

05

Магнитная структура разбавленных ферритов-гранатов

© Ю.Б. Кудасов,¹ Р.В. Козабаранов²

¹ Саровский физико-технический институт, Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Саров, Россия

² Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

E-mail: kudasov@ntc.vniief.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2019 г.

Принята к публикации 24 апреля 2019 г.

Представлена модель магнитной структуры разбавленных ферритов-гранатов с немагнитными ионами в додекаэдрической подрешетке. Разбавление магнитных подрешеток железа предполагается избирательным: в предельном случае замещение железа немагнитными ионами происходит только в тетраэдрической подрешетке. В этом случае ионы железа в октаэдрическом окружении имеют переменное число ближайших магнитных соседей, поэтому вводятся октаэдрические подрешетки в зависимости от числа магнитных соседей. Показано, что такая модель хорошо описывает магнитные свойства разбавленных ферритов-гранатов с точкой компенсации.

Ключевые слова: магнитная структура, ферриты-гранаты, ферримагнетик, разбавленная структура, температура компенсации.

DOI: 10.21883/FTT.2019.09.48103.06N

1. Введение

Благодаря уникальным магнитным и оптическим свойствам ферриты-гранаты нашли широкое применение в сверхвысокочастотной электронике и магнитооптических устройствах [1–3], также они представляют интерес для сверхбыстродействующих устройств записи и обработки информации [4,5]. Особенностью ферритов-гранатов является возможность варьирования состава в широком диапазоне и получения твердых растворов с разнообразными магнитными и оптическими свойствами [6–8].

В настоящей работе обсуждаются ферриты-гранаты с немагнитными ионами, находящимися в додекаэдрическом окружении (Y^{3+} , Lu^{3+} , Bi^{3+}). В этом случае магнитную подсистему образуют ионы железа Fe^{3+} в состоянии с полным спином $S = 5/2$ в двух кристаллографических позициях: октаэдрической (индекс a) и тетраэдрической (индекс d). Соотношение числа ионов в этих позициях составляет $Na : Nd = 2 : 3$.

На рис. 1 показана упрощенная структура феррита-граната. На нем видно, что пары ближайших соседей в октаэдрической и тетраэдрической позициях связаны через катион кислорода (общая вершина тетраэдров и октаэдров на рис. 1) с углом связи около 127° . Это приводит к сильному косвенному обменному взаимодействию, которое носит антиферромагнитный (АФМ) характер, вследствие чего такой феррит-гранат является двухподрешеточным ферримагнетиком [2]. Число ближайших соседей для ионов в двух подрешетках составляет $z_a = 6$ и $z_d = 4$. Как можно видеть из рис. 1,

пары ближайших ионов железа в одной и той же подрешетке находятся на значительном расстоянии — пары тетраэдр–тетраэдр и октаэдр–октаэдр не имеют общих вершин, поэтому обменные взаимодействия внутри подрешеток, оказываются примерно на порядок слабее межподрешеточных [1].

Избирательное замещение ионов железа немагнитными ионами (например, Ga^{3+} , Al^{3+}) позволяет изменять отношение $Na : Nd$. Ионы галлия занимают, в основном, тетраэдрические позиции [6,7]. Степень избирательности сильно зависит от технологических факторов (темпера-

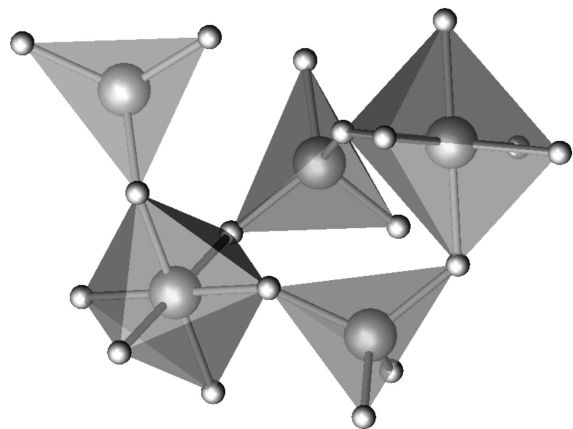


Рис. 1. Структура феррита-граната: ионы Fe^{3+} (большие сферы) в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении катионов O^{2-} (малые сферы), додекаэдрические позиции не показаны.

тура отжига, состав и т.д.). Можно добиться создания твердых растворов, в которых до 95% замещенных галлием узлов находятся в тетраэдрической позиции [8]. Таким образом, разбавление происходит практически только в тетраэдрической подрешетке и при определенной концентрации достигается твердый раствор с точкой компенсации магнитных моментов [1,6,9–11]. Эти системы представляются перспективными с точки зрения практического использования [9,10]; в одной из них, $(\text{Lu}_{1-x}\text{Bi}_x)_3(\text{Fe}_{1-y-z}\text{Ga}_y\text{Al}_z)_5\text{O}_{12}$, недавно наблюдался необычный фазовый переход в точке компенсации [12].

Замещению ионов железа немагнитными ионами сопутствует возникновение беспорядка в магнитной подсистеме. В работе [13] обсуждались различные аспекты беспорядка в магнитной подсистеме, однако сведение к двухподрешеточной модели молекулярного поля приводит к следующему противоречию. Для феноменологического описания экспериментальных данных требуются параметры внутриподрешеточного молекулярного поля, близкие по величине к константе межподрешеточного обмена, но это противоречит микроскопическим представлениям об обменном взаимодействии в ферритах-гранатах.

В настоящей работе изучается роль сильного беспорядка при формировании точки компенсации. Предложена многоподрешеточная модель разбавленных ферритов-гранатов, которая раскрывает физические причины возникновения температурной компенсации магнитных моментов, снимает указанное выше противоречие и хорошо описывает наблюдаемые магнитные характеристики твердых растворов.

2. Модель разбавленного феррита-граната

Мы рассматриваем феррит-гранат с немагнитными ионами в додекаэдрическом окружении с идеальным избирательным замещением ионов железа немагнитными ионами только в тетраэдрической подрешетке. Предполагается также, что молекулярное поле между подрешетками определяется только ближайшими соседями. Молекулярное поле для ионов железа в октаэдрической подрешетке сильно зависит от числа ближайших магнитных соседей, которое является переменным в разбавленном соединении. Если замещение в тетраэдрической решетке происходит случайным образом (некоррелированно), то вероятность появления l ближайших магнитных соседей для иона железа в октаэдрической позиции $p_l(k)$ определяется биномиальным распределением:

$$p_l(k) = \frac{z_a!}{(z_a - l)!} k^l (1 - k)^{z_a - l}, \quad (1)$$

где $0 \leq k \leq 1$ — доля магнитных ионов в тетраэдрической позиции, индекс l принимает целые значения от 0 до 6 и $\sum_l p_l(k) = 1$.

Сгруппируем ионы в октаэдрическом окружении в подрешетки в зависимости от числа ближайших магнитных соседей. Тогда молекулярные поля для семи октаэдрических подрешеток (\mathbf{H}_{al}) и тетраэдрической подрешетки (\mathbf{H}_d) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{al} &= \mathbf{H} + \lambda_{adl}\mathbf{M}_d + \lambda_{aa} \sum_{l=0}^{z_a} \mathbf{M}_{al}, \\ \mathbf{H}_d &= \mathbf{H} + \lambda_{da} \sum_{l=0}^{z_a} A_l \mathbf{M}_{al} + \lambda_{dd}\mathbf{M}_d, \end{aligned} \quad (2)$$

где $A_l = l \left[\sum_{m=0}^{z_a} m p_m(k) \right]^{-1}$, \mathbf{H} — внешнее магнитное поле, λ — коэффициенты молекулярного поля. Магнитные моменты октаэдрических подрешеток имеют вид

$$\mathbf{M}_{al}(T) = M_a(0) B_S(x_{al}) p_l(k), \quad (3)$$

где $M_a(0)$ — магнитный момент неразбавленной октаэдрической подрешетки, $x_{al} = g\mu_B S H_{al} / (k_B T)$, B_S — функция Бриллюэна, $g = 2$ — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, $S = 5/2$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Для тетраэдрической подрешетки, как обычно [2],

$$\mathbf{M}_d(T) = M_d(0) B_S(x_d), \quad (4)$$

где $x_d = h\mu_B S H_d / (k_B T)$. В настоящей работе мы учитываем обмен только между ближайшими соседями в октаэдрической и тетраэдрической позициях, пренебрегая внутриподрешеточными взаимодействиями ($\lambda_{aa} = \lambda_{dd} = 0$). Оставшиеся коэффициенты выражаются через обменный интеграл в паре ближайших соседей $J < 0$ как

$$\lambda_{da} = \frac{J z_d}{g^2 \mu_B^2 n_a}, \quad \lambda_{adl} = \frac{J}{g^2 \mu_B^2 n_d} l, \quad (5)$$

где n_a и n_d — концентрации ионов в подрешетках в неразбавленном феррите-гранате (например, в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).

Коэффициенты A_l в выражении (2) появляются в связи с тем, что в зависимости от числа ближайших магнитных соседей ионы октаэдрических подрешеток вносят различный вклад в молекулярное поле. Эти коэффициенты обеспечивают выполнение третьего закона Ньютона для магнитных взаимодействий между тетраэдрической и октаэдрическими подрешетками. Отметим также, что, выражая полное число пар ближайших соседей в разбавленной решетке через концентрацию и координационное число, мы получаем условие

$$(k n_d) z_d = n_a \left(\sum_{l=0}^{z_z} l p_l(k) \right). \quad (6)$$

Всюду ниже мы используем значение обменного интеграла J , найденного из температуры Нееля для неразбавленного феррита-граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), поэтому в модели остается один свободный параметр — доля

ионов железа в тетраэдрической подрешетке k . В предельном случае неразбавленного феррита-граната $k \rightarrow 1$, под знаком суммы в (2) остается только одно слагаемое $l = 6$ и мы приходим к обычной двухподрешеточной модели. Заметим также, что ионы с $l = 0$ не имеют магнитных соседей и фактически представляют собой парамагнитные примеси.

3. Результаты расчетов и обсуждение

На рис. 2 представлена расчетная зависимость температуры магнитного момента разбавленного соединения при $k = 0.664$, что соответствует температуре компенсации, равной примерно 55 К. При низкой температуре доминирует магнитный момент октаэдрической подрешетки, а при высокой — тетраэдрической, что соответствует наблюдаемому поведению растворов $Y_3(Fe_{2-x}Ga_x)(Fe_{3-y}Ga_y)O_{12}$ [6]. Этот факт имеет очевидное физическое объяснение в рамках многоподрешеточной модели: октаэдрические подрешетки с малыми l находятся в слабом молекулярном поле, поэтому в них разупорядочение с повышением температуры происходит значительно быстрее, чем в тетраэдрической подрешетке. Это приводит к относительно быстрому уменьшению суммарного магнитного момента октаэдрических подрешеток и к переходу через точку температурной компенсации. Подрешетка с $l = 0$ оказывается изолированной парамагнитной примесью.

В работе [13] также принималась во внимание сильный разброс эффективных магнитных полей ионов железа в октаэдрических позициях. Однако, окончательно результат интерпретировался в рамках двухподрешеточной модели как изменение коэффициентов молекулярного поля. В этом случае $\lambda_{ad} = \lambda_{da}$ и молекулярные поля на тетраэдрической и октаэдрической подрешетках оказываются равными при нулевом внешнем поле. Тогда при рассмотрении взаимодействия только между октаэдрической и тетраэдрической подрешетками температурную компенсацию получить вообще невозможно, поскольку ионы железа в одинаковом состоянии $S = 5/2$ находятся в одинаковом молекулярном поле и должны иметь одинаковую температурную зависимость магнитных моментов. В двухподрешеточной модели компенсация достигается за счет введения сильного молекулярного поля внутри подрешеток, сравнимого с λ_{ad} [6,14], что противоречит утверждению о слабости внутримолекулярных взаимодействий [1], которое вытекает из структуры ферритов-гранатов (рис. 1).

При сравнении расчетных зависимостей магнитного момента с экспериментальными значениями (рис. 2) следует иметь в виду тот факт, что всегда имеется небольшое замещение ионов железа и в октаэдрической подрешетке, что приводит к уменьшению моментов подрешеток и полного магнитного момента, а также к снижению температуры Нееля твердого раствора. Поэтому согласие расчетных и экспериментальных данных является удовлетворительным.

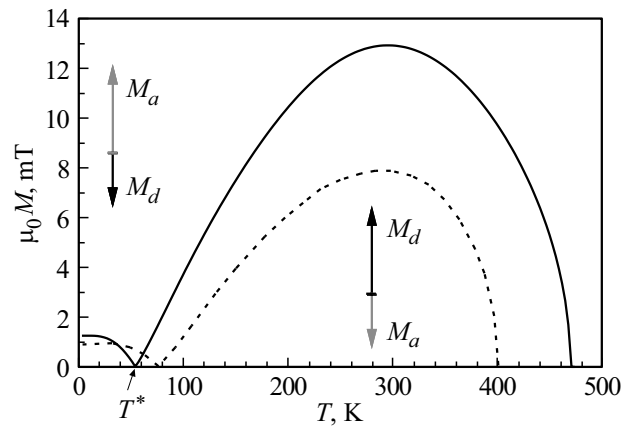


Рис. 2. Магнитный момент разбавленного феррита-граната как функция температуры: сплошная линия — расчетная при $k = 0.664$, пунктирная — по экспериментальным данным работы [6] для твердого раствора $Y_3(Fe_{2-x}Ga_x)(Fe_{3-y}Ga_y)O_{12}$. Температура компенсации отмечена как T^* .

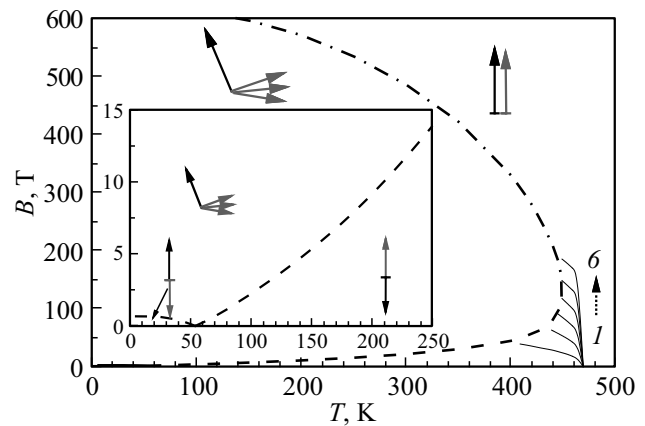


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма разбавленного феррита-граната ($k = 0.664$). Пунктирная и штрихпунктирная линии ограничивают область угловой фазы, сплошные линии — фазовые переходы первого рода (опрокидывание октаэдрических подрешеток с l от 1 до 6). На вставке показан увеличенный фрагмент диаграммы при низких магнитных полях. Черными и серыми стрелками в поле рисунка схематично показаны направления магнитных моментов подрешеток.

На рис. 3 построена магнитная фазовая диаграмма, которая в целом сходна с диаграммой для двухподрешеточной модели. На вставке показана область вблизи температуры компенсации (около 50 К). Следует отметить, что критические магнитные поля фазовых переходов первого рода для октаэдрических переходов различаются, поэтому вместо одного перехода возникает последовательность таких переходов. Число переходов равно шести, поскольку подрешетка с $l = 0$ является парамагнитной. Так как при высокой температуре эти переходы будут сильно размытыми, их экспериментальное наблюдение представляется проблематичным. Отметим также, что в угловой фазе магнитные моменты окта-

эдрических подрешеток ориентированы непараллельно друг другу и образуют „вер“, как схематично показано на рис. 3.

4. Заключение

В работе представлена многоподрешеточная модель молекулярного поля для разбавленных ферритов-гранатов с немагнитными ионами в додекаэдрических позициях. Кроме константы обменного взаимодействия между ближайшими соседями, которая определяется по температуре Нееля неразбавленного иттриевого феррита-граната, в модель входит единственный параметр — доля магнитных ионов в тетраэдрической подрешетке k . Показано, что температурная компенсация является следствием сильного беспорядка в магнитной системе: температурные зависимости магнитного момента ионов железа в октаэдрических позициях с различным количеством ближайших соседей сильно различаются, что приводит к относительно быстрому уменьшению суммарного магнитного момента октаэдрической подрешетки. В целом предлагаемый механизм аналогичен механизму компенсации магнитного момента в ферритах-гранатах с магнитным редкоземельным ионом в додекаэдрической позиции [2]: додекаэдрическая подрешетка слабо связана с подрешетками железа и поэтому быстро разупорядочивается с ростом температуры. В разбавленных системах, рассмотренных выше, роль дополнительной слабо связанной подрешетки выполняют октаэдрические подрешетки с малыми значениями l .

В традиционной двухподрешеточной модели молекулярного поля [6–8,13] разбавленных ферримагнетиков обе железные подрешетки оказываются абсолютно идентичными: константы молекулярного поля для взаимодействия между подрешетками должны быть равными ($\lambda_{ad} = \lambda_{da}$), и ионы железа в обеих позициях находятся в одном и том же состоянии $S = 5/2$. Тогда температурная компенсация достигается только за счет предположения о сильном внутривподрешеточном обменном взаимодействии, сравнимом с межподрешеточным, которое является нефизичным поскольку противоречит результатам микроскопической теории.

Наблюдаемое незначительное количественное расхождение с экспериментальными данными связано с тем, что в реальных твердых растворах некоторое замещение ионов железа происходит не только в тетраэдрической, но и в октаэдрической подрешетке.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный проект № 18-48-520006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. Modern magneto-optics and magneto-optical materials. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1997). 381 p.
- [2] В.А. Боков. Физика магнетиков. Невский диалект, СПб (2002). 271 с.
- [3] L. Bi, J. Hu, P. Jiang, H.S. Kim, D.H. Kim, M.C. Onbasli, G.F. Dionne, C.A. Ross. *Materials* **6**, 5094 (2013).
- [4] M. Deb, M. Vomir, J.-L. Rehspringer, J.-Y. Bigot. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 252404 (2015).
- [5] A. Stupakiewicz, K. Szerenos, D. Afanasiev, A. Kirilyuk, A.V. Kimel. *Nature* **542**, 71 (2017).
- [6] P. Hansen, P. Röschmann, W. Tolksdorf. *J. Appl. Phys.* **45**, 2728 (1974).
- [7] L.E. Helseth, R.W. Hansen, E.I. P'yashenko, M. Baziljevich, T.H. Johansen. *Phys. Rev. B* **64**, 174406 (2001).
- [8] P. Röschmann, P. Hansen. *J. Appl. Phys.* **52**, 6257 (1981).
- [9] A.K. Zvezdin. In: *Handbook of Magnetic Materials.* / Ed. K.H.J. Buschow. Elsevier Science (1995). V. 9. 405 с.
- [10] Н.А. Логинов, М.В. Логунов, В.В. Рандошкин. *ФТТ* **31**, 10, 58 (1989).
- [11] В.В. Волков, В.А. Боков. *ФТТ* **50**, 193 (2008).
- [12] Ю.Б. Кудасов, М.В. Логунов, Р.В. Козабаранов, И.В. Макаров, В.В. Платонов, О.М. Сурдин, Д.А. Маслов, А.С. Коршунов, Е.Я. Попов, А.С. Светлов. *ФТТ* **60**, 11, 2166 (2018).
- [13] G.F. Dionne. *J. Appl. Phys.* **85**, 4627 (1999).
- [14] P. Novák. 4.1.2.1.2 Molecular-field- and exchange constants. *Landolt-Börnstein— Group III Condensed Matter (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology).* V. 27c. Springer, Berlin, Heidelberg (1991).

Редактор Е.Ю. Флегонтова