

УДК 538.245

С.О. Юр'єв, С.І. Ющук*, І.Є. Лопатинський
 *Національний університет "Львівська політехніка",
 *кафедра електронних приладів,
 кафедра фізики

**ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ МІЖГРАТКОВИХ ОБМІННИХ
 ВЗАЄМОДІЙ У ФЕРИТ-ШПІНЕЛІ $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,16}\text{Bi}_{0,04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ЗА ДАНИМИ
 Fe^{57} ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСУ СПЕКТРОСКОПІЇ**

© Юр'єв С.О., Ющук С.І., Лопатинський І.Є., 2002

S.O. Yuryev, S.I. Yushchuk, I.Ye. Lopatynsky

**THE DETERMINATION OF SUBLATTICE EXCHANGE CONSTANTS
 IN SPINEL FERRITE $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,16}\text{Bi}_{0,04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ACCORDING
 TO Fe^{57} NGR SPECTROSCOPY DATA**

© Yuryev S.O., Yushchuk S.I., Lopatynsky I.Ye., 2002

Досліджено ефект Мьосбауера в ферит-шпінелі $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,16}\text{Bi}_{0,04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в температурному інтервалі 295–600 К. З температурних залежностей H_{ef} на ядрах іонів Fe^{3+} в А- та В-підгратках у наближенні теорії молекулярного поля визначено значення інтегралів обмінних взаємодій для магнітнотривалентних іонів Fe^{3+} А-підгратки.

Mössbauer effect for ferrite-spinel $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,16}\text{Bi}_{0,04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ at temperature region 295–600 K was carried out. In approach of molecular magnetic field on temperature dependences of H_{ef} on Fe^{3+} nuclei in A- and B-sublattices the values of exchange interaction integrals for nonequivalent Fe^{3+} ions in A- sublattice was obtained.

Вступ. Визначення інтегралів обмінних взаємодій між магнітними іонами в феримагнетиках є важливим з погляду вивчення характеру їх магнітного упорядкування. На сьогоднішній день існує загальноприйнята модель магнітного упорядкування в феритах, викликаного непрямими обмінними взаємодіями магнітних іонів через немагнітні іони кисню O^{2-} . Одним з основних методів керування магнітними властивостями феритів-шпінелей, як відомо, є заміщення магнітних іонів немагнітними в одній з підграток фериту. При цьому в фериті виникають магнітнотривалентні положення іонів, що впливає на значення як міжпідграткових обмінних інтегралів, так і внутрішньопідграткових. Якщо значення міжпідграткових обмінних інтегралів для незаміщених ферит-гранатів і ферит-шпінелей вже оцінені [1], то дослідження обмінних взаємодій між іонами октаедричної (В) підгратки та магнітнотривалентними іонами тетраедричної (А) підгратки для ферит-шпінелей практично не проводились.

Мета даної роботи полягає у вивченні впливу діаманітного заміщення іонів Fe^{3+} в октаедричній підгратці ферит-шпінелі $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{(0,2-x)}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,04$) на надтонкі взаємодії Fe^{57} і визначенні інтегралів обмінних взаємодій для іонів Fe^{3+} (А), які знаходяться в магнітнотривалентних положеннях.

Приготування зразків, методи досліджень. Зразки полікристалічних феритів виготовляли за керамічною технологією. Перше спікання шихти проводили при $T = 1250$ К протягом 8–10 год, залежно від складу фериту. Після попереднього спікання феритів проводили їх вторинне розмелювання в кульковому млині і в шихту вводили пластифікатор. Як пластифікатор був використаний полівініловий спирт. Далі шихту з пластифікатором пресували у вигляді тороїдів і таблеток. Пресування проводили при тиску приблизно $5 \cdot 10^6$ кг/м². Друге спікання шихти (феритизацію) проводили при $T = 1400$ К. Згідно з рентгенівським дослідженням всі зразки були однофазні і мали структуру шпінелі.

Спектри ядерного гамма-резонансу (ЯГР) отримували на ЯГР спектрометрі з постійним прискоренням при $T = 295$ – 699 К. Як джерело гамма-квантів використовували $\text{Co}^{57\text{m}}(\text{Pd})$, яке знаходилося при $T = 295$ К. Градування ЯГР спектрів виконували по лініях поглинання $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Математичну обробку ЯГР спектрів проводили в припущенні, що резонансні лінії за формою близькі до лоренцівської.

Теоретична модель. Елементарну комірку шпінелі можна умовно розбити на 8 окремих кубиків-октантів з ребрами, рівними половині параметру комірки. Розміщення іонів у двох октантах елементарної комірки шпінелі наведено в [2]. Тетраедричні пустоти, тобто А-вузли, знаходяться в чотирьох із восьми вершин куба і в одному октанті в центрі куба. В сусідньому октанті центр куба не зайнятий. Октаедричні пустоти (В-вузли) знаходяться тільки в тому октанті, де в центрі немає А-вузла. В структурі шпінелі А-катион зв'язаний через кожний з чотирьох іонів O^{2-} з трьома В-катионами.

Якщо припустити, що при діаманітному заміщенні в ферит-шпінелі немагнітні іони займають положення магнітних іонів статистично, то ймовірність того, що іон однієї підґратки зв'язаний з m магнітними іонами іншої, яка налічує n магнітних іонів, можна записати так [3]:

$$P_n(m) = \binom{n}{m} \cdot z^{n-m} \cdot (1-z)^m, \quad (1)$$

де $\binom{n}{m}$ – біноміальний коефіцієнт $n!/m!(n-m)!$; z – відносна частка немагнітних катіонів в одній підґратці.

При наявності в октаедричній підґратці магнітних іонів Fe^{3+} , Ni^{2+} і діаманітних Cu^{1+} , V^{3+} для тетраедричних іонів Fe^{3+} буде мати місце 12 нееквівалентних положень. Найбільша ймовірність їх утворення відповідає для $n = 8, 9, 10, 11$ і становить 0,133; 0,236; 0,283; 0,206 при $z = 0,2$. Позначимо їх як 1А, 2А, 3А, 4А. Для $n = 7, 6, 12$ значення ймовірностей становлять, відповідно, 0,0155, 0,053, 0,068, а для значень $n < 6$ на порядок менші, ніж останні.

Очевидно, що тетраедричні іони Fe^{3+} , які знаходяться в таких нееквівалентних положеннях, мають різну кількість обмінних магнітновпорядкованих зв'язків. Тому можна чекати, що при температурі, далекій від 0 К, коли суттєві теплові збудження, середнє термодинамічне значення магнітного моменту А- іона Fe^{3+} тим більше, чим більше магнітновпорядковуючих зв'язків має цей іон. В свою чергу, ефективне магнітне поле ($H_{\text{еф}}$) на ядрі іона Fe^{3+} пропорційне середньому значенню спінового магнітного моменту цього іона. Тому варто чекати появи дискретного набору $H_{\text{еф}}$ на ядрах тетраедричних іонів Fe^{3+} , що повинно відбитися на вигляді зєсманівських гамма-резонансних спектрів. Що стосується іонів Fe^{3+} в октаедричних положеннях, то їх ближнє катіонне оточення при заміщенні не змінюється.

Відомо, що при даній температурі T ефективне магнітне поле на ядрі іона Fe^{3+} в i -й підґратці фериту пропорційне середньому значенню спінового магнітного моменту цього іона [3]:

$$H_{\text{ef}}^{(i)}(T) = A_i \langle M_s^{(i)}(T) \rangle, \quad (2)$$

де A_i – константа надтонкої взаємодії для іонів i -ї підґратки.

Будемо вважати, що константа A_i не залежить від температури. Якщо іон Fe^{3+} знаходиться в A_n -положенні, то відносно намагніченість його можна записати як:

$$\delta_{nA} = \frac{\langle M_s^{(nA)}(T) \rangle}{M_s^{(nA)}(0)} = \frac{H_{\text{ef}}^{(nA)}(T)}{H_{\text{ef}}^{(nA)}(0)}, \quad (3)$$

де $\langle M_s^{(nA)}(T) \rangle$ і $M_s^{(nA)}(0)$ – середні значення спінового моменту іона Fe^{3+} , який знаходиться в A_n -положенні, при температурах T і 0 К, відповідно; $H_{\text{ef}}^{(nA)}(T)$ і $H_{\text{ef}}^{(nA)}(0)$ – ефективні магнітні поля на ядрах цього іона при тих же двох T .

Для відносної намагніченості іона Fe^{3+} в октаедричній підґратці можна записати аналогічний вираз:

$$\delta_B = \frac{\langle M_s^{(BB)}(T) \rangle}{M_s^{(BB)}(0)} = \frac{H_{\text{ef}}^{(BB)}(T)}{H_{\text{ef}}^{(BB)}(0)}. \quad (4)$$

Молекулярне поле H_A , яке діє на тетраедричний іон Fe^{3+} , можна зобразити у вигляді [4]:

$$H_A = H_o + \gamma_{AA} M_A - \gamma_{AB} M_B, \quad (5)$$

де H_o – зовнішнє поле, в нашому випадку $H_o = 0$; M_A і M_B – магнітні моменти відповідних підґраток при даній температурі; γ_{AA} і γ_{AB} – коефіцієнти молекулярного поля, які характеризують внутрішньопідґраткові (А-А) і міжпідґраткові (А-В) обмінні взаємодії.

Нехтуємо слабкими взаємодіями всередині тетраедричної підґратки, тобто припускаємо, що $\gamma_{AA} = 0$. Тоді рівняння (5) набере вигляд:

$$H_A = -\gamma_{AB} M_B. \quad (6)$$

Знак мінус у формулі (6) означає, що магнітні моменти октаедричної та тетраедричної підґраток мають протилежні напрямки. Надалі, для зручності запису, цей знак будемо опускати. Підставляючи в рівняння (6) значення коефіцієнта $\gamma_{AB} = \frac{2z \cdot J_{\text{обм}}}{N_B \cdot g^2 \cdot \mu_B^2}$,

отримуємо вираз:

$$H_A = \frac{2z \cdot J_{\text{обм}}}{N_B \cdot g^2 \cdot \mu_B^2} M_B, \quad (7)$$

де z – кількість магнітних В-сусідів даного А-іона Fe^{3+} ; $J_{\text{обм}}$ – обмінний інтеграл для А-В-взаємодії; N_B – кількість іонів Fe^{3+} в октаедричній підґратці; g – фактор спектроскопічного розщеплення для іона Fe^{3+} ; μ_B – магнетон Бора.

Для N_B – октаедричних іонів Fe^{3+} вираз (4) набере вигляд:

$$\delta_B = \frac{M_B}{N_B \cdot M_s^{BB}(0)} = \frac{M_B}{N_B \cdot g \cdot \mu_B \cdot S}, \quad (8)$$

де $S = \frac{5}{2}$ – спіновий момент іона Fe^{3+} .

Використовуючи вираз (8), рівність (7) можна привести до такого вигляду:

$$H_A = \frac{2z \cdot J_{обм} \cdot S}{g \cdot \mu_B} \delta_B. \quad (9)$$

Згідно з теорією молекулярного поля відносна намагніченість іона Fe^{3+} в nA -положенні тетраедричної підґратки може бути записана у вигляді:

$$\delta_{nA} = B_s \left(g \cdot \mu_B \cdot S \cdot \frac{H_A}{kT} \right), \quad (10)$$

де B_s – функція Бріллюена для спіна $S = \frac{5}{2}$; k – постійна Больцмана.

Якщо підставити рівняння (9) у вираз (10), то отримаємо:

$$\delta_{nA} = B_s \left(\frac{2z \cdot J_{обм} \cdot S^2}{kT} \cdot \delta_B \right). \quad (11)$$

Використовуючи рівності (3) і (4), із формули (11) отримаємо вираз для ефективного магнітного поля при даній температурі на ядрах іонів Fe^{3+} , які знаходяться в нееквівалентних nA -положеннях тетраедричної підґратки:

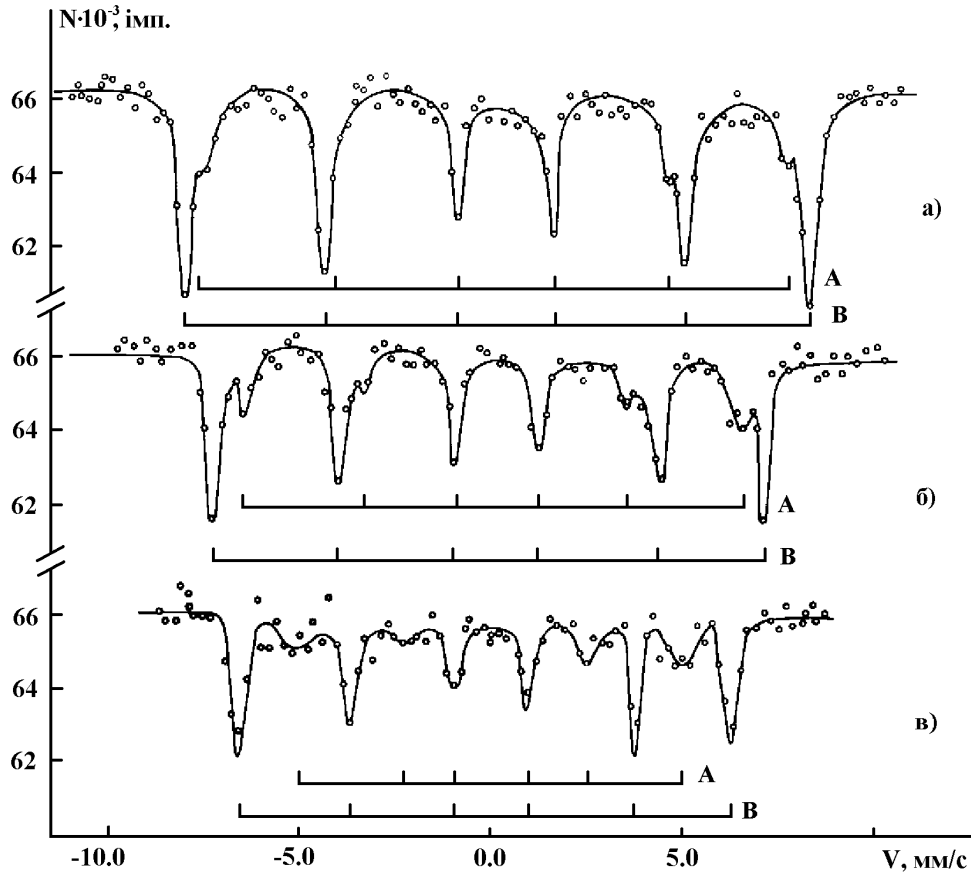
$$H_{ef}^{(nA)}(T) = H_{ef}^{(nA)}(0) \cdot B_s \left[\frac{2z \cdot J_{обм} \cdot S^2}{kT} \cdot \frac{H_{ef}^{(BB)}(T)}{H_{ef}^{(BB)}(0)} \right]. \quad (12)$$

Експериментальні результати та їх обговорення. На рисунку наведені ^{57}Fe ЯГР спектри фериту $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x = 0,04$, які отримані при різних температурах. На спектрі при $T = 295$ К розділення тетраедричних та октаедричних ліній відсутнє. Видно, що з підвищенням температури до 568–669 К резонансні піки розщеплюються на октаедричні та тетраедричні лінії, причому тетраедрична лінія значно розширена. Це говорить про наявність набору $H_{ef}(A)$ Із розкладів ЯГР спектрів визначено значення H_{ef} на ядрах атомів заліза в В-підґратці і в нееквівалентних положеннях А підґратки (див. таблицю).

Ефективні магнітні поля на ядрах іонів Fe^{3+} в октаедричній та нееквівалентних положеннях тетраедричної підґраток шпінелі $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,04$) при різних температурах і розрахункові значення інтегралів обмінних взаємодій

Положення іона Fe^{3+}	T, К			$H_{ef}^B(0)^*$, кЕ	$H_{ef}^A(0)^*$, кЕ	$-J_{An-B}/k$, К
	295	568	669			
4A	492	415	307	530	515	13,3
3A	474	401	287	530	512	12,1
2A	440	376	265	530	510	10,6
1A	411	348	251	530	508	9,4
В	509	446	365	530	–	–

*Точність вимірювання H_{ef} становить ± 3 кЕ.



^{57}Fe ЯГР спектри фериту $\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x = 0,04$ при $T = 295 \text{ K}$ (а),
 $T = 568 \text{ K}$ (б), $T = 669 \text{ K}$ (в)

Значення інтегралів обмінних взаємодій знаходили за допомогою методу найменших квадратів. Використовуючи теоретичну залежність значень ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe від температури (12), можна отримати функціонал:

$$F = \sum_n \left(\tilde{H}_{ef}^{(nA)}(T_i) - H_{ef}^{(nA)}(0) \cdot B_s \left[\frac{2z \cdot J_{обм} \cdot S^2}{kT} \cdot \frac{\tilde{H}_{ef}^{(BB)}(T_i)}{H_{ef}^{(BB)}(0)} \right] \right)^2, \quad (13)$$

де $\tilde{H}_{ef}^{(nA)}(T_i)$ і $\tilde{H}_{ef}^{(BB)}(T_i)$ – експериментальні значення ефективних магнітних полів на ядрах атомів заліза в nA- і B-положеннях, відповідно, при температурі T_i .

Вважаючи величини $J_{обм}$, $H_{ef}^{(nA)}(0)$ і $H_{ef}^{(BB)}(0)$ змінними параметрами, мінімізація функціоналу (13) зводиться до розв'язання системи трьох нелінійних рівнянь:

$$\begin{cases} \partial F / \partial J_{обм} = 0, \\ \partial F / \partial (H_{ef}^{(nA)}(0)) = 0, \\ \partial F / \partial (H_{ef}^{(BB)}(0)) = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Система (14) числово розв'язувалась на комп'ютері за допомогою методу градієнтного спуску. Вихідні значення $H_{ef}^{(nA)}(0)$ і $H_{ef}^{(BB)}(0)$ отримувались інтерполяцією кривої Бріллюена, на яку найкращим чином лягли наші експериментальні значення H_{ef} при наведених температурах залежностей H_{ef} до $T = 0$ К, а вихідне значення $J_{обм}/k$ задавали в межах від 0 до -40.

Під час розрахунку отримується ряд значень шуканих параметрів, які відповідають кожному ітераційному циклу. Закінчення обчислень відбувається при досягненні наперед заданої точності.

Висновки. У твердому розчині ферит-шпінелі нікелю та міді, легованого вісмутом, виявлені магнітнотонееквівалентні положення іонів Fe^{3+} в тетраедричній підгратці. З температурних залежностей H_{ef} на ядрах цих іонів та іонів Fe^{3+} в В-підгратці розраховані інтеграли обмінних взаємодій $-J_{An-B}/k$, значення яких лежать у межах -13,3...-9,4 К. За знаком і порядком величини вони близькі до $J_{обм}/k$, отриманих для заміщених ферит-гранатів [4]

1. Белов К.П. *Ферриты в сильных магнитных полях.* – М., 1972. – 200 с.
2. Смит Я., Вейн Х. *Ферриты: Пер.с англ.* – М., 1962. – 504 с.
3. Gilleo M.A. // *J. Phys. and Chem. Solids.* – 1960. – Vol. 13, № 1–2. – P. 33–40.
4. Ющук С.И. // *Физическая электроника.* – М., 1974. – Вып. 9. – С. 51–55.