $\chi_{\text{диф}}$ . Дифференцируя уравнение (1) по  $H$ , получаем

$$\alpha \frac{\partial \sigma}{\partial H} + 3\beta \sigma^2 \frac{\partial \sigma}{\partial H} - 1 = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial H} = \chi_{\text{диф}} = \frac{1}{\alpha + 3\beta \sigma^2}. \quad (3)$$

Таким образом, для каждой температуры, зная значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$ , а также величину  $\sigma$  при определенном значении поля, можно по формуле (3) определить величину  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_{H=\text{const}}$  и, следовательно, найти ее температурную зависимость в районе точки Кюри.

Оказалось, что только для образца Mg—Ti происходит смещение максимума  $|\chi_{\text{диф}}|_{H=\text{const}}(T)$  в сторону низких температур (рис. 3) при увеличении  $H$ , т. е. так же, как и для магнитного перехода в микромагнетиках и «спиновых стеклах». Максимум  $|\chi_{\text{диф}}|_{H=\text{const}}(T)$  у микромагнитного образца Li—Zn смещается в сторону высоких температур.

Для сравнения на рис. 4 приведены температурные зависимости

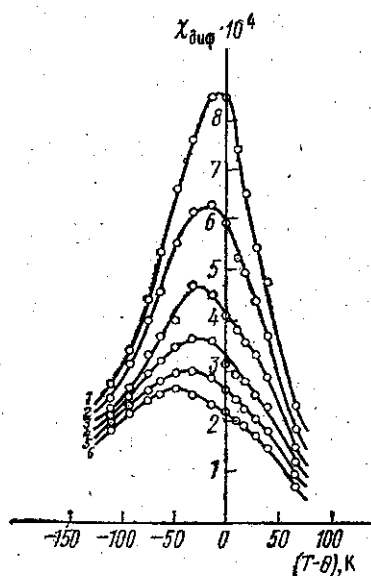


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости парапроцесса феррита  $\text{Mg}_{1.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$ :  $H=1$  (1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 (6) кЭ

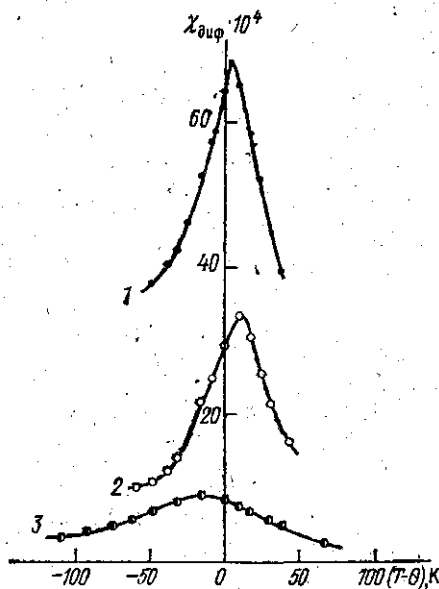


Рис. 4. Температурные зависимости  $\chi_{\text{диф}}$  при  $H=1$  кЭ для  $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1),  $\text{Li}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{O}_4$  (2) и  $\text{Mg}_{1.5}\text{FeTi}_{0.5}\text{O}_4$  (3)

$\chi_{\text{диф}}$  при  $H=1$  кЭ для трех образцов. Видно, что образец Mg—Ti не только обладает наименьшей величиной  $\chi_{\text{диф}}$ , но и имеет наиболее размытую область магнитного превращения.

Как следует из соотношения (1), при  $T=\Theta$  намагниченность парапроцесса  $\sigma_i$  будет зависеть от поля следующим образом:

$$\sigma_i = \left( \frac{1}{\beta_{\Theta}} \right)^{1/3} H^{1/3} \quad (4)$$

Следовательно, величина  $(1/\beta_{\Theta})^{1/3}$  является характеристикой парапроцесса при  $T=\Theta$ . В табл. 2 приведены значения коэффициента  $(1/\beta_{\Theta})^{1/3}$  для трех образцов. Видно, что наименьший парапроцесс в точке Кюри у образца Mg—Ti.

Из теории молекулярного поля следует та же зависимость намагниченности от поля при  $T=\Theta$ , как и из теории Ландау:

$$\sigma = F(n_0\sigma_0^3/\Theta)^{1/3} H^{1/3},$$

где

$$F = \left\{ \frac{10}{9} \frac{(S+1)\mu_B}{S \left[ 1 + \frac{S^2}{(1+S)^2} \right] k} \right\}^{1/3}$$

$S$  — спин,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k$  — постоянная Больцмана,  $F=0,0586$  для  $S=1/2$ .

Таким образом, по теории молекулярного поля величина парапроцесса в точке Кюри для ферромагнетиков определяется коэффициентом

$$B_{\text{расч}} = F(n_0\sigma_0^3/\Theta)^{1/3}. \quad (5)$$

Как показывает табл. 2, для образцов с низкими точками Кюри ( $\text{Mg—Ti}$  и  $\text{Ni—Zn}$ ) величина  $B_{\text{эксп}}$  больше, чем  $B_{\text{расч}}$ , а для образца  $\text{Li—Zn}$  — наоборот. В соответствии со значениями  $B_{\text{расч}}$  парапроцесс у образца  $\text{Li—Zn}$  должен быть больше, чем у  $\text{Ni—Zn}$ . Однако, как следует из эксперимента, у образца  $\text{Ni—Zn}$  парапроцесс приблизительно в полтора раза больше, чем у  $\text{Li—Zn}$ . Поэтому можно предположить, что при  $T=\Theta$  парапроцесс в разбавленных ферритах со структурой шпинели зависит не только от величин  $\sigma$ ,  $n_0$  и  $\Theta$ , но также и от других факторов. Например, в ферритах-шпинелях, как было показано в работе [8], при низких температурах между магнитными катионами в  $B$ -узлах может возникать также прямой катион-катионный обмен. Например, согласно правилам Гуденафа, прямой обмен  $\text{Fe}^{3+}(d^5) — \text{Fe}^{3+}(d^5)$  будет иметь отрицательный знак и обладать значительной силой, что может вызывать переход магнитной структуры феррита в неколлинеарную. Поэтому мы предполагаем, что у ферритов с низкими точками Кюри может осуществляться переход из парамагнитного сразу в неколлинеарное ферримагнитное состояние. В этом случае при  $T=\Theta$  рост истинной намагниченности  $\sigma_i$  с полем будет происходить не только за счет поворота магнитных моментов корреляционных областей («ближний порядок»), но также и за счет увеличения их магнитных моментов вследствие уменьшения неколлинеарности в этих областях. В этом случае следует ожидать, что у таких ферритов величина  $B_{\text{эксп}}$  будет большей, чем  $B_{\text{расч}}$ .

На основании сказанного выше и с учетом полученных результатов можно сделать вывод, что у ферритов  $\text{Mg—Ti}$  и  $\text{Ni—Zn}$  имеет место переход из парамагнитного в неколлинеарное ферримагнитное, а у  $\text{Li—Zn}$ -образца — в коллинеарное состояние.

В заключение следует отметить, что метод «термодинамических коэффициентов» является весьма эффективным для анализа характера магнитных превращений в разбавленных ферритах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Joung J. W., Smith J. J. Appl. Phys., 1971, 42, p. 2344. [2] De Grave E. et al. J. Appl. Phys., 1977, 12, p. 131. [3] Morrish A. H., Clark P. E. Phys. Rev. B. 1975, 11, p. 278. [4] Белов К. П., Горяга А. Н. Физ. мет. и металловедение, 1956, № 2, с. 4. [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, гл. XIV. [6] Néel M. L. Ann. de Phys., 1948, 3, p. 137. [7] Verbeek B. H. et al. J. de Physique Colloque C 6, supplément au N 8, 1978, 39, p. 916. [8] Wickham D. G., Goodenough J. B. Phys. Rev., 1959, 115, p. 1156.

Поступила в редакцию  
13.01.83