

МАГНЕТИЗМ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© Ю.Г. Чукалкин, В.Р. Штирц

Институт физики металлов Уральского отделения

Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 июля 1995 г.)

Магнитными и нейтронографическими методами при гелиевых температурах исследовались разупорядоченные нейтронным облучением ферриты системы $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0-1.0$). Установлено, что образцы всех составов являются коллинеарными ферримагнетиками. Определены средние подрешеточные намагниченности, магнитные моменты тетраэдрически координированных ионов Ni^{2+} и их вклад в эффективную магнитную анизотропию.

Магнитное состояние и соответственно магнитные свойства оксидов со структурой шпинели в значительной мере определяются распределением катионов по подрешеткам кристаллической структуры. Так, например, в медленно охлажденных никель-цинковых ферритах ионы Ni^{2+} локализованы в октаэдрических В-позициях, а ионы Zn^{2+} — в тетраэдрических А-позициях в соответствии с их энергиями предпочтения [1]. При таком распределении катионов никелевый феррит является коллинеарным ферримагнетиком, а цинковый феррит антиферромагнетиком; при промежуточных концентрациях цинка один тип дальнего магнитного порядка постепенно сменяется другим [1].

Такой традиционный метод разупорядочения, как закалка от высоких температур, в случае Ni-Zn-ферритов приводит к перераспределению по неэквивалентным позициям лишь 0.5–1.5% катионов в зависимости от состава [2,3]. Более эффективным способом перераспределения катионов (практически независимым от их энергии предпочтения) является облучение быстрыми нейтронами, приводящее к полностью статистическому распределению катионов по подрешеткам [4]. Появление катионов в позициях, несвойственных для них в термодинамически равновесном состоянии, приводит к интересным эффектам. При перемещении ионов никеля в тетраэдрические позиции никелевого феррита размораживается орбитальный момент Ni^{2+} и ионы никеля начинают вносить большой вклад в магнитокристаллическую анизотропию [5,6]. Появление ионов Fe^{3+} в тетраэдрических позициях цинкового феррита вызывает ферри-антиферромагнитное превращение [7,8]. Вместе с тем систематических исследований разупорядоченных никель-цинковых ферритов, насколько нам известно, ранее не проводилось.

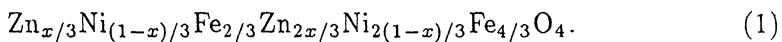
1. Образцы и методики

Исходные поликристаллические образцы ферритов системы $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, 0.75, 0.9, 1.0$) синтезировали по обычной керамической технологии. Окончательное спекание ферритов проводили на воздухе при 1470 К с последующим медленным охлаждением. Исследования исходных образцов показали, что их структурные и магнитные параметры близки к приводимым обычно в литературе [9]. Разупорядочение образцов достигали путем облучения во внутренней полости тепловыделяющей сборки ядерного реактора при температуре не выше 350 К. Флюенс быстрых нейтронов с энергией >1 MeV составил $\sim 2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^{-2}$. После облучения таким флюенсом, согласно предыдущим исследованиям [4], все ферриты со структурой шпинели должны быть полностью разупорядочены. Аттестацию структурного состояния образцов проводили рентгеновскими и нейтронографическими методами. Рентгеновские исследования проводили при комнатной температуре с помощью рентгеновского аппарата ДРОН-УМ1, используя CuK_{α} -излучение. Нейтронографические исследования выполняли при 4.2 К на мультidetекторном дифрактометре с длиной волны $\lambda = 0.181 \text{ nm}$. Последующий расчет параметров атомной и магнитной структур на основе нейтронографических данных проводили по методике, описанной ранее [10], используя значения амплитуд рассеяния нейтронов и магнитных форм-факторов ионов из [11–13]. Намагниченность образцов измеряли на магнетометре с вибрирующим образцом при температуре 5 К и магнитных полях до $1.6 \cdot 10^6 \text{ A/m}$.

2. Результаты и их обсуждение

1) Структурное состояние. Дифракционные исследования облученных ферритов показали, что образцы всех составов обладают структурой шпинели и не содержат примесей посторонних фаз. Воздействие облучения быстрыми нейтронами сводиться в основном к разупорядочению, понимаемому здесь как перераспределение катионов по 16d- и 8a-позициям пространственной группы $O_h^7 - Fd3m$. Относительно небольшое количество собственно радиационных дефектов (вакансии, внедрения, их скопления и т. д.), образующихся при облучении оксидов со структурой шпинели [4], практически не сказывается на дифракционных картинах.

Согласно нашим нейтронографическим данным, распределение катионов во всех облученных образцах в пределах экспериментальной точности близко к статистическому, а именно



По нашим оценкам, погрешность определения коэффициента заполнения позиции для иона цинка составляла ~ 0.015 , а для иона никеля ~ 0.06 .

В таблице приведены параметры решетки a и позиционные параметры кислорода u (так называемый кислородный параметр) для разупорядоченных ферритов.

Параметр решетки и кислородный параметр

x	a , nm (± 0.0001)	u (± 0.0007)
0	0.8367	0.3810
0.15	0.8375	0.3830
0.30	0.8385	0.3829
0.45	0.8396	0.3828
0.60	0.8404	0.3827
0.75	0.8414	0.3832
0.90	0.8425	0.3833
1.0	0.8431	0.3820

Используя приведенные данные, не представляет труда рассчитать все межионные расстояния и углы химических связей для разупорядоченных ферритов.

2) Магнетизм разупорядоченных ферритов. На рис. 1 приведены кривые намагничивания исследуемых образцов при 5 К. Видно, что наиболее легко намагничиваются образцы с высоким содержанием цинка ($x = 1.0, 0.9$), которые в упорядоченном состоянии не обладали спонтанным моментом. Для образцов с низким содержанием цинка (высоким содержанием никеля) характерна магнитная ненасыщаемость в используемых магнитных полях. Известно [4],

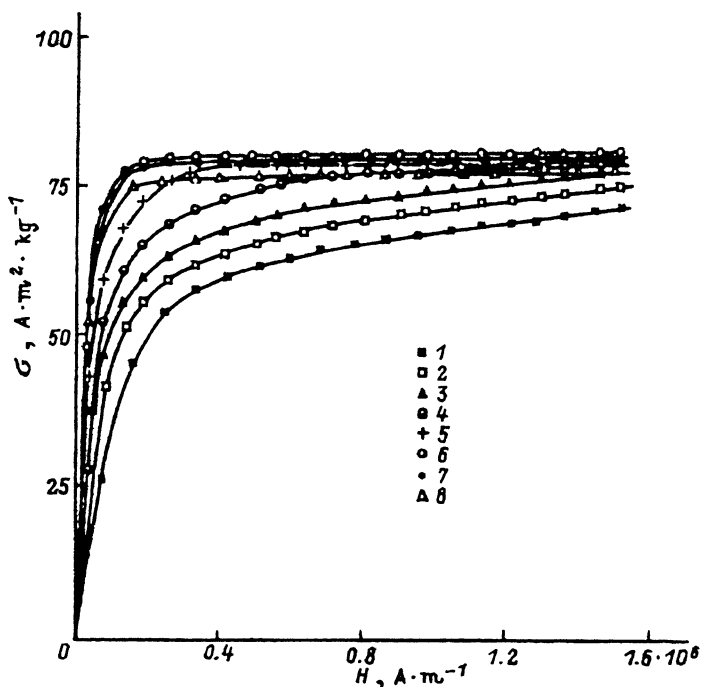


Рис. 1. Изотермы намагничивания при 5 К разупорядоченных образцов.
 x : 1 — 0, 2 — 0.15, 3 — 0.30, 4 — 0.45, 5 — 0.60, 6 — 0.75, 7 — 0.90, 8 — 1.0.

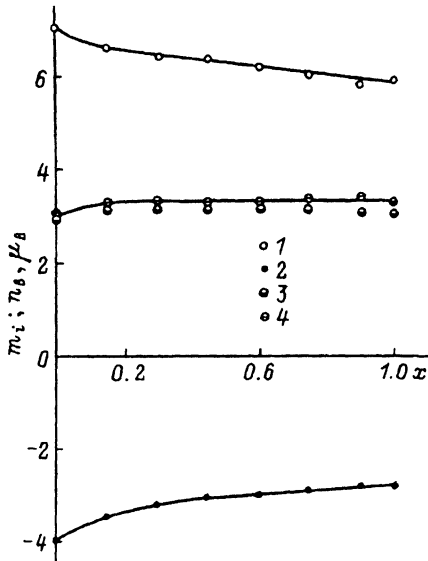


Рис. 2. Концентрационные зависимости при 4.2 К подрешеточных намагниченностей и молекулярных магнитных моментов.
 1 — $2m_B$, 2 — m_A , 3 — n_B^N , 4 — n_B^M .

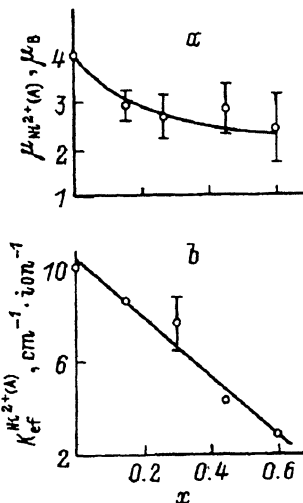


Рис. 3. Концентрационные зависимости магнитного момента (а) и вклад в эффективную магнитную анизотропию (б) для тетраэдрически координированных ионов Ni^{2+} при 4.2 К

что причиной ненасыщаемости в таких образцах является значительная магнитная анизотропия, обусловленная появлением ионов Ni^{2+} в тетраэдрических узлах. Поэтому для образцов с $x = 0-0.60$ намагниченность насыщения определяли путем экстраполяции линейной части зависимости $\sigma(1/H^2)$ к $1/H^2 \rightarrow 0$. На рис. 2 приведена концентрационная зависимость молекулярного магнитного момента n_B [4], рассчитанного из данных магнитных измерений. Видно, что для разупорядоченных образцов n_B практически не зависит от концентрации цинка. В отличие от магнитных измерений метод дифракции нейтронов позволяет определить непосредственно средние намагниченности подрешеток в отсутствие внешнего магнитного поля. Концентрационные зависимости подрешеточных намагниченностей, рассчитанные из нейтронографических данных, также приведены на рис. 2. Здесь использованы следующие обозначения: m_A и m_B — намагниченности тетраэдрической и октаэдрической подрешеток соответственно, $n_B^N = 2m_B - m_A$ — молекулярный магнитный момент, рассчитанный из нейтронографических данных, n_B^M — молекулярный момент по данным магнитных измерений. Средние подрешеточные намагниченности, определенные нейтронографически, заметно уменьшаются по мере роста концентрации цинка.

Из рис. 2 следует, что все исследованные образцы являются ферри-магнетиками. Каких-либо отклонений от коллинеарного неелевского упорядочения не обнаружено. Физически это понятно и на основе анализа распределения катионов (1). В разупорядоченных образцах 2/3 тетра- и октапозиций занято ионами Fe^{3+} вне зависимости от состава

ва. Значительное число межподрешеточных обменов и сильнейший отрицательный межподрешеточный обмен $\text{Fe}^{3+}(A)-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}(B)$ ($|J_{AB}| = 20-25 \text{ K}$ [1]), преобладающий над другими типами обмена, и приводит к коллинеарному ферромагнитному упорядочению в разупорядоченных образцах.

Наиболее интересные, на наш взгляд, эффекты связаны с появлением ионов Ni^{2+} в тетраэдрических узлах при разупорядочении. Основное состояние иона никеля в октаэдрическом анионном окружении — орбитальный синглет (электронная конфигурация $t_{2g}^6 e_g^2$). Орбитальный момент заморожен почти полностью ($g = 2.0-2.26$ [1]), и вследствие малой величины спина ион Ni^{2+} не вносит заметного вклада в магнитокристаллическую анизотропию. Перемещаясь в тетраэдрические узлы, ион Ni^{2+} в результате изменения знака константы кристаллического поля ($c > 0$ для октаузлов и $c < 0$ для тетраузлов [1]) изменяет электронную конфигурацию до $e_g^4 t_{2g}^2$ (орбитальный триплет). Вырождение t_{2g} -орбиталей должно приводить к частичному размораживанию орбитального момента и появлению заметного вклада в магнитокристаллическую анизотропию. Действительно, как следует из экспериментов [5,14], $m_{\text{Ni}^{2+}(A)} = (4.0-4.5)\mu_B$ для различных ферритов со структурой шпинели. Используя измеренное значение $m_A = 4.0\mu_B$ для никелевого феррита (рис. 2) и полагая, что магнитные моменты на ионах железа в тетраподрешетке не изменяются при разупорядочении (по нашим нейтронографическим данным $m_{\text{Fe}^{3+}(A)} = 4.0(1)\mu_B$ в упорядоченном состоянии), нетрудно рассчитать, что $m_{\text{Ni}^{2+}(A)} = 4.0\mu_B$. Результаты аналогичных расчетов для других составов приведены на рис. 3,а. Видно, что магнитный момент тетраэдрически координированного иона никеля сильно зависит от концентрации цинка, уменьшаясь от $4.0\mu_B$ для $x = 0$ до $2.5\mu_B$ для $x = 0.60$.

Согласно данным [15], ион $\text{Ni}^{2+}(A)$ в случае никелевого феррита вносит положительный вклад в константу магнитокристаллической анизотропии K_1 , равный $\sim +21 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}$ при 0 К. Однако авторы [15], оценивая концентрацию ионов $\text{Ni}^{2+}(A)$ в закаленном NiFe_2O_4 по изменению намагниченности, полагали, что магнитный момент Ni^{2+} не зависит от координации. Учет частичного размораживания орбитального момента при изменении координации приводит к значению $\sim +10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}$ для никелевого феррита [5]. Ранее в [6] была разработана методика извлечения эффективной константы анизотропии из кривых намагничивания поликристаллических образцов в области приближения к насыщению. Эффективная константа анизотропии в случае отсутствия значительных внутренних напряжений и $K_1 \gg K_2$ может быть близка к K_1 , измеренной на монокристаллических образцах. На рис. 3,б приведена концентрационная зависимость вклада иона $\text{Ni}^{2+}(A)$ в константу эффективной анизотропии, рассчитанного по методике [6] из кривых намагничивания образцов при 5 К (рис. 1). Видно, что константа эффективной анизотропии $\text{Ni}^{2+}(A)$ для $x = 0$ близка к приведенной в [5] для никелевого феррита и сильно уменьшается по мере роста концентрации цинка.

В разное время было предпринято несколько попыток теоретически рассчитать вклад ионов $Ni^{2+}(A)$ в магнитокристаллическую анизотропию. Расчеты автора [16] в предположении локальных статических тетрагональных искажений анионного окружения $Ni^{2+}(A)$ дают величину порядка $-100 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}$, что не согласуется с экспериментом ни по знаку вклада, ни по его величине. Объяснение положительного вклада $Ni^{2+}(A)$ в K_1 было дано в [15] в предположении существования больших электростатических полей тригональной симметрии. Расчеты [15] хорошо описывают экспериментальные данные, однако происхождение сильных полей только тригональной симметрии в A -позициях обращенной шпинели неизвестно. Новаком [17] были рассмотрены возможные источники анизотропии ионов $Ni^{2+}(A)$ и было показано, что вследствие большой величины константы спин-орбитального взаимодействия и относительно малого расщепления уровней $Ni^{2+}(A)$ тетраэдрическим кристаллическим полем, $L-S$ -взаимодействие во втором порядке приближения вносит существенный вклад в анизотропию. При этом взаимодействии основного орбитального уровня с кристаллической решеткой осуществляется посредством динамического эффекта Яна-Теллера, что существенно модифицирует все источники анизотропии и объясняет положительный вклад ионов $Ni^{2+}(A)$ в магнитокристаллическую анизотропию [17].

Влияние случайных полей на магнитную анизотропию ферритов-шпинелей, содержащих ионы, основное состояние которых орбитально вырождено (в том числе и ионов $Ni^{2+}(A)$), было подробно рассмотрено в [18]. В оксидах с неупорядоченным распределением катионов по подрешеткам возникают сильные случайные поля, которые имеют кулоновскую, деформационную и обменную природу. Такие поля, снимая орбитальное вырождение, приводят к уменьшению суммарной анизотропии оксидов.

В свете данных этой работы, по-видимому, могут быть объяснены и полученные нами сильные концентрационные зависимости магнитного момента иона $Ni^{2+}(A)$ и его вклада в анизотропию (рис. 3). Действительно, замещение ионов никеля более крупными диамагнитными ионами Zn^{2+} ($r_{Ni^{2+}} = 0.077 \text{ nm}$, $r_{Zn^{2+}} = 0.082 \text{ nm}$ для октаэдрической координации [1]) должно приводить к усилению деформационных и обменных случайных полей в разупорядоченном состоянии. В результате, согласно [18], по мере роста концентрации цинка должно происходить частичное «замораживание» орбитального момента $Ni^{2+}(A)$ и его вклада в анизотропию, что и наблюдается на эксперименте.

Авторы благодарят Б.Н. Гошицкого за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 95-02-03539-а.

Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. М. (1976). Т. 1. 353 с.
- [2] Robertson J.M., Pointon A.J. Solid State Commun. 4, 257 (1966).
- [3] Нечай Е.Ф. Автореф. канд. дис. Минск (1969). 19 с.

- [4] Гошицкий Б.Н., Мень А.Н., Сеницкий И.А., Чукалкин Ю.Г. Структура и магнитные свойства окисных магнетков, облученных быстрыми нейтронами М. (1986). 176 с.
- [5] Петров В.В., Чукалкин Ю.Г., Гошицкий Б.Н. ФТТ **22**, *2*, 581 (1980).
- [6] Петров В.В., Чукалкин Ю.Г., Гошицкий Б.Н. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **18**, *1*, 120 (1982).
- [7] Vologin V.G., Parkhomenko V.D., Dubinin S.F. et al. Phys. Stat. Sol. (a) **33**, *2*, K83 (1976).
- [8] Чукалкин Ю.Г., Штирц В.Р., Гошицкий Б.Н. ФТТ **30**, *11*, 3201 (1988).
- [9] Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Group. Springer-Verlag (1970). V. 4. Pt B. 666 p.
- [10] Чукалкин Ю.Г., Штирц В.Р. ФТТ **32**, *11*, 3306 (1990)
- [11] Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Структурная нейтронография. М (1979). С. 343.
- [12] Paranjpe S.K., Begum R.J. Proc. of Conf. on Neutron Scattering / Ed. R.M Moon Cattinbure. Tennessee. USA (1976). V. 2. P. 643-649.
- [13] Watson R.E., Freeman A.J. Phys. Rev. **120**, 1125 (1960).
- [14] Niziol S. Phys. Stat. Sol. (a) **17**, *2*, 555 (1973).
- [15] Pointon A.J., Robertson J.M., Wetton G.A. J. de Phys. **32**, *2-3*, Suppl, C1-850 (1971).
- [16] Baltzer P.K. J. Phys. Soc. Jap. **17**, Suppl. B-1, 192 (1961).
- [17] Novak P. Czech. J. Phys. **B22**, *11*, 1134 (1972).
- [18] Иванов М.А., Митрофанов В.Я., Фишман А.Я. ФТТ **24**, *4*, 1047 (1982).