

© 1991

НАМАГНИЧЕННОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ ИТТРИЯ

С. В. Силицын, Г. Н. Фалилеев

Рассмотрены причины возникновения и развития неколлинеарного упорядочения магнитных моментов ионов железа в феррит-гранатах иттрия.

Феррит-гранаты иттрия (ФГИ) благодаря уникальным возможностям изоморфных замещений в них ионов железа на диамагнитные ионы являются удобным объектом исследований магнитных явлений в двухподрешеточных ферритмагнетиках. Важным критерием правильности представлений о механизме упорядочения магнитных моментов ионов железа — тетраэдрической (d) и октаэдрической (a) магнитных подрешетках ФГИ является сравнение зависимостей намагниченности насыщения M_0 при 0 К от концентрации диамагнитных ионов в той или другой подрешетке ФГИ, полученных из теоретических расчетов и из экстраполяции экспериментальных данных.

К настоящему времени опубликован ряд работ, например [1-5], посвященных проблеме теоретического расчета M_0 . В первых попытках расчетов M_0 на основе понятий «магнитоактивного иона» [1] и «магнитоактивной матрицы» [2] были разработаны модели магнитной структуры ФГИ с замещениями ионов железа на диамагнитные в a -подрешетке $\{Y_3\}[Fe_{2-x}A_x](Fe_3)O_{12}$ и в d -подрешетке $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_{3-y}D_y)O_{12}$. Здесь $0 \leq x \leq 2$ и $0 \leq y \leq 3$ — концентрации диамагнитных ионов, обозначенных символами А и D, в a - и d -подрешетках соответственно. Основным недостатком этих моделей является то, что в них не учитывается экспериментально подтвержденный факт возникновения неколлинеарной магнитной структуры в ФГИ при замещении ионов железа диамагнитными ионами [6]. Впервые учет неколлинеарной магнитной структуры в ФГИ при расчете M_0 был сделан в работе [3].

Более последовательно модель магнитной структуры ФГИ развита в работах [4, 5]. Она позволяет рассчитать концентрационные зависимости $M_0(x)$ и $M_0(y)$ с учетом неколлинеарности магнитных моментов ионов железа в ФГИ. Эта модель разработана в рамках теории молекулярного поля при следующих допущениях: а) рассматриваемый ион железа осуществляет косвенные антиферромагнитные обменные взаимодействия только со своими ближайшими ионами железа из a - и d -подрешеток; б) параметры косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами железа при изменении концентрации диамагнитных ионов в кристаллической структуре ФГИ остаются неизменными.

Основной недостаток модели, разработанной в [4, 5], заключается в том, что ориентация магнитного момента какого-либо рассматриваемого иона железа в магнитной структуре ФГИ определяется минимумом энергии косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий данного иона со своими ближайшими магнитоактивными соседями. Более корректной была бы минимизация полной энергии косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кристалле ФГИ, которая представляет собой

сумму энергий косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий всех магнитных ионов. Кроме того, данная модель хорошо описывает концентрационную зависимость M_0 в ФГИ только до $x \leq 0.7$ и $y \leq 2.00$. При больших концентрациях диамагнитных ионов в ФГИ модель [4, 5] описывает экспериментальные зависимости $M_0(x)$ и $M_0(y)$ только качественно. В связи с изложенным рассчитаем концентрационные зависимости $M_0(x)$ и $M_0(y)$ ФГИ на основе минимизации полной энергии косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кристалле.

Как известно [4, 5], неколлинеарное магнитное упорядочение в ФГИ возникает вследствие конкуренции внутри- и межподрешеточных косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий. В связи с этим для расчета концентрационных зависимостей M_0 учтем изложенные в работах [7, 8] особенности косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий между самыми ближайшими ионами железа.

а) в $\{Y_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ каждый ион Fe_b^{3+} взаимодействует с 6 самыми ближайшими ионами Fe_a^{3+} и с 14 самыми ближайшими ионами Fe_a^{3+} , образующими соответственно первую и вторую «магнитные координационные сферы» [7]. Соответственно ион Fe_b^{3+} взаимодействует с 4 самыми ближайшими ионами Fe_a^{3+} и с 18 самыми ближайшими ионами Fe_a^{3+} , образующими соответственно первую и вторую «магнитные координационные сферы» [8].

б) Имеются три типа цепочек косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия ионов Fe_a^{3+} , характеризующиеся обменными параметрами J_1^a, J_2^a, J_3^a [7]: четыре типа цепочек косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия ионов Fe_a^{3+} , характеризующиеся обменными параметрами J_1, J_2, J_3, J_4 [8]. Обменные взаимодействия между ионами Fe_a^{3+} и Fe_b^{3+} осуществляются через цепочки косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия $\text{Fe}_a^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_b^{3+}$, характеризующиеся параметром J_{ad} , причем $J_{ad} \gg J_1^a, J_1^b, J_2^a, J_2^b, J_3^a, J_3^b, J_4^a, J_4^b$.

Рассмотрим случай замещения ионов железа диамагнитными ионами в a -кристаллографических позициях кристаллической решетки ФГИ с общей химической формулой $\{Y_3\}[\text{Fe}_{2-x}\text{A}_x](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$. В кристаллической решетке таких гранатов все ионы Fe_a^{3+} можно условно разбить на пять групп в зависимости от числа ионов Fe_a^{3+} в первой «магнитной координационной сфере». В каждой группе ионы Fe_a^{3+} разбиваются на подгруппы в зависимости, с одной стороны, от конфигурации расположения ближайших ионов Fe_a^{3+} , а с другой стороны, от числа и конфигурации расположения ближайших ионов Fe_b^{3+} . В связи с этим во всех рассматриваемых группах ионов Fe_a^{3+} каждой подгруппе соответствует определенное значение энергии косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий иона Fe_a^{3+} со своими ближайшими ионами Fe_a^{3+} и Fe_b^{3+} . На основе изложенного для каждой группы Fe_a^{3+} проведем усреднение данной энергии обменных взаимодействий по всем подгруппам. Тогда выражение для полной энергии E косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кристалле ФГИ с октаэдрическими замещениями имеет вид

$$E = 4N \left[6 \sum_{i=0}^4 i J_{ad} p_i \cos(\theta_i^d + \theta^a) - 3 \sum_{i=0}^4 \sum_{k=0}^4 (\alpha_{ik}^I J_1 + 8\alpha_{ik}^{II} J_2 + 4\alpha_{ik}^{III} J_3 + 2\alpha_{ik}^{IV} J_4) p_i p_k \cos(\theta_i^d + \theta_k^d) - 2E_{\max}^a \left(1 - \frac{x}{2}\right)^2 \cos(2\theta^a) \right],$$

$$P_{i(k)} = C_4^{i(k)} \left(1 - \frac{x}{2}\right)^{i(k)} \left(\frac{x}{2}\right)^{4-i(k)},$$

$$C_4^{i(k)} = 4! / (i(k)! (4 - i(k))!),$$

где N — количество элементарных кристаллических ячеек в кристалле; $i(k)$ — индекс, указывающий на номер группы ионов Fe_a^{3+} , т. е. на число ионов Fe_a^{3+} в первой «магнитной координационной сфере» у иона Fe_a^{3+} ; $\alpha_{ik}^I, \alpha_{ik}^{II}, \alpha_{ik}^{III}, \alpha_{ik}^{IV}$ — вероятности взаимодействия иона Fe_a^{3+} из i -й группы с ионом Fe_b^{3+} из k -й группы через цепочки косвенного антиферромагнит-

ного обменного взаимодействия с параметрами соответственно J_1, J_2, J_3, J_4 ; вероятности взаимодействия есть функции от x ; $\theta_{i(k)}^2$ — средний угол отклонения магнитных моментов ионов Fe_a^{3+} из i (k) энергетической группы от направления суммарного магнитного момента ионов Fe_a^{3+} ; θ^a — средний угол отклонения магнитных моментов ионов Fe_a^{3+} от направления суммарного магнитного момента ионов Fe_a^{3+} ; $E_{\max}^a = 6J_1^{a'} + 2J_1^{a''} + 6J_2^a$ — максимальная энергия косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия иона Fe_a^{3+} со своими ближайшими ионами Fe_a^{3+} .

При возникновении неколлинеарного магнитного упорядочения в ФГИ магнитные моменты соседних взаимодействующих между собой ионов железа начинают отклоняться в противоположные стороны [4].

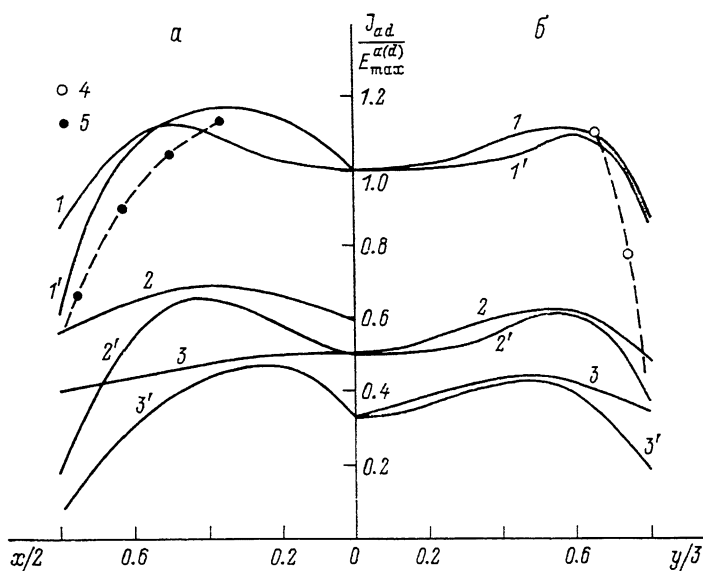


Рис. 1. Концентрационные зависимости верхней (1—3) и нижней (1'—3') границы области критических значений J_{ad}/E_{\max}^d (а) и J_{ad}/E_{\max}^d (б), при которых возникает неколлинеарное упорядочение магнитных моментов ионов соответственно Fe_a^{3+} и Fe_a^{2+} с одним (1), двумя (2) и тремя (3) магнитоактивными соседями в первой «магнитной координационной сфере».

4 и 5 — рассчитанные из экспериментальных данных [10] значения соответственно J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a .

Из условия минимума выражения для E рассчитаем критическое значение J_{ad}/E_{\max}^d ($E_{\max}^d = 4J_1 + 8J_2 + 4J_3 + 2J_4$), при котором начинает возникать неколлинеарное упорядочение магнитных моментов ионов Fe_a^{3+} в $\{Y_3\}[\text{Fe}_{2-x}\text{A}_x](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$. Расчеты были выполнены при различных соотношениях параметров J_1, J_2, J_3, J_4 (рис. 1, а).

Точно такое же рассмотрение можно провести для ФГИ с общей химической формулой $\{Y_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_{3-y}\text{D}_y)\text{O}_{12}$. На рис. 1, б приведены результаты расчетов концентрационной зависимости критического значения J_{ad}/E_{\max}^a при различных соотношениях параметров $J_1^{a'}, J_1^{a''}, J_2^a$.

Анализ концентрационных зависимостей, представленных на рис. 1, указывает на то, что для иона Fe_a^{3+} из i -й группы рост критического значения отношения J_{ad}/E_{\max}^d при увеличении x обусловлен увеличением вероятности существования для данного иона среди самых ближайших соседей в его второй «магнитной координационной сфере» ионов Fe_a^{3+} из той же группы, а уменьшение — с увеличением вероятности существования для данного иона среди самых ближайших соседей в его второй «магнитной координационной сфере» ионов Fe_a^{3+} из группы с $i=0$. Аналогичные утверждения справедливы и для ионов Fe_a^{2+} .

Результаты вычислений концентрационных зависимостей $M_0(x)$ и $M_0(y)$ для рассматриваемых ФГИ в предположении постоянства J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a представлены на рис. 2. Как и в случае моделей [3-5], наблюдается хорошее совпадение расчетных зависимостей $M_0(x)$ и $M_0(y)$ с экспериментальными данными до $x=0.70$ и $y=2.00$. При $x > 0.70$ и $y > 2.00$ имеется лишь качественное совпадение, несколько лучшее, чем в работах [3-5]. Таким образом, переход к минимизации полной энергии косвенных антиферромагнитных обменных взаимодействий в кристалле ФГИ не приводит к существенному уменьшению имеющих в работах [3-5] расхождений между расчетными и экспериментальными данными по концентрационным зависимостям для $M_0(x)$ и $M_0(y)$ ФГИ при $x > 0.7$ и $y > 2.0$. Отсюда в рамках теории молекулярного поля можно сделать единственный вывод, что предположение о независимости величин J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a от химического состава ФГИ некорректно. Как пока-

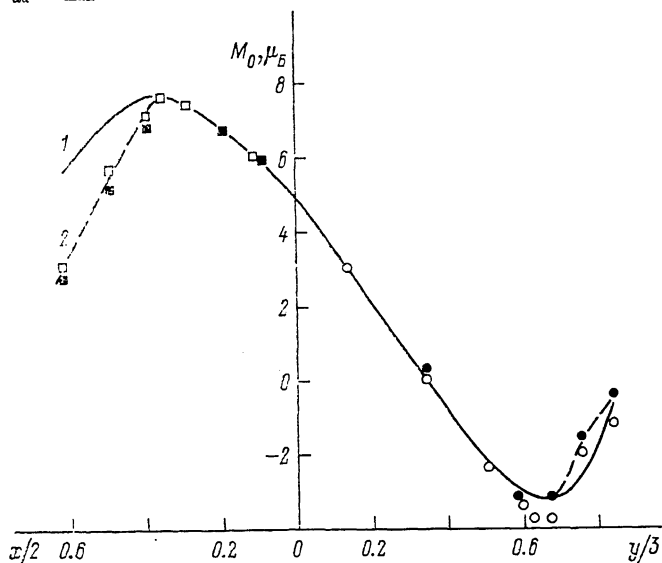


Рис. 2. Концентрационная зависимость намагниченности насыщения M_0 при 0 К феррит-гранатов иттрия $\{Y_3\} [Fe_{2-x}A_x] (Fe_3)O_{12}$ (а) и $\{Y_3\} [Fe_2] (Fe_{3-y}D_y)O_{12}$ (б). Точки — экспериментальные данные [10]; 1 — расчет при $J_{ad}/E_{\max}^d = 1.12$ и $J_{ad}/E_{\max}^a \geq 1.11$; 2 — расчет в предположении уменьшения J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a с ростом x и y соответственно.

зал проведенный расчет, экспериментальные зависимости $M_0(x)$ и $M_0(y)$ можно объяснить уменьшением величин J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a с ростом x и y . Рассчитанные из экспериментальных данных [10] концентрационные зависимости J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a представлены на рис. 1. Из результатов расчетов следует, что в интервалах $1.50 < x < 1.60$ и $2.40 < y < 2.55$ начинается переход от ферромагнитного упорядочения к антиферромагнитному. Это хорошо совпадает с экспериментальными результатами работы [11], в которой показано, что переход от ферромагнитного упорядочения к антиферромагнитному происходит в ФГИ в интервалах $1.20 < x < 1.80$ и $2.25 < y < 2.49$. Уменьшение величин J_{ad}/E_{\max}^d и J_{ad}/E_{\max}^a с ростом x и y может быть вызвано следующими причинами: обрывом непрерывных цепей [11] типа $Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_b^{3+}-O^{2-}-Fe_c^{3+}-\dots$; возникновением новых цепочек косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия $Fe_a^{3+}-O^{2-}-A-O^{2-}-Fe_d^{3+}$ и $Fe_a^{3+}-O^{2-}-D-O^{2-}-Fe_e^{3+}$ [7, 8], отличающихся от уже имеющих в $\{Y_3\} [Fe_2] (Fe_3)O_{12}$, т. е. $Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_b^{3+}-O^{2-}-Fe_c^{3+}$ и $Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_b^{3+}-O^{2-}-Fe_c^{3+}$; изменением геометрии цепочек косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия [12].

На основании проведенных исследований концентрационных зависимостей намагниченности насыщения ФГИ при 0 К можно сделать следующие выводы: в феррит-гранатах иттрия имеются две причины возникнове-

ния и развития неколлинеарной магнитной структуры. Первая — уменьшение числа цепочек косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия $Fe_2^{3+}-O^{2-}-Fe_2^{3+}$. Вторая — относительное уменьшение энергии косвенного антиферромагнитного обменного взаимодействия, осуществляемого по цепочке $Fe_2^{3+}-O^{2-}-Fe_2^{3+}$. Вторая является основной причиной возникновения и развития неколлинеарной магнитной структуры в феррит-гранатах иттрия при замещении ионов железа диамагнитными ионами.

Список литературы

- [1] Gilleo M. A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1960. V. 13. N 1. P. 33—39.
- [2] Поляков В. П. // *ФТТ*. 1967. Т. 9. № 10. С. 2830—2838.
- [3] Nowik I. // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. N 13. P. 5184—5188.
- [4] Rosencwaig A. // *Canadian J. Phys.* 1970. V. 48. N 10. P. 2857—2867.
- [5] Rosencwaig A. // *Canadian J. Phys.* 1970. V. 48. N 10. P. 2868—2876.
- [6] Piekoszewski J., Suwalski J., Dabrowski L., Makolagwa S. // *Phys. Status Sol. (a)*. 1975. V. 28. N 1. P. K143—K145.
- [7] Голосовский И. В., Плахтий В. П. // *Препринт ЛИЯФ*. 1977. № 374. 47 с.
- [8] Плахтий В. П., Голосовский И. В., Бедрезова М. Н., Смирнов О. П., Соколова В. И., Миль Б. В., Парфенова Н. Н. // *Препринт ЛИЯФ*. 1976. № 240. 33 с.
- [9] Nowik I. // *Phys. Rev.* 1968. V. 174. N 2. P. 550—554.
- [10] Geller S., Williams H. J., Espinosa G. P., Sherwood R. C. // *The Bell System Technic. J.* 1964. V. 43. N 2. P. 565—623.
- [11] Плахтий В. П., Голосовский И. В., Кудряшев В. А., Парфенова Н. Н., Смирнов О. П. // *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т. 18. № 2. С. 85—89.
- [12] Stroca B., Holst P., Tolksdorf W. // *Philips J. Res.* 1978. V. 43. N 3/4. P. 186—202.

Минский научно-исследовательский
институт радиоматериалов

Поступило в Редакцию
10 декабря 1990 г.