

О.В. Копаєв

Магнітне впорядкування в структурі нікелевих феритів

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаніка,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail: iskander.vened@rambler.ru*

Проведено аналіз факторів, які впливають на величину ефективного магнітного поля на ядрах заліза у фериті. Розроблено статистичну модель ефективного поля в октаедричній підґратці. З'явилася можливість коректувати розподіл катіонів при розрахунках і оцінювати ступінь магнітного порядку в структурі ферита.

Стаття поступила до редакції 07.07.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Вступ

Магнітна структура феритів може бути детально досліджена методом месбауерівської спектроскопії. Високою чутливістю до змін магнітного стану атомів володіє параметр H_{eff} – ефективне магнітне поле на ядрі атома заліза Fe^{57} . Поглибилося наше уявлення про природу ефективного поля. Проведені наукові розробки дозволили по його величині одержувати корисну інформацію про властивості магнітних речовин.

Однак дотепер параметр H_{eff} використовували в основному якісним чином для оцінки особливості магнітної структури феритів. Так, при аналізі нікель-цинкових феритів [1,2] дослідники прийшли до висновку, що ефективне поле зменшується зі збільшенням кількості діаманітних атомів цинку в складі фериту. Причому, сильніше всего знижується, як показав комп'ютерний аналіз, поле на ядрах заліза, розташованого в підґратці з октаедричною (В) координацією атомів кисню. На думку вчених зниження H_{eff} – ефективного поля на ядрах Fe^{57} , розташованих в октаедричній позиції ($^{\text{B}}\text{Fe}$), викликано появою в сусідніх тетраедричних (А) позиціях немагнітних іонів цинку. Пізніше при дослідженні нікель-алюмінієвих феритів було знайдено, що інший діаманітний атом алюміній, якій розташовується не тільки в тетраедричній підґратці, як цинк, але і в октаедричній, як передбачалося [3], також приводить до зниження ефективного поля в октапідґратці. Аналогічна ситуація склалася при месбауерівських дослідженнях інших магнітних матеріалів. Для того, щоб мати уявлення про ступінь впливу на магнітну структуру феритів концентрації діаманітних іонів і порядку в їхньому розміщенні, необхідно знати кількісні параметри існуючих при цьому закономірностей.

Дана робота присвячена розв'язанню даної проблеми.

І. Теорія

Відповідно до сучасних уявлень, ефективне поле у феритах виникає в основному унаслідок фермі-контактної взаємодії поляризованих s-електронів з ядром. У порівнянні з ним величини інших компонентів ефективного поля на ядрі виявляються другого і третього порядку малості. Серед s-електронів варто враховувати і зовнішні 4s-електрони і s-електрони іонного кістяка. Не піддається сумніву той факт, що у феритах на ступінь поляризації s-електронів сильний вплив справляють орбіталі катіонів, розташованих біля атомів (катіонів), на яких виявляється ефект Мессбауера – «месбауерівських» атомів. Неоднозначність у тлумаченні механізму формування ефективного поля викликана тим, що, поляризація s-електронів має різну природу. Так, 4s-електрони месбауерівського атома (заліза) вступають у ковалентний зв'язок з 2p-орбіталями кисню, що у свою чергу є сполучною ланкою месбауерівського атома з іншими атомами металів. Але на s-електрони внутрішніх оболонок впливає некомпенсований спин 3d-електронів самого месбауерівського атома, що знаходиться під впливом обмінної магнітної взаємодії з боку навколишніх магнітних 3d-атомів. Узагальнюючи досвід, отриманий при вивченні магнітної структури феритів [4-6], можна представити ситуацію в такий спосіб.

Величину ефективного поля на ядрі заліза, можна зобразити у вигляді двох складових: першої – постійного поля H_s , обумовленого спіновою щільністю s-електронів вільного іона Fe^{3+} (с 5-ю некомпенсованими спинами 3d-електронів) в області

розташування ядра, і другий – поля, обумовленого оточенням цього іона і тому підданого змінам. В останнє, у свою чергу, входить "поле надпереносу" з ковалентними поправками, і, по-друге, поле, викликане обмінною взаємодією між аналогічними магнітними 3d-атомами з некомпенсованими спінами (H_a). На відміну від H_s останні два поля сильно залежать від сусіднього оточення, однак по-різному.

Поле надпереносу H_{oo} обумовлене появою додаткового 3d-стану за рахунок перекривання орбіталями ("o.o." = orbital overlap) лігандів месбауерівського і сусідніх 3d-атомів. За рахунок сильного внеску ефекту ковалентності поле H_{oo} залежить від температури дуже слабо - тільки за рахунок теплового розширення кристалічних ґраток, коли зв'язки послаблюються і поле зменшується. Ковалентний внесок залежить від геометрії хімічних зв'язків і електронної конфігурації атомів. Розглядаючи спрощену модель кристала автори [5] дали оцінку ковалентного внеску в ефективне поле нікелевого фериту. Він має порядок 10 кЕ на один атом діаманетика в складі фериту і дійсно слабо залежить від температури з причин, зазначених вище. Виділити ковалентну складову можна при низьких температурах – на підході до абсолютного нуля.

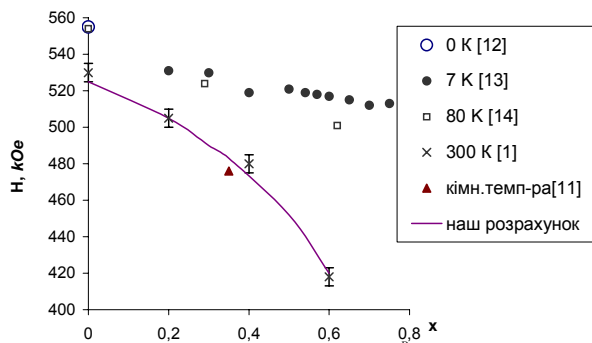


Рис. 1. Залежність ефективного поля ${}^B\text{Fe}$ феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від температури за даними різних авторів.

На рис. 1 представлені узяті з літературних джерел значення ефективного поля ${}^B H$ нікель-цинкових феритів у залежності від концентрації цинку. Відомо, що в області низьких температур магнітний момент феритів мало залежить від температури. Тому обмінна складова поля H_{eff} повинна незначно мінятися як від абсолютної температури, так і від концентрації цинку. Проте ефективне поле знижується. Очевидно, це зниження обумовлене послабленням сили хімічного зв'язку (вона залежить і від температури). У світлі вищевикладеного при низьких температурах переважає поле надпереносу H_{oo} . При більш високій – кімнатній температурі залежність ${}^B H$ від змісту цинку приймає зовсім інший характер (рис. 1). У цьому випадку ${}^B H$ визначається в основному температурою, оскільки чим більше концентрація цинку, тим ближче кімнатна температура до температури Кельвіна. Така залежність обумовлена, головним чином, обмінною взаємодією, що слабшає з

температурою за рахунок спінових флуктуацій, але зростає зі збільшенням числа магнітних зв'язків з навколишніми катіонами по механізму непрямой обмінної взаємодії.

Пряме обчислення цих полів неможливо внаслідок квантової природи обмінної взаємодії і полів переносу, коли виконується умова неозначеності Гейзенберга. Тому при розрахунках користаються статистичними методами. Ми скористалися уявленням про залежність ефективного поля від кількості магнітних іонів в оточенні месбауерівського атома Fe^{57} [7].

Для інтерпретації спектрів упорядкованих сплавів широко застосовується модель, у якій передбачається, що атоми рівноймовірно розподілені по вузлах кристалічних ґраток. Залежність ефективного магнітного поля від одного типу оточення з немагнітним домішком в його складі в такому упорядкованому зразку можна зобразити у вигляді [8]:

$$H(n_D) = H_0 \left(1 - \frac{n_D}{8} \right)^k, \quad (1)$$

де n_D – число атомів домішка (D) у першій координаційній сфері; H_0 – ефективне магнітне поле для ядра, оточеного тільки атомами матриці; k – феноменологічний параметр. Тут, очевидно, розглянута об'ємноцентрована кристалічна ґратка з координаційним числом 8.

У випадку упорядкованих феритів, що складаються з двох підґраток, імовірність оточення месбауерівського атома сусідніми атомами описується біноміальним розподілом по числах атомів матриці і частки діаманетичних іонів, що знаходяться в ній. Кожне оточення створює свій спектр – свою шістьку ліній (секстет) у випадку ядра Fe^{57} , інтенсивність ліній якого пропорційна імовірності даного оточення [4].

Для того, щоб обчислити частку немагнітних атомів, була використана формула біноміального розподілу. Для цього було необхідно упевнитися, що вона може бути застосована для розглянутої системи. Як відомо, магнітна взаємодія між двома атомами можна кількісно оцінити по величині обмінного інтеграла Гейзенберга. Проведені експериментальні [9] і обчислювальні [10] роботи на прикладі фериту нікелю показали, що взаємодія між найближчими ${}^A\text{Fe}^{3+}$ -атомами з першого координаційного оточення В-атома значно слабкіше, ніж між атомами в А- і В-підґратках. У такий спосіб можна розглядати тільки першу координаційну сферу, тобто біноміальний розподіл може бути використано. Відповідно до нього, у нікель-цинковому фериті сполуки $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, у якій всі x катіонів немагнітного цинку розміщені в А- підґратці, імовірність того, що (6- n) найближчих катіонів будуть магнітні, або імовірність n - кратного немагнітного оточення дорівнює:

$$P(n, x) = \binom{6}{n} (1-x)^{6-n} x^n. \quad (2)$$

Частка даного оточення серед всіх інших,

очевидно, дорівнює:

$$\frac{6-n}{6} P(n, x). \quad (3)$$

Однак необхідно враховувати не всі типи оточень. Як показано в ряді робіт, наприклад [4], якщо зйомка спектрів проводилася при кімнатній температурі, оточення з більшим, ніж $n=3$ кількістю діаманітних атомів, не приводить до надтонкого магнітного розщеплення і відповідає парамагнітному стану магнітної структури. Тому враховуємо тільки оточення з $n = 0 \dots 3$.

Отже, при наявності однорідної системи, у якій кожен елементарний об'єм відповідає певному хімічному складу, месбауерівський спектр буде містити принаймні 4 В-компонента секстетя. Інтенсивність кожного такого компонента пропорційна імовірності $P(n, x)$ з вираження (2). Очевидно, і ефективне поле, якому відповідає кожна така компонента, також буде різним. Легко показати, що якби не було температурного фактора, то для однорідної рівноважної системи поле кожного компонента відрізнялося б на однакову величину. Таку закономірність запропонували у [11]. Однак, чим менше частка магнітних атомів у найближчому оточенні, тим швидше повинне знижуватися поле. Тому в першому наближенні залежність поля від магнітних оточень можна представити у степеневій формі, скориставшись формалізмом вираження (1).

Тоді формула для середнього поля на ядрі ^{57}Fe -атома виразиться формулою:

$$\langle H \rangle = H_0 \left(\frac{1}{6} \sum_{n=0}^3 (6-n) P(n, x) \right)^k = H_0 h_A^k, \quad (4)$$

Тут параметр H_0 має сенс поля при відсутності домішка, тобто чистого нікелевого фериту. Параметр k – підгінний, котрий потрібно визначити додатково. З приводу його можна помітити наступне. Оскільки ефективне поле визначається обмінною взаємодією, то, також як і обмінний інтеграл [10], поле повинне швидко зменшуватися з відстанню. Оскільки, всі інші члени в (4) від відстані не залежать, тоді даний параметр k залежить насамперед від відстані між А- і В- катіонами чи від вигляду функціональної залежності відстані А-В від складу фериту. Наприклад, при використанні даного рівняння стосовно нікель-цинкових феритів, параметр ґратки яких лінійно росте зі збільшенням концентрації цинку, залежність ефективного поля від хімічного складу описується вираженням (4) при $k=1/6 = \text{const}$ ($H_0 = 525$ кОе). На рис. 1 показана розрахункова крива, що, як бачимо, з гарною точністю повторює експериментальні дані з [1, 11].

Відзначимо, що знайдене вираження (4), виходячи з вищевикладеного, реалізується тільки в тому випадку, коли згадані шістки атомів формуються випадковим чином, тобто коли ентропія системи максимальна. Такому стану системи відповідає мінімальна вільна енергія. Іншими словами, вираження (4) вірно для рівноважних станів. Наприклад, тоді, коли залежність об'єму елементарній комірки від складу описується

монотонною кривою. В даному випадку зі збільшенням концентрації цинку параметр ґратки зростає по прямій лінії. Варто очікувати, що у випадку лінійного скорочення параметра ґратки при заміщенні магнітного атома на немагнітний, залежність (4) також буде вірною, однак показник ступеня k при цьому повинний зрости. Дійсно, зі зменшенням відстані між атомами сильніше відчувається вплив змін у найближчому оточенні.

II. Експеримент і аналіз результатів

Були досліджені нікель-алюмінієві ферити, у яких вироблялося заміщення серед тривалентних іонів – магнітних заліза на немагнітні алюмінію. Сполуки фериту відповідали загальній хімічній формулі $\text{NiFe}_{2-t}\text{Al}_t\text{O}_4$, $t = 0 \dots 1$.

Синтез магнетиків проводився за керамічною технологією при наступних температурах і витримках: попередній випал перед формуванням кільцевих сердечників - при 900°C , 2 години; остаточний випал після формування - при 1350°C , 4 години. Випали проводилися на повітрі в електропечі.

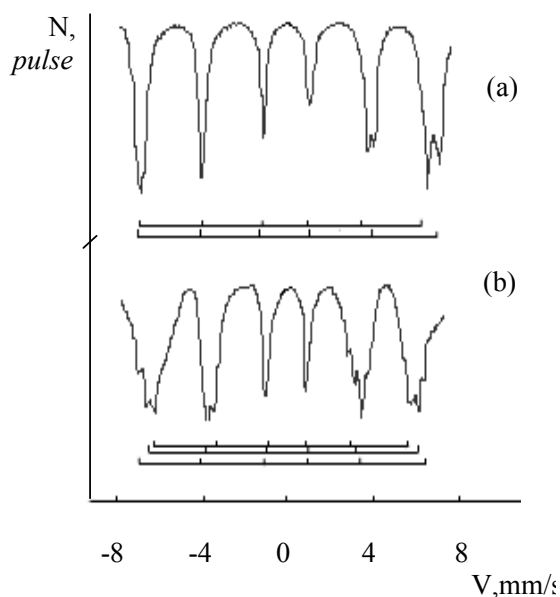
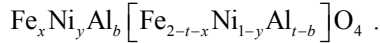


Рис. 2. Месбауерівські спектри NiAl-феритів при $t = 0$ (a) і $t = 0,9$ (b).

Месбауерівські дослідження проводилися на поглиначах, приготовлених зі здрібнених у порошок виробів. Після комп'ютерного виділення п'яти секстетів поля були усереднені, виходячи з умови дотримання біноміального розподілу. На рис. 2 представлені месбауерівські спектри двох зразків – нікелевого фериту без домішка і при концентрації алюмінію $t = 0.9$. Звертає на себе увага, що при відсутності алюмінію спектри можна представити у вигляді двох секстетів – від ядер атомів заліза в А- і В- підґратках. При великих концентраціях алюмінію крайні лінії представляють досить добре розрізнені

три секстети. Це зв'язано, очевидно, з розупорядкуванням магнітної системи при сильному розведенні твердого розчину ферита алюмінієм.

Подальші дослідження проводилися з використанням статистичної моделі, приведеної вище. Дані по катіонному розподілу, які знайдені з магнітних і рентгеноструктурних досліджень, приведені в табл. 1 [15]., де умовні позначки відповідають структурно-хімічній формулі:



Для того, щоб визначити параметр k у вираженні (4), ми скористалися експериментальними даними з [3]. Однак опубліковані ними результати аналізів мають потребу в коментарі.

Як впливає з тексту статті [3], катіонний розподіл визначався двома методами: месбауерівським і математичною апроксимацією, заснованої на рівноважному катіонному розподілі інших іонів. Особливість структури фериту даної системи полягає в тому, що в ній усі три катіони не мають вираженої переваги до будь якої підгратці. У таких випадках необхідно використовувати два незалежних методи визначення катіонного розподілу. Метод месбауерівської спектроскопії в цьому відношенні добре апробований [4, 11]. У той же час, метод апроксимації рівноважного стану вимагає додаткової перевірки. Це зв'язано з тим, що в феритах зі структурою шпінелі, що містять алюміній, процес катіонного розподілу відбувається повільніше, ніж, наприклад, у нікель-цинкових

Таблиця 1

t	x	y	b = 1-x-y
0,0	1,00	0,00	0,00
0,1	0,97	0,03	0,00
0,2	0,88	0,10	0,02
0,3	0,78	0,21	0,01
0,4	0,72	0,26	0,02
0,5	0,70	0,26	0,04
0,6	0,68	0,24	0,08
0,7	0,72	0,16	0,12
0,8	0,71	0,13	0,16
0,9	0,70	0,10	0,20
1,0	0,68	0,08	0,24

феритах[15]. Катіони можуть не встигнути зайняти енергетично вигідні місця в кристалічних ґратах, через порівняно низьку температуру синтезу - 1100°C.

Ми припустили, що біноміальний розподіл дотримується і наша модель може бути використана. Для зниження числа невідомих ми, крім того, скористалися представленням авторів [15] про лінійну залежність концентрації немагнітних атомів алюмінію в тетра підгратці від його загального змісту в складі фериту:

$$b = \beta \cdot t, \beta < 1 \quad (5)$$

Тоді в рівнянні (4) залишаються дві невідомих величини: k і b . Для їхнього перебування вираження (4) представимо у вигляді:

$$\langle {}^B\text{H} \rangle = H_0 \left(\frac{1}{6} \right)^k [6P(0,b) + 5P(1,b) + 4P(2,b) + 3(3,b)]^k. \quad (6)$$

Чи:

$$6 \left(\frac{\langle {}^B\text{H} \rangle}{H_0} \right)^{1/k} = 6(1-b)^6 + 30(1-b)^5 b + 60(1-b)^4 b^2 + 60(1-b)^3 b^3. \quad (7)$$

Комп'ютерне моделювання показало, що при $b \leq 0,2$ вираження (7) може бути представлене в спрощеному вигляді:

$$\left(\frac{\langle {}^B\text{H} \rangle}{H_0} \right)^{1/k} = 1 - \beta \cdot t. \quad (8)$$

Використовуючи регресійний аналіз, були знайдені значення невідомих:

$$k \approx 1/3; \beta \approx 0,1.$$

Отримана з вираження (8) крива, представлена на рис.3. Як бачимо, вона задовільно описує експериментальні значення полів на Fe^{57} . Проведені розрахунки показують, що дійсні значення концентрації алюмінію в тетрапідгратці майже в 2 рази менше використаних авторами. Очевидно цим визначається мале зниження полів на ядрах при

збільшенні концентрації алюмінію.

Повертаючись до зразків, досліджених нами,

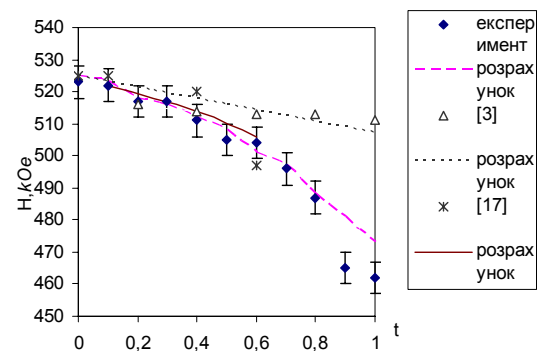


Рис. 3. Залежність ефективного поля ${}^B\text{FeNiAl}$ -феритів від хімічного складу при кімнатній температурі.

укажемо, що залежність ефективних полів B^H у них від хімічного складу ми описували, використовуючи знайдене значення $k = 1/3$. На рис. 3 показано, що значення B^H до $t = 0.8$ практично точно описуються теоретичною функцією. Дві крайні точки відстають від теоретичної кривої незначно, і можуть бути пояснені погрішністю виміру катіонного розподілу. Але на нашу думку, при високих концентраціях алюмінію можливо відхилення від біноміального розподілу катіонів у кристалічних ґратках, що обумовлено виникненням магнітних кластерів з іншим розподілом катіонів по кристалографічних позиціях. На користь цього свідчить той факт, що при подальшому збільшенні немагнітного алюмінію у фериті виникають стани спінового скла чи частково магніторазупорядкованої фази. Поява подібних нових структурних утворень, порушує рівномірний розподіл катіонів у конденсованій фазі.

Помітимо, що ні в нас, ні в цитуємої роботі не спостерігалось характерної властивості нікель-алюмінієвого фериту - існування точки компенсації магнітного моменту при визначеній концентрації алюмінію. Цей ефект одними з перших спостерігали Гортер зі співробітниками на подібній системі [16]. В одній з порівняно недавніх робіт [17] таке явище було також замічене на подібній системі. Оpubліковані ними значення ефективних полів дали нам можливість визначити, чи відповідає обраний ними катіонний розподіл дійсному. На рис. 3 показано, що в останній роботі ефективно поле більш

круто зменшується зі збільшенням змісту алюмінію, ніж у нашому випадку і тим більше у випадку [3]. Наша модель (7) при $k = 1/3$ не цілком точно описує експериментальні дані, що дає привід припускати, що дійсний катіонний розподіл у феритах відрізняється від розрахункового [17]. А розроблена нами модель дозволяє визначити режими синтезу NiAl-фериту, у якого має бути точка компенсації магнітного моменту.

Висновки

У роботі досліджена магнітна структура ряду нікелевих феритів методом месбауєрівської спектроскопії при заміщенні магнітних атомів діаманітними - алюмінієм і цинком. запропонована статистична модель ефективного поля на ядрі атома заліза в октаедричній підґратці.

Подяка

Виражаю вдячність М.О. Бакумі за допомогу при виготовленні зразків і при аналізі отриманих результатів.

Здійснення даних досліджень було б неможливо без участі та консультацій зав. кафедрою новітніх матеріалів і технологій професора Б.К. Остафійчука.

- [1] В.И. Гольданский, В.Ф. Белов, М.Н. Девишева, В.А. Трухтанов. Исследование внутренних магнитных полей на ядрах Fe^{57} в Ni-Zn ферритах методом ядерного гамма-резонанса // *ЖЭТФ*, **49**(6), сс. 1681-1688 (1965).
- [2] J.M. Daniels, A. Rosencwaig. Moessbauer study of the Ni-Zn ferrite system // *Can. J. Phys.*, **48**(4), pp. 381-386 (1970).
- [3] O.G. Mundada, K.B. Modi, K.M. Jadhav, G.K. Bichile. Magnetic properties of nickel ferri aluminates // *Ind. J. Pure. Appl. Phys.*, **35**, pp. 554-559 (1997).
- [4] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. *Магнитная структура ферритов*. Изд-во Казан. ун-та, Казань, 182 с. (1978).
- [5] В.И. Николаев, В.С. Русаков. *Мессбауэровские исследования ферритов*. Изд-во Моск. ун-та, М. 224 с.(1985).
- [6] С.М. Жилияков, Е.П. Найден. *Магнитная структура диамагнитно-разбавленных кубических ферримагнетиков*. ТГУ, Томск 225 с.(1990).
- [7] Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, А.М. Хасанов, Л.И. Мелешко. Влияние температуры спекания на кристаллическую и магнитную структуру никель-цинковых ферритов // *Порошковая металлургия*, (5), сс. 39-42 (1988).
- [8] *Практика эффекта Мессбауэра*. Под ред. Р.И.Кузьмина. Изд-во Моск. ун-та, М. 60 с. (1987).
- [9] С.М. Srivastava, G. Srinivasan, N.G. Nanadikar. Exchange constants in spinel ferrites // *Phys. Rev. B.*, **19**(1), pp. 499-508 (1979).
- [10] О.А. Баюков, А.Ф. Савицкий. Прогноз магнитных свойств диэлектриков возможен // *ФТТ*, **36** (7), сс. 1923-1938 (1994).
- [11] C.S. Kim, W.C. Kim, S.Y. An, S.W. Lee. Structure and Mössbauer studies of Cu-doped Ni-Zn ferrite // *J. Magn. Magn. Mater.*, **215-216**(2), pp. 213-216 (2000).
- [12] N.A. Eissa, A.A. Bahgat. On the hyperfine magnetic fields of the two sites in spinel ferrites // *J.de physique.*, **37**(12), pp.575-578 (1976).
- [13] T.M. Uen, P.K. Tseng. Mössbauer-effect studies on the magnetic properties of the Ni-Zn-ferrite system // *Phys. Rev. B.*, **25**(3), pp. 1848-1859 (1982).

- [14] Н.Л. Пахомова, В.Н. Белогуров В.А. Былинкин и др. Низкотемпературные превращения и спиновые конфигурации в никель-цинковых феррошпинелях // *ФТТ*, **19**(6), сс.1818-1824(1977)
- [15] М. Бакума, О. Копаев. Рентгеноструктурні і магнітні дослідження каіонного розподілу в NiAl-феритах // *Вісник львів. ун-ту. Сер. фізична*, **37**, сс. 57-60 (2004).
- [16] Е.В. Портер. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов // *УФН*, **57**(3), сс. 435-482 (1955).
- [17] D. Vladikova, L. Ilkov. Influence of substituions on ferrimagnetic ordering of nicel ferrites // *Phys. stat. sol. (a)*, **159**(2), pp. 497-502 (1997).

О. Копаев

Magnetic Ordering in the Structure of Nickel Ferrites

Vasil Stefanyk Prekarpathian University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

The analysis of factors which influence on the value of the effective magnetic field on the nuclei of iron in ferrite is conducted. The statistical model of the effective field in octahedral interstitial site is developed. Possibility to correct distributing of cations at calculations and evaluates the degree of magnetic order in ferrite appeared.