

# LiZn 铁氧体磁结构的穆斯堡尔研究

杨燮龙 顾元吉 唐 焕  
(华东师范大学物理系)

何瑞芸 何丕模  
(西南应用磁学研究所)

1984年6月28日收到

## 提 要

本文报道  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  体系在 77K, 195K 和室温的条件下, 加上与  $\gamma$  射线方向平行的磁场, 可观察到六线磁分裂谱中 2, 5 线的强度随  $x$  增加和温度降低变得明显, 可确认 LiZn 铁氧体在 B 亚点阵的  $\text{Fe}^{3+}$  磁矩存在倾角. 以此计算得到的磁化强度与磁测量得到的数据符合较好.

## 一、引 言

含锌的复合铁氧体是尖晶石型中应用较为广泛的一类磁性材料. 它的分子式可写为  $\text{ZnM}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 离子分布



由于非磁性离子  $\text{Zn}^{2+}$  优先进入四面体的 A 位, 部分  $\text{Fe}^{3+}$  被赶入八面体 B 位. B 位磁性离子的磁矩平行于净磁矩方向, 而反平行于 A 位离子的磁矩方向. 当替代非磁性离子数  $x$  增大时, 在起始一段区域里饱和磁化强度随之增加, 而在  $x \geq 0.4$  时, 磁化强度则随  $x$  增大而显著减小. 对于这种现象的解释已经引起许多学者的注意, 并提出了各种假设<sup>[1,2]</sup>, 其中最引人注目的观点是认为在某些亚铁磁性材料中有倾角的磁结构存在. 这种理论首先由 Yefet- Kittel<sup>[3]</sup> 提出, 以后用中子衍射在研究 NiZn 铁氧体中得到证实<sup>[4]</sup>. 不久在更多的铁氧体材料中, 如 CoZn, NiZn, CuMn 等系统的穆斯堡尔研究也有力地支持了这种意见<sup>[5-7]</sup>.

关于 LiZn 铁氧体是否有倾角存在, 仍有争议. Young 和 Smit<sup>[8]</sup> 用局域分子场理论通过对零场室温穆斯堡尔谱的拟合, 推论无论在室温和低温下, 都不应有明显的倾角存在. 近来, Rosenberg 等人通过高场磁化率的测定, 低温穆斯堡尔研究<sup>[9]</sup>, 认为至少在  $x > 0.6$  的材料中可观察到倾角. 本文对  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$  的一组样品, 在室温加 6KOe 纵向外磁场的条件下, 观察到磁超精细分裂谱中,  $\Delta m = 0$  线(即第 2、第 5 线)随  $x$  增加而增强. 经最小二乘法拟合各谱的  $H_n$  谱和 2, 5 线相对 1, 6 线的强度比, 从而算出相应于各  $x$  值的倾角以及磁化强度. 所得结果与单独的磁化强度测量相比符合得较好, 从而可认为  $0 < x \leq 0.5$  在室温环境下仍有倾角存在. 同时我们对  $x = 0.2$  样品分别做了 77K

和 195K 谱的测定,发现倾角随温度降低而增大。

## 二、实 验

测试样品实际配方为  $\text{Li}_{0.5(1-x)} \text{Zn}_x \text{Fe}_{2.45-0.5x} \text{Mn}_{0.05} \text{O}_4$  ( $x$  为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)。原材料用分析纯的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnCO}_3$ , 采用一般的陶瓷工艺制备。加少量的 Mn 是为了降低材料的介电损耗(以下我们仅在计算每分子式磁矩时才提到)。所得样品经 X 射线衍射和化学分析测定都符合实验要求。

穆斯堡尔谱采用等加速电磁驱动型谱仪在透射方式下测得。源为  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  约 40 mCi, 速度定标均用金属铁箔。低温 77K 和 195K 采用液氮、干冰杜瓦装置获得。磁场用永久磁铁并置于  $r$  射线方向平行(即纵向磁场)。所有穆斯堡尔参数均经计算机拟合得到,  $\chi^2$  一般在 400 左右。

磁化强度数据用环秤法测得。

## 三、结果与讨论

### 1. 超精细场分布

图 1 是  $\text{Li}_{0.5(1-x)} \text{Zn}_x \text{Fe}_{2.5-0.5x} \text{O}_4$  在  $x$  取 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5, 室温加纵向磁场 6kOe 时所得的谱。对于  $x=0$  的谱, 我们可合理地拟合为二组六线谱所组成, 相应于 A 位和 B 位各一组谱线。随着  $x$  的增加, 可明显地看出谱线逐渐加宽。根据 Evans 的工作<sup>[6]</sup>, 可以认为谱线加宽主要由于 A 位的  $\text{Fe}^{3+}$  离子被非磁离子替代而使最近邻 B 位的超精细场有个分布所致。其分布几率可由下式给出:

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

这里  $n$  是指与 B 位最近邻的 A 位出现 Zn 离子的数目, 对于尖晶石型结构,  $0 < n < 6$ 。事实上, Pettit<sup>[5]</sup> 和 Dormann<sup>[11]</sup> 分别在 CoZn 和 LiZn 铁氧体的实验谱上, 按 (2) 式的假设都得到了成功的拟合。我们用同样的方法对所有谱进行拟合。这里仅举例画出  $x=0.3$  时负速度方向  $\Delta m = 3/2 \rightarrow \frac{1}{2}$  和  $\Delta m = 0 \left( \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} \right)$  的谱线组成(见图 2), 直线表示

表 1 图 1 各谱线经拟合后所得的参数,  $H_n$  为超精细磁场 (kOe),  $\delta$  为同质异能移位 (mm/s)

$x$	A		B(0)		B(1)		B(2)		B(3)		B(4)		$\bar{H}_{nB}$
	$H_n$	$\delta$	$H_n$	$\delta$	$H_n$	$\delta$	$H_n$	$\delta$	$H_n$	$\delta$	$H_n$	$\delta$	
0	494	0.27	515	0.35									
0.1	492	0.22	514	0.37	483	0.28	461	0.28	438	0.29			493
0.2	487	0.23	498	0.39	478	0.29	452	0.26	421	0.31			457
0.3	481	0.28	478	0.27	471	0.29	449	0.31	408	0.32	357	0.25	437
0.4	454	0.28	481	0.28	442	0.28	418	0.31	389	0.37	351	0.41	401
0.5	409	0.27			452	0.53	417	0.17	394	0.38	332	0.29	329

拟合后线的位置和相对强度. 表 1 列出了各谱线拟合后的参数值. 这里我们假设四极分裂都为零, 并且  $f_A \approx f_B$ .

表 1 中最后一列是根据 (2) 式求得的 B 位平均超精细场  $\bar{H}_{nB}$ .  $\bar{H}_{nB}$  和  $\bar{H}_{nA}$  是  $x$  的函数, 它们的关系见图 3. 从图 3 中可以看出在  $x = 0$  处, A 位的超精细场小于 B 位, 这是由于除了考虑  $Fe^{3+}$  在四面体位的共价效应外, 超精细场还强烈地受到该离子和近邻离子之间的超交换相互作用的影响. 对于 B 位  $Fe^{3+}$  通过  $O^{2-}$  都能和最近邻 A 位中的  $Fe^{3+}$  发生联系, 而 A 位中的  $Fe^{3+}$  平均只能有四分之三的几率与最近邻 B 位中  $Fe^{3+}$  发生联系, 所以 A 位超精细场小于 B 位是预期的. 当  $x$  增加后, B 位的平均超精细场几乎线性地随  $x$  增大而减小, A 位场起始一段变化很慢, 而当  $x$  接近 0.4 时, 则迅速下降. 这主要由于  $Zn^{2+}$  非磁离子替代后, 使 A 位中  $Fe^{3+}$  离子减少, 而 B 位中  $Fe^{3+}$  离子数变化不大, 形成与上述相反的作用. 在此同时我们还应该看到 A 亚点阵和 B 亚点阵二者不是孤立的, 应该看作是一个耦合体系<sup>[6]</sup>, 所以当高  $x$  值时, B 位超精细场的迅速下降也会影响到 A 位.

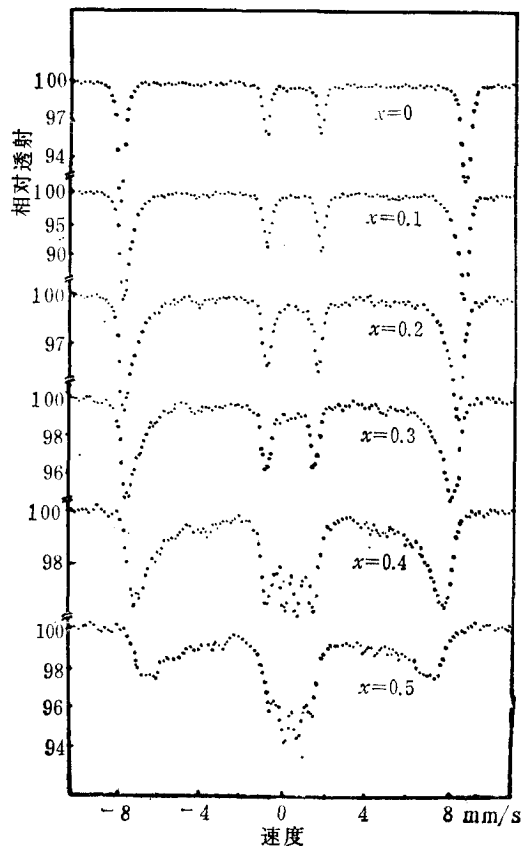
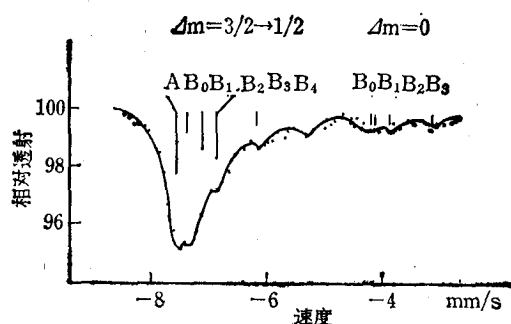
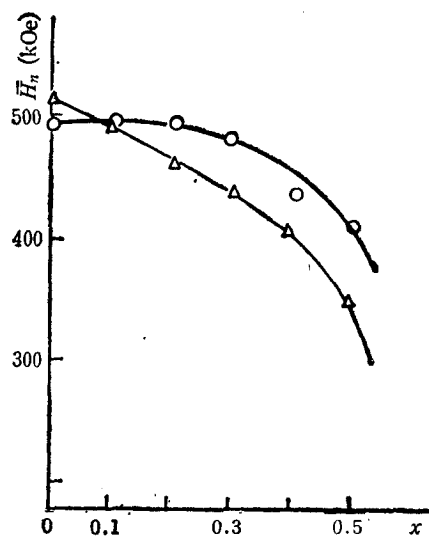


图 1

## 2. 倾角分布

在图 1 中可清楚地看到, 当我们在平行于  $\gamma$  射线方向加外磁场时, 除  $x = 0$  的样品外, 其余  $\Delta m = 0$  的线并不完全消失, 表示在这些样品中一定有些  $Fe^{3+}$  离子的磁矩相对于外场方向有一夹角, 并随  $x$  增加而变大. 这一点可以定性地被认为由于 A 位中的  $Fe^{3+}$  离子被取代, 会减弱 A—B 超交换相互作用, 而 B—B 的作用可认为基本不变. 当这两种作用的相对强度发生变化时, 必然导致某些  $Fe^{3+}$  离子在 B 位自旋平行排列的偏离, 出现自旋倾角甚至自旋翻转.

几种倾角的理论模型已经提出<sup>[12,13]</sup>. 其中应用得较普遍的局域倾角模型是由 Rosenzweig 在研究石榴石铁氧体中发展的. 他用能量极小值的条件, 可以证明如果存在两个亚点阵的结构中, 倾角只可能发生在一种晶位上. 关于 Zn 替代的铁氧体倾角只发生在 B 位而不发生在 A 位. 不同的作者看法并不一致, Pettit<sup>[5]</sup> 在 CoZn 铁氧体的工作中, 认为 A 位磁矩也有倾角, 但很小. 在 LiZn 铁氧体的工作中, 许多作者认为倾角只发生在 B 位上. 例如, Dionne<sup>[14]</sup> 在计算 LiZn 铁氧体分子场系数时, 假定倾角发生在 B 位可得到

图2 经拟合后,  $\text{Li}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$  谱线的最左边部分图3 从表1所列的平均超精细场  $\bar{H}_n$  (包括A位和B位)与  $x$  的关系  
○为A位; △为B位

与实验较为一致的结果。Rosenberg 等人<sup>[6]</sup>在加纵向强磁场所测得的穆斯堡尔谱,可见A位和B位谱分开。得到结果证明倾角只发生在B位上。在我们的实验中,图1所示  $x=0$  的谱,没有发现  $\Delta m=0$  的线存在,这说明B晶位的非磁离子  $\text{Li}^{1+}$  并没有引起A位的倾角发生,而相反随着A位中  $\text{Zn}^{2+}$  离子的增加,倾角明显出现。这也间接地说明了关于  $\text{LiZn}$  铁氧体倾角只发生在B位的假定是较为合理的。于是可以写出

$$\cos \bar{\theta}(n, x) = \sum_{n=0}^6 P(x, n) \cos \theta_n. \quad (3)$$

$\theta_n$  可由穆斯堡尔线强度相应于  $\gamma$  射线与外场之间夹角的关系求出,即

$$\theta_n = \text{Arc sin} \left[ \frac{3/2 (A_{2,5}/A_{1,6})}{1 + 3/4 (A_{2,5}/A_{1,6})} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

其中  $A_{2,5}$  和  $A_{1,6}$  分别表示各个亚谱的2,5线和1,6线的面积。根据(3)和(4)式算得平均倾角  $\bar{\theta}$  值列于表2中。

表 2

$x$	穆斯堡尔谱测量		磁 测 量	
	$\bar{\theta}_n(^{\circ})$	$n_B(\mu_B)$	$\sigma(\text{Gcm}^3/\text{g})$	$n'_B(\mu_B)$
0	0	2.21	59.7	2.21
0.1	15.4	2.56	72.2	2.72
0.2	16.8	2.97	78.9	3.02
0.3	22.9	3.25	80.8	3.14
0.4	40.5	2.63	65.4	2.58
0.5	44.2	2.36	53.4	2.14

从穆斯堡尔方法测得的倾角原则上可以定量地计算样品的磁化强度,并与磁测量得到的数据进行比较.但由于 $^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔研究只能提供铁磁矩成角的信息,若铁氧体中含有 $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ 等磁性离子往往会对分析带来困难,所得的结果偏差较大.而 $\text{Li}^{1+}$ 是非磁性离子,我们用LiZn铁氧体做这样的比较是相当有利的.为了用已经测得的倾角计算室温下的磁化强度,我们根据每一个亚点阵 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的平均超精细场和磁化强度都与净自旋 $\langle S_z \rangle$ 成比例的关系<sup>[15]</sup>,得到在室温下计算每个化学分子式玻尔磁子数的公式

$$n_B(x, T) = \left\{ \left[ \frac{|\bar{H}_{nB}(x, T)|}{|\bar{H}_{nB}(x, 0)|} (1.45 + 0.5x) \cos \bar{\theta}_n - \frac{|\bar{H}_{nA}(x, T)|}{|\bar{H}_{nA}(x, 0)|} (1 - x) \right] \mu(\text{Fe}^{3+}) - 0.05 \mu(\text{Mn}^{3+}) \right\}. \quad (5)$$

式中 $\bar{H}_{nB}(x, T)$ 和 $\bar{H}_{nA}(x, T)$ 分别表示某一温度下B位和A位的平均超精细场, $\bar{H}_{nB}(x, 0)$ 和 $\bar{H}_{nA}(x, 0)$ 表示在 $T = 0\text{K}$ ,各 $x$ 值所对应的平均超精细场.我们这里取用文献[11]所提供的数据, $H_{nB}(0.4\text{K}) = 535\text{kOe}$ , $H_{nA}(0.4\text{K}) = 520\text{kOe}$ ,以及根据作者从实验中得到在A位每个 $\text{Zn}^{2+}$ 离子替代将使B位超精细场减小11kOe,而A位场变化很小的结果,经推算得到各对应的值 $H_{nB}(x, 0)$ 可代入(5)式.这里 $\mu(\text{Fe}^{3+})$ 是 $\text{Fe}^{3+}$ 离子的磁子数,取值为5.0; $\text{Mn}^{3+}$ 离子的 $\mu(\text{Mn}^{3+})$ 取4.0,由于量很少,认为它对倾角不发生影响.

磁测量中每个分子式玻尔磁子数 $n'_B$ 是从室温下测定的 $\sigma(x)$ 值计算得到

$$n'_B(x) = \frac{\sigma(x)M}{N \cdot \mu_B}. \quad (6)$$

式中 $N$ 是阿伏伽德罗常数, $M$ 是分子量.把测得的倾角和 $\sigma(x)$ 值分别代入(5)和(6)式,并与算得的 $n_B$ 和 $n'_B$ 一起列于表2,画出 $n_B-x$ 曲线(图4).

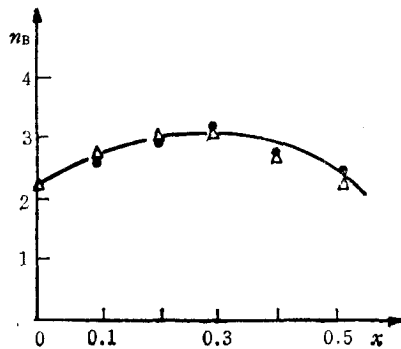


图4  $n_B-x$ 关系曲线

●为磁测量; △为穆斯堡尔谱测量

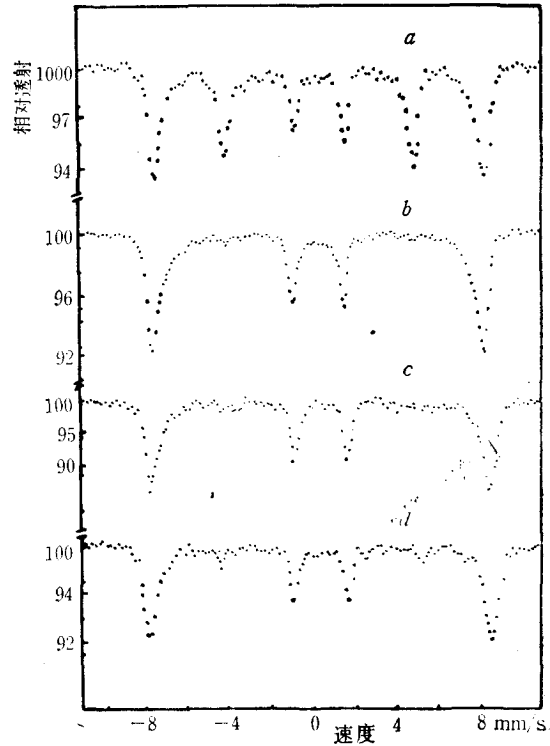


图5  $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$  穆斯堡尔谱

a 为室温,不加磁场; b 为室温,加 6kOe 纵向磁场;  
c 为 195K,加 6kOe 纵向磁场; d 为 77K,加 6kOe  
纵向磁场

从所列的数据看到二者符合得较好。

为了进一步确认  $x$  取低值时倾角的存在以及倾角与温度的关系, 我们选取  $x = 0.2$  的样品, 分别在 195K 和 77K 加纵向磁场测谱, 见图 5。用同样的方法算得相应的  $\theta_n$  值为  $19^\circ$  和  $22^\circ$ 。这表明在  $x = 0.2$  时, 倾角随温度降低而增大。这与 Murthy<sup>[4]</sup> 对 NiZn 铁氧体用中子衍射得到的倾角与温度关系是相似的。

综上所述, 我们认为 LiZn 铁氧体在室温加 6kOe 纵向磁场条件下, 可观察到倾角的存在, 并随  $x$  的增加或温度降低而变大。同时在样品中只含铁一种磁性离子的情况下,  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔数据可以和磁测量所得的结果进行比较。因此可以说穆斯堡尔方法, 包括它与其它实验手段的配合, 对进一步深入研究铁氧体磁亚点阵的微观结构是很有用的。

本文在撰写过程中得到中国科学院上海冶金研究所曾训一同志和本校周乃扶老师的指导和帮助, 吴正同志参加计算机解谱工作, 在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Y. Ishikawa, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 1054.
- [2] P. Raj and S. K. Kulshreshtha, *Phys. Stat. Solidi*, **A4**(1971), 501.
- [3] Y. Yafet and C. Kittel, *Phys. Rev.*, **87**(1952), 290.
- [4] N. S. Satya. Murthy, M. G. Natra, S. I. Youssef, R. J. Begun and C. M. Srivastava, *Phys. Rev.*, **181**(1969), 969.
- [5] G. A. Pettit, D. W. Foroster, *Phys. Rev.*, **B4**(1971), 3912.
- [6] J. M. Daniels and A. Rosencwaig, *Can. J. Phys.*, **48**(1970), 381.
- [7] A. Narayanasamy and L. Häggström, *J. Phys.*, **C16**(1983), 591.
- [8] J. W. Young and J. Smit, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 2344.
- [9] M. Rosenberg, P. Deppe, S. Deg, U. Janssen, C. E. Patton and C. A. Edmondson, *IEEE Trans. On mag.*, **MAG-18**(1982), 1616.
- [10] B. J. Evans and L. J. Swartzewdluber, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 1628.
- [11] J. L. Dormann, *Rev. Phys. Appl.*, **13**(1980), 1113.
- [12] I. Nowik, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 5184.
- [13] A. Rosencwaig, *Can. J. Phys.*, **48**(1970), 2857.
- [14] G. F. Diopne, *J. Appl. Phys.*, **45**(1974), 3621.
- [15] R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marnov and Ofer, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 743.

## MÖSSBAUER STUDY OF MAGNETIC STRUCTURE IN LITHIUM-ZINC FERRITES

YANG XIE-LONG GU YUAN-JI TANG HUAN

*(Department of Physics, East China Normal University)*

HE RUI-YUN HE PI-MO

*(Southwestern Institute of Applied Magnetism)*

### ABSTRACT

The Mössbauer spectra of the ferrite system,  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ , were studied at 77 K, 195 K and room temperature in an external magnetic field parallel to the gamma-ray direction. With increasing  $x$  and decreasing temperature, the second and the fifth lines of the six magnetic splittings were observed to become clearer, which proves convincingly the existence of canting of the moment of  $\text{Fe}^{3+}$  populated in the (B)-sublattice of the LiZn-ferrites. The agreement between magnetizations calculated on the basis of Mössbauer parameters and measured by the magnetic experiment is satisfactory.