

УДК 541.64 539.199

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И ТИПА МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ДИАМАГНИТНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТАХ

Н. Л. Пахомова, Ф. Крстов,¹ С. А. Кириллов, А. В. Сердобольский

В приближении молекулярного поля рассмотрена модель несильно разбавленного ферримагнетика с субподрешеткой со слабой обменной связью. Предложен способ оценки температуры магнитного фазового перехода (МФП) ферримагнетика в частично разупорядоченное состояние. Рассчитана температурная зависимость намагниченности Ni—Zn и Mn—Zn ферритов. Получены сведения о влиянии конкурирующего обменного взаимодействия на характер спинового упорядочения в субподрешетке. Оценены значения температур МФП и обменных интегралов.

Известно [1-5], что при не слишком сильном разбавлении ферритов можно наблюдать немонотонный ход температурной зависимости намагниченности $\sigma(T)$ и коэффициента линейного расширения, заниженные значения $\sigma(0)$, а в ЯГР спектре незамещенной подрешетки — парамагнитный дублет, исчезающий с понижением температуры. Эти эффекты объяснялись появлением диамагнитно-экранированных ионов с ослабленной межподрешеточной связью и соответствующим изменением типа магнитного упорядочения в незамещенной подрешетке [5-7]. Однако ни одна из указанных моделей [5-7] не позволяла предсказать или теоретически оценить температуру T_γ таких МФП и тип магнитного упорядочения ниже T_γ . В то же время возможность оценки температуры МФП приобретает особо важное значение при разработке автоматизированных систем научных исследований (АСНИ) технологического профиля, в структуре которых должно предусматриваться звено, обеспечивающее прогнозирование с помощью ЭВМ физических свойств материала и закономерностей их изменения на базе соответствующих теоретических моделей. В настоящей статье предложена модель, позволяющая приблизиться к решению этих задач.

1. Модель несильно разбавленного ферримагнетика и методика определения температур МФП

Модель [8] исходит из следующей концепции. При диамагнитном (Д) замещении одной из подрешеток (например А) феррита в силу статистического распределения катионов по междоузлиям во второй (В) подрешетке появляются ионы, большая часть ближайших соседей n_{BA} которых — D-ионы. Межподрешеточное (B—A) взаимодействие таких диамагнитно-экранированных (ДЭ) ионов будет заметно ослаблено и при n_{BA} , меньшим некоторого n , доминирующую роль может играть внутриподрешеточный (B—B)-обмен. В целом же обменная связь ДЭ катионов будет заметно ослаблена.

¹ МИИТ, ВШТ, Дрезден.

Идеология модели согласуется с исследованиями ЯГР спектров, показавшими уменьшение сверхтонких полей на ядрах при диамагнитном замещении ближайшего окружения. Так, в монокристаллах $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.29, 0.62$) [5] сверхтонкие поля на ядрах октаэдрического железа уменьшаются почти на порядок при сокращении числа ближайших магнитных соседей от шести до двух.

В приближении молекулярного поля [9] на октакатионы с ослабленной обменной связью должно действовать иное эффективное поле, чем на остальные катионы в октапозициях с большим среднестатистическим $\langle Z_{ij} \rangle$ числом ближайших магнитных соседей. Поэтому октаэдрическую (B) подрешетку феррита в этом случае целесообразно [9] разбить на две подрешетки, выделив ионы со слабой обменной связью в отдельную субподрешетку, названную нами γ -подрешеткой. Ориентацию магнитных моментов γ -ионов будут определять конкурирующие ($B-B$) и ($A-A$) обменные взаимодействия и влияние теплового поля. Естественно, что температура Кюри T_γ этой подрешетки будет значительно ниже температуры Кюри T_c всего феррита. Следовательно, при некоторой температуре $0 < T_\gamma < T_c$ ферримagnetик будет находиться в частично разупорядоченном состоянии, что и наблюдалось на опыте [4, 5].

Рассмотрим феррит типа $(Fe_{1-x}D_x)[Me_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ ($x < 0.5$), состоящим из трех подрешеток, первая из которых содержит тетраэдрические (A) ионы железа; вторая — объединяет октаэдрические (B) ионы, имеющие n_γ и более ближайших магнитных соседей, а γ -подрешетку образуют октаионы, у которых число ближайших магнитных соседей меньше некоторого n_γ . Поскольку при разбиении октаэдрической подрешетки на две учитывалось лишь среднестатистическое число ближайших магнитных соседей, в приближении молекулярного поля температурная зависимость намагниченности γ -подрешетки может быть описана [9], как и двух других подрешеток, с помощью функции Бриллюэна B_{S_i} при учете среднестатистического числа $\langle Z_{ij} \rangle$ магнитных соседей. Пренебрегая взаимодействием ($\gamma-\gamma$), запишем температурную зависимость относительных магнитных моментов подрешеток $m_i = M_i(T)/M_i(0)$ в форме, удобной для решения на ЭВМ.

$$m_i(T) = B_{S_i} \left[JS_i T^{-1} \sum_{j=1,2,\gamma} r_{ij} L_{ij} \right]. \quad (1)$$

Здесь S_i — спин i -иона, $i=1, 2, \gamma$; обменный интеграл $J = J_{12} = J_{1\gamma}$, $r_{ii} = J_{ii}/J$, $L_{ij} = \langle Z_{ij} \rangle S_j$.

Результирующий магнитный момент определится как алгебраическая сумма магнитных моментов подрешеток. При этом

$$M_1(0) = (1-x) S_1 g_1 \mu_B, \quad M_2(0) = 2(1-W) S_2 g_2 \mu_B, \quad M_\gamma = 2W S_\gamma g_\gamma \mu_B, \quad (2)$$

$$W = \sum_{n=0}^{n_\gamma-1} \binom{6}{n} x^{6-n} (1-x)^n, \quad (3)$$

μ_B , g_i — магнетон Бора и g -фактор.

Рассмотрев систему уравнений (1) при $T \rightarrow T_c$ и учтя, что выше температуры T_γ m_γ обращается в нуль, получим квадратное уравнение (3) [2], определяющее функциональную связь между T_c , J , r_{ij} .

Зная величины обменных интегралов и значение n_γ , с помощью системы уравнений (1)–(3) можно рассчитать температурную зависимость намагниченности, магнитных моментов подрешеток и температуру Кюри. Возможно и обратное решение задачи: по известным из эксперимента значениям T_c и температурной зависимости $\sigma(T)$ (или $m_B(T)$; $m_A(T)$) оценить значения J_{ij} и T_γ .

Для определения температуры МФП воспользуемся разложением m_i и m_2 при $T \rightarrow T_\gamma$ в ряд Тейлора по малому параметру m_γ . После ряда преобразований система уравнений (1) примет вид

$$\left. \begin{aligned} m_i &= B_{Si} \left[JS_i T^{-1} \sum_{j=1,2} r_{ij} L_{ij} m_j \right] + JS_i L_{i\gamma} r_{i\gamma} m_\gamma T^{-1} B'_{Si} \times \\ &\quad \times \left[JS_i T^{-1} \sum_{j=1,2} r_{ij} L_{ij} m_j \right], \\ m_\gamma &= (J(S_\gamma + 1)/3T) \sum_{j=1,2} L_{\gamma j} r_{\gamma j} m_j. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В силу «размазанности» МФП T_γ удобно определить как такую температуру, начиная с которой значения m_i , полученные из системы уравнений (1), совпадут с соответствующими значениями m_i^1 , полученными из уравнений (4) с точностью до некоторой величины Δ . В случае обратной задачи при выборе значения Δ разумно руководствоваться точностью эксперимента.

2. Результаты расчета и их обсуждение

Для Ni—Zn и Mn—Zn ферритов решалась обратная задача. Расчет был выполнен на ЕС-1055. Поскольку в октапозициях многокомпонентной феррошпинели находятся катионы по крайней мере двух сортов, то рас-

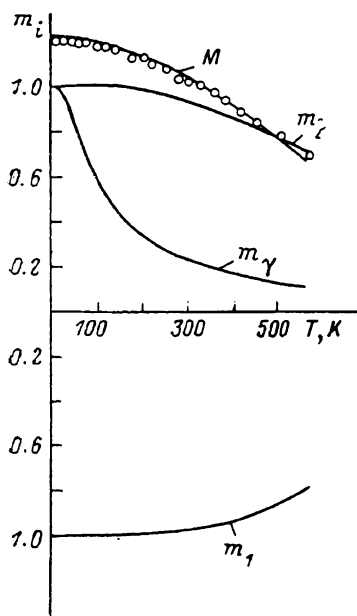


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности и магнитных моментов подрешеток монокристалла $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.03}^{2+}\text{Fe}_{1.980}^{3+}\text{O}_4$.

Сплошные линии — теоретические кривые при $J_{12} = -28$, $J_{11} = -16.8$, $J_{22} = -2.82$ К.

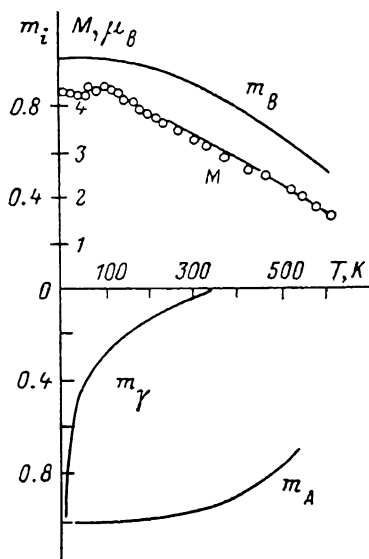


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности и магнитных моментов подрешеток монокристалла $\text{Ni}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}\text{Fe}_{0.01}^{2+}\text{Fe}_{1.993}^{3+}\text{O}_4$.

Сплошные линии — теоретические кривые при $J_{12} = -26.1$, $J_{11} = -13.7$, $J_{22} = -6.9$, $T_\gamma = 98$ К.

сматривали некий эффективный ион [2]. В соответствии с исследованием [5] предполагалось, что γ -подрешетку Ni—Zn ферритов образуют октакатионы, имеющие менее двух магнитных A-соседей ($n_\gamma = 2$), а для Mn—Zn феррита наилучшее соглашение теории и эксперимента наблюдалось при $n_\gamma = 3$. Выполненный компьютером расчет позволил подобрать значения обменных интегралов и с достаточной степенью точности описать зависимость $M(T)$, определить характер спинового упорядочения в этих

ферритах и оценить T_γ (рис. 1—3). Найденные значения обменных интегралов согласуются с ранее опубликованными данными [1, 2, 7]. Подтверждено, что с ростом концентрации цинка в $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ возрастает влияние эффективного отрицательного внутрислоевого обмена на характер магнитного упорядочения, что приводит к изменению типа магнитного порядка в октаэдрической подрешетке. Как показано на рис. 1, 2, с ростом концентрации цинка магнитные моменты γ -ионов в основном состоянии начинают упорядочиваться антипараллельно относительно магнитного момента M_2 основной октаэдрической подрешетки. Выполненный расчет показал, что характер магнитного упорядочения γ -ионов определяется отношением $N = Z_{BB}J_{2\gamma}/J_{\gamma 1}\langle Z_{\gamma 1} \rangle$. Так, в Ni—Zn-ферритах при концентрации цинка $x=0.1$, $N=0.61$, и γ -ионы упорядочены ферромагнитно относительно остальных октаэдрических катионов; при $x=0.29$ их упорядочение антиферромагнитное. Это объясняется ростом эффективного отрицательного (B—B)-обмена вследствие уменьшения вклада ферромагнитного 90° -го обмена между ионами никеля [5]. Рост $|J_{2\gamma}|$ обусловит повышение температуры T_γ перехода феррита в частично разупорядоченное состояние. Поскольку в исследованных ферритах γ -подрешетка может быть образована катионами двух и более сортов с разным числом ближайших магнитных соседей, переход γ -катионов в разупорядоченное состояние будет происходить в некотором интервале температур.

При расчете намагниченности марганец-цинкового феррита мы воспользовались данными катионного распределения и T_c авторов работы [1]. Расчет показал, что ниже T_γ в октаэдрической подрешетке этого феррита γ -катионы упорядочены антиферромагнитно относительно остальных октаэдрических ионов (рис. 3). Этим объясняется уменьшение величины его магнитного момента в основном состоянии, которое впервые наблюдали Кёниг и др. [1]. Найденное значение T_γ является вполне разумным, а значения обменных интегралов согласуются с данными [1] для образца близкого состава.

Таким образом, рассмотренная модель позволяет не только объяснить возникновение МФП в разбавленных многокомпонентных феррошпинелях с конкурирующим обменом, но и оценить его температуру; описать температурную зависимость магнитных моментов подрешеток и получить представление о характере их магнитного упорядочения; оценить обменные интегралы и N , получив возможность прогнозирования характера упорядочения в незамещенной подрешетке.

Предлагаемая модель позволяет также рассчитать интегралы обменного взаимодействия между конкретными ионами. Для этого ферритмагнетик типа $(\text{Fe}_{1-x}\text{D}_x)[\text{Me}_{1-x}][\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ следует рассматривать состоящим соответственно из трех подрешеток и двух субподрешеток [10]. Следуя описанной выше процедуре, легко записать два уравнения, определяющих соответствующие температуры МФП двух субподрешеток T_γ и T_β [10]. В об-

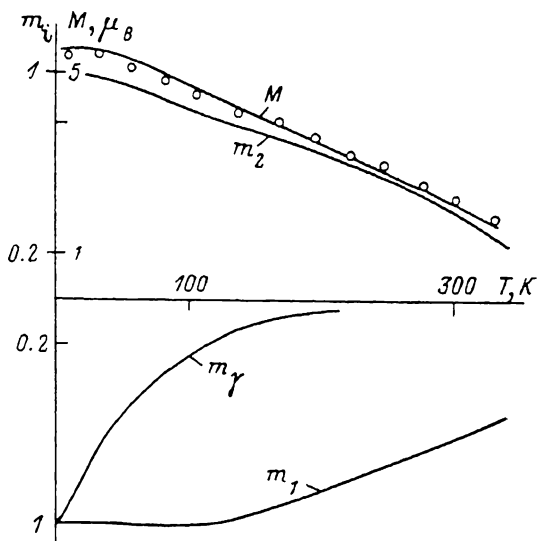


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности и магнитных моментов подрешеток монокристалла $\text{Mn}_{0.61}\text{Zn}_{0.39}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Сплошные линии — теоретические кривые при $J_{12} = -13.4$, $J_{11} = -7.2$, $J_{22} = -4.34$, $T_\gamma = 120$, $N = 1.51$.

щем же случае в многокомпонентном феррите при достаточном диамагнитном замещении температурный интервал МФП может быть сильно растянут. В области МФП в этом случае может быть зафиксировано немонотонное [2] или скачкообразное [3] изменение физических свойств.

Л и т е р а т у р а

- [1] König U., Gros J., Chol G. Phys. St. Sol., 1969, vol. 33, N 2, p. 811—818.
- [2] Pakhotova N. L., Vinnik M. A., Kasimenko L. M., Jahn L., Koslov V. A. Phys. St. Sol. (a), 1977, Bd 42, S. 191—199.
- [3] Горбач В. Н., Мамалуй Ю. А. Всесоюзная конференция «Термодинамика и технология ферритов». Тезисы докладов, Ивано-Франковск, 1981. 24 с.
- [4] Ray P., Kulshreshtha S. K. J. Phys. Chem. Sol., 1970, vol. 31, p. 9—18.
- [5] Пахомова Н. Л., Белогуров В. Н., Былинкин В. А., Винник М. А., Касименко Л. М., Сеньков П. Е. ФТТ, 1977, т. 19, № 6, с. 1818—1824.
- [6] Nowik Y.-J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, N 2, p. 872—874.
- [7] Neel L., Brochet P. B. Acad. Sci. Compt. Rend., 1950, vol. 230, N 3, p. 280—282.
- [8] Пахомова Н. Л., Крестов Ф., Касименко Л. М. «XXIV Международная конференция стран-членов СЭВ по физике и технике низких температур». Берлин, ГДР. Тезисы докладов, 1985, с. 115—116.
- [9] Спарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
- [10] Пахомова Н. Л., Крестов Ф. Всесоюзный семинар «Магнитные фазовые переходы и критические явления». Тезисы докладов, Махачкала, 1984, с. 115—116.

Московский институт инженеров
железнодорожного транспорта
Москва

Поступило в Редакцию
21 апреля 1987 г.
В окончательной редакции
4 сентября 1987 г.