

УДК 537.622.6

## ГЕОМЕТРИЯ СВЯЗЕЙ И ПАРАМЕТРЫ ОБМЕНА В РАЗБАВЛЕННЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЯХ

С. М. Жилияков, Е. П. Найден

Проведено сопоставление экспериментальных концентрационных зависимостей межионных расстояний  $R_{ij}$  и углов связей  $\psi_{ij}$  с интегралами обмена в системах  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0\div 0.9$ ),  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.5, 0.66, 0.72, 1.0$ ),  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.4, 1.0$ ). Параметры кислорода и постоянные решетки определены рентгено- и нейтронографическими методами. Интегралы обмена определены в рамках модели локальных спиновых отклонений, исходя из экспериментально обнаруженного в указанных соединениях каскада магнитных превращений. Показано, что изменение  $J_{AB}$  по мере увеличения доли немагнитных ионов связано в основном с ростом расстояния  $R_{AO}$ . Взаимодействие в В-подрешетке слабо зависит от  $R_{BO}$ ,  $R_{BV}$  и обусловлено 90-градусным косвенным обменом.

Вопрос о том, каким образом геометрия обменных связей (межионные расстояния и углы) в ферромагнитных шпинелях коррелирует с величинами обменных интегралов, представляет определенный интерес, поскольку до сих пор имеются лишь качественные соображения, основанные на допущении о быстром их убывании с ростом межионных расстояний. Однако даже такое представление трудно проиллюстрировать примерами, поскольку для этого необходимо иметь концентрационные зависимости интегралов обмена для систем замещенных феррошпинелей, полученные в рамках единого модельного представления. В литературе, как правило, такие сведения отсутствуют.

Восполнить этот пробел позволяют данные по некоторым системам феррошпинелей, в которых при разбавлении «слабой» тетраэдрической подрешетки диамагнитными ионами возникают локально-неупорядоченные неколлинеарные спиновые конфигурации в октаэдрических позициях. Развита в [1] для таких соединений теория дает возможность определить величины интегралов обмена  $J_{ij}$ .

Сопоставление концентрационных зависимостей интегралов обмена с геометрией обменных связей проведем на примере систем  $\text{Li}-\text{Zn}$ ,  $\text{Li}-\text{Cd}$  и  $\text{Mn}-\text{Zn}$  феррошпинелей. Постоянные кристаллических решеток ферритов лития и марганца отличаются весьма существенно (0.8331 и 0.8507 нм соответственно), и по мере роста концентрации цинка в  $\text{Li}-\text{Zn}$  феррошпинели параметр ячейки растет [2], а в  $\text{Mn}-\text{Zn}$  уменьшается [3]. Для этих соединений, кроме того, различаются и концентрационные зависимости кислородного параметра. Литий-кадмиевые феррошпинели являются аналогом  $\text{Li}-\text{Zn}$  ферритов по характеру замещения, и введение более крупного по сравнению с  $\text{Zn}^{2+}$  иона кадмия позволяет выяснить влияние размерного фактора на поведение интегралов обмена и геометрию связей.

Для сопоставления взяты поликристаллические образцы феррошпинелей  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0\div 0.9$ ) (I),  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  ( $x=0.5, 0.66, 0.72, 1.0$ ) (II),  $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (III). Атомные параметры этих соединений определены с помощью рентгено- и нейтроноструктурного анализа. В табл. 1 приведены величины постоянных кристаллической решетки  $a$  и кислородного параметра  $u$ .

На основании этих данных можно рассчитать межионные расстояния  $R_{ij}$  и углы связей  $\psi_{ij}$  в зависимости от концентрации диамагнитных ионов.

Таблица 1  
Атомные параметры систем феррошпинелей

Система феррошпинелей	$x$	$a$ , нм	$u$
I	0	0.8331	0.3833
	0.2	0.8364	0.3821
	0.4	0.8386	0.3821
	0.6	0.8408	0.3835
	0.8	0.8432	0.3840
II	0.5	0.8535	0.3873
	0.66	0.8594	0.3903
	0.72	0.8615	0.3932
III	1.0	0.8690	0.3960
	0	0.8507	0.385
	0.4	0.8498	0.388
	1.0	0.8443	0.385

$$R_{AO} = a(1/8 + \delta)\sqrt{3}, \quad R_{BO} = a(1/16 - 1/2\delta + 3\delta^2)^{1/2}, \quad \delta = u - 3/8.$$

Углы  $\psi_{AOB}$  и  $\psi_{BOB}$  находятся из решения соответствующих треугольников. На рис. 1 представлены вычисленные таким образом зависимости  $R_{ij}(x)$ ,  $\psi_{ij}(x)$  для систем I (а), II (б), III (в). Заметим, что в последнем случае данные имеются лишь для крайних членов ряда твердых растворов и состава с  $x=0.4$ ; для остальных значений  $x$  приняты гипотетические величины  $a$  и  $u$ .

Для определения интегралов обмена  $J_{AB}$ ,  $J_{BB}$ ,  $J_{AA}$  воспользуемся теорией локальных спиновых отклонений [1]. Согласно этой теории, при хаотическом размещении диамагнитных ионов в «слабой» подрешетке в дру-

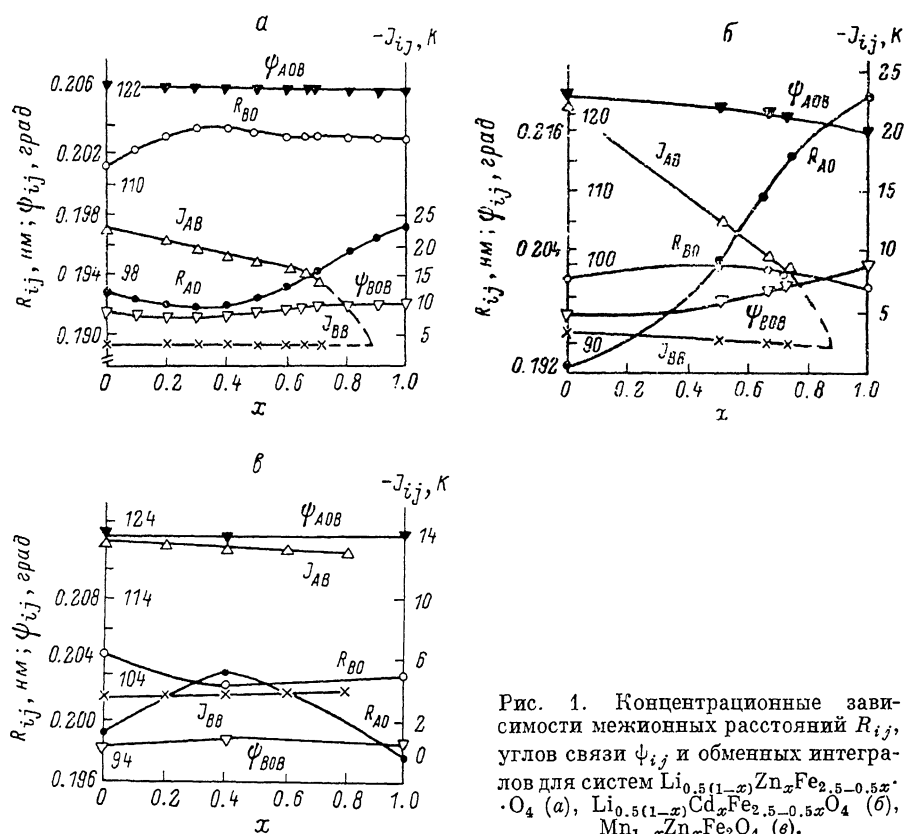


Рис. 1. Концентрационные зависимости межионных расстояний  $R_{ij}$ , углов связи  $\psi_{ij}$  и обменных интегралов для систем  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\cdot\text{O}_4$  (а),  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Cd}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  (б),  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (в).

гой возникают локальные неколлинеарные и некомпланарные спиновые конфигурации, связанные с неэквивалентностью магнитных окружений В-иона в первой и второй координационных сферах. При этом продольные

компоненты В-спинов упорядочены ферромагнитно, а поперечные распределены в пространстве стохастически. Такая магнитная структура по мере роста температуры от нуля до точки Кюри трансформируется в коллинеарную вблизи  $T_c$  посредством последовательного исчезновения углов неколлинеарности для спинов октаэдрических ионов, имеющих определенное число  $m$  немагнитных соседей, при своих характеристических температурах  $T_m$ . Система, таким образом, проходит конечный ряд (каскад) магнитных состояний, и переход от одного к другому сопровождается аномалией магнитных и других физических свойств, например параметра решетки.

В образцах Li—Zn и Li—Cd феррошпинелей наблюдался экспериментально каскад таких магнитных превращений, по температурам которых определены значения  $J_{AB}$ ,  $J_{BB}$ ,  $J_{AA}$  [1].

Для поликристаллического образца  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  проведено исследование температурной зависимости параметра элементарной ячейки по методике, описанной в [5]; ошибка определения  $a$  не превышает  $10^{-5}$  нм. На рис. 2 представлены результаты этих измерений, из которых видно,

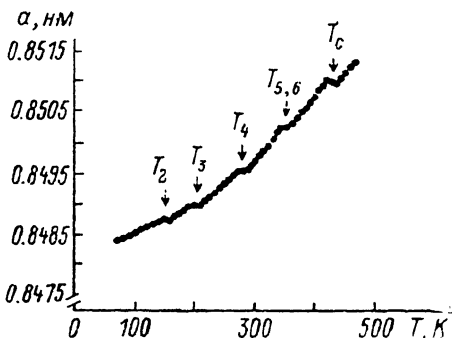


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки  $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ .

что в интервале температур 80—470 К имеется пять областей, где параметр решетки изменяется аномальным образом. При  $T_c=425$  К имеется слабый скачок  $a(T)$ , тогда как в районах  $T=348$ , 276, 200 и 150 К элементарная ячейка в пределах ошибки измерений остается постоянной в интервале около 5 К. Тщательное исследование поведения профиля и интенсивностей дифракционных линий (800) и (660) в интервале температур аномального хода  $a(T)$  показывает, что наблюдаемые превращения не являются структурными, а представляют собой каскад магнитных превращений, связанный с эволюцией локальной неколлинеарной структуры в В-подрешетке.

Результаты расчета интегралов обмена  $J_{ij}$  в рамках указанной теории для системы Mn—Zn феррошпинелей на основе экспериментальных значений характеристических температур  $T_m$  и магнитного момента  $n_B$  при  $T \approx 0$  приведены в табл. 2. Расчетные значения  $T_m$  для случая  $x=0.4$  хорошо согласуются с опытом. Для других составов системы значения  $T_m$  и  $J_{ij}$  гипотетические, они определены на основании данных о величинах  $n_B$  и катионного распределения, приведенных в [3]. Для образца с  $x=0.4$  расчетные температурные зависимости магнитных моментов подрешеток при величинах  $J_{ij}$ , указанных в табл. 2, хорошо совпадают с данными нейтронографического эксперимента [3].

Для составов с  $x < 0.4$  вследствие частичной обращенности структуры Mn—Zn шпинели межподрешеточный обмен осуществляется несколькими способами по цепочкам  $Mn_A^{2+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$ ,  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$  и  $Mn_A^{2+}-O^{2-}-Mn_B^{2+}$ . Величины  $J_{AB}$  (табл. 2) являются эффективными, так как не учитывают различий обменных цепочек. Тем не менее можно попытаться оценить величины всех парных взаимодействий, полагая, что их вклады пропорциональны концентрации соответствующих пар и аддитивны. Такой расчет дает для  $x < 0.4$   $J_{AB}(\text{Fe—Fe}) = -16 \pm 3$ ;  $J_{AB}(\text{Fe—Mn}) = -13 \pm 3$ ,  $J_{AB}(\text{Mn—Mn}) = -8 \pm 3$  К, что вполне согласуется с оценками Гуденафа [6]. Для  $x \geq 0.4$  в Mn—Zn феррошпинелях в А-позициях находятся только ионы  $Mn^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  [3] и АВ-обмен осуществляется по цепочке  $Mn_A^{2+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$ . Уменьшение валентности парамагнитного катиона приводит к ослаблению взаимодействия вследствие меньшего расщепления  $d$ -уровней кристаллическим полем.

Концентрационные зависимости интегралов обмена  $J_{ij}$  показаны на рис. 1, а—б. Сравнение их с изменениями межионных расстояний и углов связи позволяет сделать выводы о причинах различного поведения обменных параметров в исследованных соединениях. Быстрое уменьшение  $J_{AB}$

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные температуры превращений и интегралы обмена в системе феррошпинелей III

	$x$	$T_m, K$						$T_c, K$	$J_{ij}, K$	
		$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$			$T_6$
Расчет	0	0	0	0	0	0	0	0	565	$J_{AB} = -13.6 \pm 1.0,$ $J_{BB} = -3.5 \pm 0.5,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$
	0.2	0	0	0	0	0	0	0	510	$J_{AB} = -13.5 \pm 1.0,$ $J_{BB} = -3.6 \pm 0.5,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$
Эксп.	0.4	0	65	140	195	280	350	350	425	$J_{AB} = -13.4 \pm 1.0,$ $J_{BB} = -3.7 \pm 0.2,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$
		—	—	150	200	276	348	348	425	$J_{BB} = -3.7 \pm 0.2,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$
Расчет	0.6	0	50	125	160	230	310	310	320	$J_{AB} = -13.0 \pm 1.0,$ $J_{BB} = -3.9 \pm 0.5,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$
	0.8	0	25	85	115	170	200	200	220	$J_{AB} = -13.0 \pm 1.0,$ $J_{BB} = -4.2 \pm 0.5,$ $J_{AA} = -2 \pm 1$

в Li—Zn и Li—Cd феррошпинелях по мере роста концентрации диамагнитных ионов обусловлено увеличением межионных расстояний, причем основную роль играет изменение  $R_{AO}$ . Угол связи  $\psi_{AOB}$ , как видно, в большей степени влияет в случае Li—Cd ферритов, уменьшаясь заметно по сравнению с наиболее благоприятным для шпинели и равным  $125^\circ$ . Для Mn—Zn ферритов величины  $R_{AO}$  и  $R_{BO}$  меняются незначительно, так же как и угол  $\psi_{AOB}$ , что в целом обеспечивает слабую зависимость АВ-обмена от концентрации цинка. Обменное взаимодействие в октаэдрической подрешетке шпинели может быть связано с двумя механизмами: косвенным 90-градусным обменом через промежуточный анион кислорода и прямым катион-катионным обменом за счет непосредственного перекрытия  $t_{2g}$ -орбиталей ионов  $Fe^{3+}$ . Сопоставление данных рис. 1, а—в показывает, что величина  $J_{BB}$  малочувствительна к изменению межионного расстояния, в том числе и для Li—Cd ферритов, где величина  $R_{BO}$  меняется наиболее заметно. Угол связи  $\psi_{BOB}$ , по-видимому, также мало влияет на зависимость  $J_{BB}(x)$ . Оценки Гуденафа [6] показали, что величина прямого обмена при увеличении расстояния между ионами должна убывать очень быстро, по крайней мере обратно пропорционально квадрату расстояния. Из приведенных результатов видно, что такой сильной зависимости  $J_{BB}(R_{BB})$  не наблюдается и в рассмотренных феррошпинелях основным механизмом ВВ-обмена следует считать 90-градусный косвенный обмен.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Жильяков С. М. Изв. вузов. Физика, 1984, т. 27, № 10, с. 105—125.  
 [2] Жильяков С. М., Мальцев В. И., Иволга В. В., Найден Е. П. Изв. вузов. Физика, 1977, т. 20, № 1, с. 111—116.

- [3] *König U., Gros Y., Chol G.* Phys. St. Sol., 1969, vol. 33, N 2, p. 811—818.  
[4] *Гортер Е. В.* УФН, 1955, т. 57, № 2, с. 279—346.  
[5] *Жиляков С. М., Иволга В. В., Найден Е. П.* ФТТ, 1978, т. 20, № 11, с. 3432—3434.  
[6] *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 325 с.

Сибирский физико-технический  
институт им. В. Д. Кузнецова  
Томск

Поступило в Редакцию  
23 мая 1988 г.

---