Аномалии внутреннего трения ферримагнитной шпинели Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ в различных структурных состояниях

© В.М. Аржавитин, Н.Н. Ефимова*, М.Б. Устименкова*, В.А. Финкель

Харьковский физико-технический институт, 61108 Харьков, Украина * Харьковский национальный университет, 61077 Харьков, Украина E-mail: rybka@kipt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 27 марта 2001 г.)

Приведены результаты высокотемпературных ($20 \le T \le 800^{\circ}$ С) релаксационных и магнитных исследований образцов феррита Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, находящихся в различных структурных состояниях. Обнаружены аномалии внутреннего трения, обусловленные протеканием ферримагнитного и структурного (типа упорядочения) фазовых переходов второго рода и колебаниями стенок ферримагнитных и антифазных доменов. Показано, что 1:3-упорядочение ионов Fe³⁺ и Li⁺ в октаэдрической подрешетке шпинели приводит к понижению температуры Кюри, изменению характера температурной зависимости низкополевой намагниченности и сужению температурного диапазона протекания структурного фазового перехода, а также к существенному ослаблению диссипативных процессов, связанных с колебаниями стенок ферримагнитных доменов в поле упругих напряжений.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технического центра (грант STCU N 2266).

Литиевый феррит Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, по-видимому, можно считать простейшим представителем класса обращенных ферритов-шпинелей: его кристаллическая решетка содержит только один сорт магнитоактивных ионов (Fe³⁺), а катионное распределение ионов Fe^{3+} и Li^+ между тетраэдрической (А) и октаэдрической (В) подрешетками имеет следующий вид: $Fe^{3+}[Li_{0.5}^+Fe_{1.5}^{3+}]O_4^{2-}$; этот феррит обладает наиболее высокой температурой Кюри среди всех известных шпинелей (T_c > 600°C). Магнитные свойства Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ изучены достаточно хорошо, хотя данные относительно величины Т_с и характера температурной зависимости низкополевой намагниченности противоречивы (см., например, [1-5]). Известно также, что в *В*-подрешетке Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ при температурах $T_{1:3} \leq 750^{\circ}$ С протекает процесс атомного 1:3-упорядочения, в результате которого три иона Fe^{3+} и один ион Li + закономерно располагаются вдоль кристаллографических направлений (110), т.е. в результате фазового перехода типа упорядочения пространственная группа O_{h}^{7} -*Fd*3*m* понижается до O^{7} -*P*4₁3 [4].¹

Насколько нам известно, релаксационные свойства $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ ранее не изучались. Между тем в силу ряда причин исследования литиевого феррита с различной степенью атомного упорядочения методом внутреннего трения (BT) представляют принципиальный интерес.

Во-первых, с одной стороны, результаты многочисленных релаксационных экспериментов на металлических и диэлектрических ферро-, антиферро- и ферримагнетиках показывают, что метод ВТ чувствителен к магнитным превращениям в очень широком диапазоне частот, с другой стороны, классическая теория Ландау– Халатникова [8] предсказывает появление аномалий поглощения только высоокочастотных (мегагерцевого диапазона) звуковых колебаний при релаксации параметра порядка в окрестности фазового перехода второго рода; при низких же частотах $(1-10^2 \text{ Hz})$ аномалии поглощения звука при магнитных фазовых переходах, казалось бы, наблюдаться не должны.

Во-вторых, как уже упоминалось, в этом феррите реализуется довольно своеобразный вид ионного упорядочения (1:3-упорядочение в *B*-подрешетке), и совершенно неясно, чувствителен ли метод низкочастотного BT к такого рода структурным фазовым переходам.

В-третьих, метод ВТ чувствителен к процессам эволюции доменной структуры [9], а в исследуемом многоосном ферримагнетике должны сосуществовать два вида доменов: магнитные и структурные (антифазные домены [7]); характер диссипативных процессов в подобных ситуациях, насколько нам известно, ранее не рассматривался.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение в широком температурном интервале низкочастотного ВТ образцов феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, находящихся в упорядоченном и неупорядоченном состояниях. Очевидно, следует исходить из того, что изучение только особенностей поведения ВТ $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ едва ли окажется достаточно информативным при анализе эффектов, связанных с протеканием двух видов (магнитного и структурного) фазовых переходов, а также с эволюцией и (возможно) взаимодействием двух видов доменных структур. По этой причине в программе исследований, реализованной в настоящей работе, наряду с измерениями низкочастотного ВТ при 20–800°С было предусмотрено также проведение прецизионных магнитных измерений в том же интервале температур.

¹ При таком превращении, очевидно, должно происходить и удвоение периода кристаллической решетки [6,7].

Образцы и методика экспериментов

В качестве объектов для исследования релаксационных и магнитных свойств были использованы поликристаллические образцы, полученные по стандартной керамической технологии (см., например, [2]): смесь исходных компонентов — порошков Li₂CO₃ и Fe₂O₃ марки ЧДА, соответствующая стехиометрическому составу феррита Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, подвергалась мокрому помолу и последующему предварительному отжигу при ~ 1000°C в течение 5 h. Из полученной ферритовой шихты, измельченной в процессе вторичного мокрого помола, были спрессованы образцы для релаксационных и магнитных измерений (прямоугольные параллелепипеды с характерными размерами 2 × 2 × 25 mm для измерений ВТ и $2 \times 2 \times 8 \, \text{mm}$ для магнитных измерений), которые затем спекались при ~ 1250°С в воздушной атмосфере в течение 5 h. Рентгенофазовый анализ показал практически полную однофазность синтезированных образцов.

Для получения образцов Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, находящихся в упорядоченном (т.е. с 1:3-сверхструктурой в октаэдрической подрешетке) и в неупорядоченном состояниях, были использованы различные режимы охлаждения до комнатной температуры: медленное охлаждение с печью или закалка на воздухе от температуры спекания. Выбор режимов термообработки основывался на результатах рентгеноструктурного анализа: на дифрактограммах медленно охлажденных образцов присутствовали сверхструктурные рефлексы (110), (210), (211) и др., тогда как на дифрактограммах закаленных образцов наблюдались только рефлексы, характерные для пространственной группы $O_h^7 - Fd3m$, что указывает на отсутствие 1:3-упорядочения ионов Fe³⁺ и Li⁺ в В-подрешетке. Циклическое изменение режимов термообработки позволяло получать упорядоченное и неупорядоченное состояния на одном и том же образце.

Измерения параметров ВТ — логарифмического декремента затухания Q^{-1} и резонансной частоты колебаний ν (частота колебаний связана с "эффективным" модулем упругости E как $\nu^2 \sim E$) — при температурах 20–800°С проводились по схеме прямого маятника на изгибных колебаниях в диапазоне частот 57–68 Hz при относительной деформации $\varepsilon \sim 10^{-6}$ на специально сконструированной установке [10]. Как правило, измерения проводились при нагреве образцов.

Намагниченность (политермы $\sigma_{\rm H}(T)$ и изотермы $\sigma_{\rm T}(H)$) измеряли индукционным методом, используя в качестве индикатора сигнала микровеберметр Ф-190; при этом сигнал от магнитного поля был скомпенсирован с помощью дополнительной (компенсационной) катушки. Чувствительность установки составляла $\sim 10^{-3} \, {\rm G} \cdot {\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1}$. Относительная ошибка измерений намагниченности ($\Delta \sigma$) не превышала $\sim 2\%$.

2. Результаты и их обсуждение

Спектры ВТ $Q^{-1}(T)$, полученные при нагреве образцов феррита Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, находящихся в различных структурных состояниях, представлены на рис. 1. На кривых $Q^{-1}(T)$ наблюдается ряд аномалий (пиков). Машинная обработка спектров ВТ позволяет аппроксимировать последние как совокупность четырех лоренцианов (*a*, *b*, *c* и *d*) на фоне экспоненциальных зависимостей $Q^{-1}(T)$. В качестве иллюстрации на том же рисунке показано разделение спектра $Q^{1}(T)$ для неупорядоченного образца.

Как видно из рис. 1, между спектрами ВТ неупорядоченных (закаленных) и упорядоченных (медленно охлажденных) образцов наблюдается ряд отличий. Отметим основные черты эволюции кривых $Q^{-1}(T)$ при переходе от внеупорядоченной шпинели к шпинели с 1:3-упорядочением ионов Fe⁺ и Li⁺: 1) наиболее высокотемпературный пик (d) заметно усиливается и незначительно сдвигается в область низких температур; 2) пик c заметно ослабевает, несколько сдвигаясь при этом в область низких температур; 3) пик b сужается и также сдвигается в сторону низких температур; 4) пик a размывается и становится практически неотделимым от фона BT.

На кривых $\nu(T)$ удалось надежно выделить только два слабых пика, соответствующих по температуре пикам *b* и *d* на кривых $Q^{-1}(T)$.

Результаты измерений температурных зависимостей намагниченности (политермы $\sigma_{\rm H}(T)$ в магнитном поле H = 18 Ое при 20–650°С) исследуемых образцов Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ представлены на рис. 2. Кривые $\sigma_{\rm H}(T)$, полученные в полях $3 \leq H \leq 48$ Ое, имеют сходный характер. Отметим сразу же, что зависимости $\sigma_{\rm H}(T)$ для образцов Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, по существу, аналогичны температурным зависимостям начальной восприимчивости $\chi_0(T)$, так как в довольно широком интервале магнитных



Рис. 1. Температурная зависимость логарифмического декремента затухания Q^{-1} неупорядоченного (1) и упорядоченного (2) образцов Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ при 20-800°C.



Рис. 2. Температурная зависимость относительной намагниченности неупорядоченного (1) и упорядоченного (2) образцов $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ в поле H = 18 Ое при 20-650°С.



Рис. 3. Изотермы намагниченности закаленного образца Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ вблизи T_c . На вставке — зависимость $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$ закаленного образца Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ при $T = 608^{\circ}$ C.

полей изотермы намагниченности $\sigma_{\rm T}(H)$ (рис. 3) имеют почти линейный ход и полностью обратимы (гистерезис отсутствует). Это позволяет считать температуру, при которой величина $\sigma_{\rm H}(T)$ обращается в нуль, точкой Кюри измеряемого образца. Оценка значений T_c на основании измерений $\sigma_{\rm H}(T)$ дает для неупорядоченных образцов Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ $T_c \sim 610^{\circ}$ C, для образцов с 1:3-упорядочением в *B*-подрешетке $T_c \sim 595^{\circ}$ C. Эти значения T_c близки к положению пиков *b* на кривых $Q^{-1}(T)$ (рис. 1), а также $\nu(T)$.

Уточненные значения T_c исследуемых образцов получали из измерений изотерм намагниченности $\sigma_{\rm T}(H)$ в окрестности этих температур (рис. 3).

Как известно, в соответствии с теорией фазовых переходов второго рода Ландау вблизи точки Кюри уравнение состояния ферро(ферри)магнетика имеет вид [8]

$$\alpha\sigma + \beta\sigma^3 = H,\tag{1}$$

где $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ — термодинамические коэффициенты.

Уравнение (1) линеаризуется в координатах Белова– Арротта ($\frac{H}{\sigma} - \sigma^2$). В этих координатах на вставке к рис. 3 представлены данные, полученные для неупорядоченного образца. Как видно, при $T_c = 608 \pm 2^{\circ}$ С прямая $\frac{H}{\sigma}(\sigma^2)$ проходит через нуль. Значение температуры Кюри образца феррита с 1:3-упорядочением, определенное по методу Белова–Арротта, составляет 595 ± 2°С.

Таким образом, совокупность результатов релаксационных и магнитных измерений позволяет однозначно решить вопрос о природе наблюдаемых аномалий b на температурных зависимостях параметров ВТ феррита Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄.

Вместе с тем, как уже отмечалось, появление особенностей в температурных зависимостях низкочастотного ВТ при магнитных фазовых переходах второго рода, казалось бы, противоречит представлениям теории Ландау-Халатникова [8]. Надо полагать, что наблюдаемые аномалии в зависимостях $Q^{1}(T)$ вблизи T_{c} обусловлены не непосредственно релаксацией параметра порядка в окрестности точки фазового перехода, а сопутствующим эффектом появления вблизи Т_с значительных магнитострикционных деформаций кристаллической решетки вторых производных от термодинамического потенциала. Так, аномалии ВТ вблизи Т_с в случае редкоземельного ферромагнетика гадолиния [11], у которого подобные деформации достигают 10⁻³[12,13], обнаруживали даже на частоте 1 Hz.

Не вызывает сомнений и природа наиболее высокотемпературного релаксационного эффекта (пик d на зависимостях $Q^{-3}(T)$ и $\nu(T)$), связанного с фазовым переходом при атомном упорядочении ионов Fe³⁺ и Li⁺ в октаэдрической подрешетке Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄. В работе получены веские доказательства того, что превращение в $T_{1:3}$ является фазовым переходом второго рода: вблизи $T_{1:3}$ появляются характерные особенности поведения Q^{-1} и ν типа λ -аномалий Ландау (см. рис. 1), а на кривых $Q^{-1}(T)$ отсутствует гистерезис температуры фазового перехода при нагреве и охлаждении образцов (рис. 4).



Рис. 4. Температурная зависимость логарифмического декремента затухания Q^{-1} образца Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ при охлаждении и нагреве в интервале 600-800°C.

Особенностям ВТ, обусловленным протеканием магнитного и структурного фазовых переходов в T_c и $T_{1:3}$, со стороны низких температур предшествует появление аномалий на кривых $Q^{-1}(T)$ (пики *a* и *c* на рис. 1). Можно предположить, что наблюдаемые релаксационные эффекты объясняются поглощением низкочастотного звука в результате резонансных колебаний стенок магнитных и структурных доменов в поле упругих напряжений. Очевидно, что появление пика c BT при $T < T_{1:3}$ может быть связано с диссипативными процессами на границах антифазных доменов, возникающих диффузионным путем в процессе структурного фазового перехода типа упорядочения [6,14]. В пользу подобного предположения свидетельствует то обстоятельство, что для упорядоченных образцов пик *c* на кривых $Q^{-1}(T)$ острее, но существенно меньше по интенсивности, чем в случае неупорядоченных образцов, для которых 1:3-сверхструктура формируется в процессе нагрева (рис. 1, 4).

Отметим, что аномалии ВТ в звуковом диапазоне частот, обусловленные колебаниями стенок ферримагнитных доменов, наблюдались и ранее для других ферритовшпинелей (см., например, [8,15]). Кроме того, традиционно обсуждаемый при изучении ВТ в магнетиках механизм, связанный с магнитоупругим гистерезисом (см., например, [16]) в данном случае "не работает": из результатов измерений намагниченности Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ при $T \leq T_c$ следует, что как для упорядоченного, так и для неупорядоченного образца кривые $\sigma_{\rm T}(H)$ обратимы (рис. 3). Это неудивительно, так как энергия кристаллографической магнитной анизотропии литиевого феррита сравнительно мала, поскольку она обусловлена спин-орбитальным взаимодействием ионов Fe³⁺ в S-состоянии, появляющимся лишь в высоких порядках теории возмущений [17]. Попутно отметим, что эффект наличия или отсутствия 1:3-упорядочения должен влиять на энергию одноионной анизотропии. Это хорошо подтверждается результатами настоящей работы и следует из отличия хода кривых $\sigma_{\rm H}(T) \sim \chi_0(T)$: в упорядоченном состоянии при $T \rightarrow T_c$ наблюдается эффект Гопкинсона — появление асимметричного максимума на кривой $\sigma_{\rm H}(T)$ (кривая 2 на рис. 2). Как известно [17], появление максимума на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости

$$\chi(T) = \frac{\sigma_s^2(T)}{K(T)} \tag{2}$$

обусловлено тем, что спонтанная намагниченность σ_s убывает при $T \to T_c$ медленнее, чем константа анизотропии K. Ход же кривой $\sigma_{\rm H}(T)$ для неупорядоченного образца (кривая I на рис. 2) типичен для магнитомягких материалов с преобладающей анизотропией формы [18].

Таким образом, очевидно, что наблюдаемая аномалия обусловлена чисто релаксационными потерями, связанными с обратимыми колебаниями доменных границ.

Как видно из рис. 1, пик a ВТ при $\sim 310^{\circ}$ С, обусловленный затуханием низкочастотного звука на границах

ферримагнитных доменов в Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄, явно выраженный в случае неупорядоченного образца, практически отсутствует для образца с 1:3-упорядочением ионов Fe³⁺ и Li+. Появление такого эффекта, по нашему мнению, можно объяснить осущественными отличиями в микроструктуре упорядоченного и неупорядоченного образцов исследуемого феррита. Действительно, в упорядоченном образце зерна поликристаллического агрегата при $T \leq T_{1:3}$ разбиты на большое число антифазных доменов, границы между которыми образуются в результате сдвига соседних доменов на половину периода решетки. Эти границы и служат достаточно эффективными стопорами для движения стенок ферримагнитных доменов. В неупорядоченном образце, в котором формирование 1:3-сверхструктуры подавляется путем быстрой закалки, подобный механизм пиннинга доменных границ отсутствует и стопорами для движения доменов могут служить лишь границы зерен. Естественно, что в последнем случае диссипативные процессы, связанные с колебаниями доменных стенок, усиливаются.

Обнаруженный при магнитных и релаксационных измерениях эффект сдвига T_c в сторону высоких температур при наличии разупорядочения в *B*-подрешетке феррита Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ вполне закономерен. Известно, что в рамках обменной модели ферро(ферри)магнетизма зависимость температуры Кюри от степени ближнего порядка α для наиболее важного случая, когда существен только обменный интеграл для пар атомовносителей магнитного момента ("магнитных атомов"), имеет вид [19]

$$T_{c}(\alpha) = \frac{W}{k} \left[\ln \frac{(N-1)(c_{F} + \alpha c_{D}) + 1}{(N-1)(c_{F} + \alpha c_{D}) - 1} \right]^{-1}, \quad (3)$$

где W — энергия обменного взаимодействия между двумя магнитными атомами, k — постоянная Больцмана, N — координационное число,² c_F — концентрация магнитных атомов, c_D — концентрация немагнитных атомов.

Хотя непосредственно воспользоваться уравнением (3) при рассмотрении достаточно сложной картины обменного взаимодействия в двухподрешеточном феррите не представляется возможным, качественно из этого уравнения следует, что повышение степени атомного порядка α , т.е. в данном случае уменьшение числа соседних магнитных ионов Fe³⁺, должно приводить к понижению T_c , а понижение α — к повышению T_c , что и наблюдается в магнитных и релаксационных экспериментах.

Таким образом, на основании результатов температурных измерений параметров ВТ в нулевом магнитном поле — логарифмического декремента затухания Q^{-1} и резонансной частоты колебаний ν , а также политерм и изотерм намагниченности упорядоченных и неупорядоченных образцов литиевого феррита можно сделать ряд выводов, относящихся в целом к проблеме связи

² Очевидно, что существенны только значения α и N для первой координационной сферы (α_1 и N_1).

релаксационных свойств со структурой и магнетизмом ферритов.

1) При температурах Кюри (T_c) и структурного фазового перехода типа 1:3-упорядочения в октаэдрической подрешетке $(T_{1:3})$ имеют место аномалии низкочастотного ВТ, которые наблюдаются для образцов, исходно отличающихся по степени атомного упорядочения.

2) Температура структурного фазового перехода в $T_{1:3}$ практически не зависит от направления изменения температуры и степени атомного упорядочения.

 Понижение степени структурного упорядочения в одной из подрешеток феррита приводит к повышению T_c и изменению энергии одноионной кристаллографической магнитной анизотропии.

4) Ниже *T*_{1:3} обнаружены особенности ВТ, связанные с колебаниями стенок структурных (антифазных) доменов в поле упругих напряжений.

5) При $T < T_c$ в случае неупорядоченных образцов наблюдается появление релаксационного пика ВТ, обусловленного колебаниями стенок ферримагнитных доменов в поле упругих напряжений; наличие антифазных доменов в случае упорядоченных образцов приводит к подавлению пика.

Результаты настоящей работы носят в известной степени качественный характер: хотя изучались ВТ и магнитные свойства образцов конкретного ферримагнетика — феррита лития $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ с исходной различной степенью атомного упорядочения, состояние объектов исследования могло существенно изменяться уже в процессе релаксационных или магнитных измерений. Об этом свидетельствует в первую очередь появление слабых сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах закаленных образцов после высокотемпературных измерений.

Список литературы

- [1] E.W. Gorter, J.A. Schulkes. Phys. Rev. 90, 487 (1953).
- [2] Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй. УФЖ 20, 7, 1199 (1975).
- [3] Ш.Ш. Башкиров, Р.А. Исхаков, А.Б. Либерман, В.И. Синявский, Ю.А. Мамалуй, Н.Н. Ефимова. УФЖ 21, 4, 543 (1976); ФТТ 18, 9, 2565 (1976).
- [4] Д.И. Волков, В.И. Чечерников. Научные доклады высшей школы. Физ.-мат. науки 2, 210 (1958).
- [5] P.B. Braun. Nature **170**, 1123 (1952).
- [6] Е.М. Лифшиц. ЖЭТФ 11, 255 (1941).
- [7] А.К. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974). 332 с.
- [8] Л.Д. Дандау, И.М. Халатников. ДАН СССР 96, 469 (1954).
- [9] К.П. Белов. Магнитострикционные явления и их технические приложения. Наука, М. (1987). 160 с.; Магнитные превращения. Наука, М. (1959). 260 с.
- [10] В.М. Аржавитин, В.Н. Головин, Г.Ф. Тихинский, В.А. Финкель, Б.И. Шаповал. СФХТ 2, 153 (1989).
- [11] C.K. Burdett. Phil. Mag. 18, 745 (1968).
- [12] И.К. Камилов, Х.К. Алиев. УФН 140, 4, 639 (1983).
- [13] В.А. Финкель. Структура редкоземельных металлов. Металлургия, М. (1978). 128 с.

- [14] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Атомиздат, М. (1978). 352 с.
- [15] Г.И. Катаев, А.Ф. Попков, В.Г. Шавров. ЖЭТФ 88, 1427 (1985).
- [16] Г. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, М. (1962). 584 с.
- [17] M.I. Darby, D.E. Isaak. IEEE Trans. Magn. Mag-10, 259 (1974).
- [18] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [19] H. Sato, A. Arrott, R. Kikuchi. J. Phys. Chem. Sol. 10, 19 (1959).