JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 17, SUPPLEMENT B-1, 1962
PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETISM AND CRYSTALLOGRAPHY, 1961, VOL. I

Traînage Magnétique dans les Solutions Solides de Ferrites de Manganèse et de Ferrites de Nickel avec la Magnétite*

Magnetic After-Effect in Solid Solutions of Mn and Ni-Ferrites with Magnetite

ALEKSANDER BRAGIŃSKI**, ANDRÉ MARAIS AND THÉRÈSE MERCERON
Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide
Bellevue (S. et O.), France

L'étude du traînage magnétique dans la magnétite met en évidence, au dessus de 0°C, un spectre de désaccommodation de la perméabilité comportant trois effets attribués tous les trois à la diffusion d'ions ferreux en présence de lacunes. L'existence et l'intensité de ces effets dépendent de la concentration en lacunes qui doit dépasser une valeur minimum, différente pour chaque effet. Des spectres semblables existent dans les systèmes $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$, $Ni_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ pour le domaine de composition $0<x<1$.

Une substitution de zinc dans ces systèmes influence l'intensité et la température de ces phénomènes. Ces effets qui apparaissent dans des domaines de température différents peuvent s'expliquer par la formation ou le réarrangement de configurations Fe^{2+} dans les sites B non équivalents, afin de diminuer le couple de torsion dû à la contribution des ions Fe^{2+} à l'anisotropie magnétique.

The study of magnetic after-effect in magnetite reveals above 0°C a permeability disaccommodation spectrum composed from three different effects, all attributed to the diffusion of ferrous ions in the presence of vacancies. The existence and intensity of these effects depends upon vacancy-concentration which should exceed some minimal value being different for each effect. In the $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ and $Ni_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ systems similar disaccommodation spectra exist in the composition range $0<x<1$. Additional Zn substitutions influence intensity or temperature of some effects. All these effects occuring in separate temperature ranges could be explained by formation or rearrangement of different Fe^{2+} configurations in nonequivalent octahedral lattice sites, in order to minimize the torque due to magnetic anisotropy contribution of Fe^{2+} ions.

Nous avons montré précédemment que dans les ferrites appartenant aux systèmes $(Ni, Zn)_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ et $(Mn, Zn)_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ $(0{,}85 \leq x \leq 1{,}0)$ la désaccommodation de la perméabilité magnétique (DA) au-dessus de 0°C se manifeste lorsque l'échantillon contient simultanément des ions ferreux et des lacunes[1]. L'examen des spectres de température a mis en évidence trois maxima de désaccommodation dans les ferrites de Ni-Zn et deux dans les ferrites de Mn-Zn[1,2].

Les énergies d'activation sensiblement identiques, et l'influence sur chacun des effets des concentrations en Fe^{2+} et en lacunes, nous ont conduits à étudier la DA en fonction de x et $\gamma (0 \leq x \leq 1,\ 0 \leq \gamma \leq 0{,}2)$ dans les systèmes $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$, $Ni_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ et dans les mêmes systèmes avec substitutions d'ions Zn.

Les mesures ont été faites avec un Pont de Maxwell-Wien sur des échantillons polycristallins, dans le domaine de température compris entre H_2 ou N_2 liquide et les points de Curie respectifs. L'intensité du champ de mesure est de 10 mOe, sa fréquence de 1 kHz. La perméabilité est mesurée en fonction du temps t; $DA=(\mu_0-\mu_{30})/\mu_0$, où μ_0 représente la valeur trouvée une seconde environ après la désaimantation et μ_{30}, trente minutes après. Les énergies d'activation ont été déterminées par approximation de la courbe $\mu(t)$ avec la fonction de traînage $\psi(t)$[3].

Notre point de départ a été la magnétite, $x=0$. Les spectres de DA trouvés pour différentes valeurs de γ sont représentés à la Fig. 1. A une valeur de γ correspond une concentration définie de lacunes. Pour $\gamma \leq 0$ il n'y a pas de DA au-dessus de 0°C. Pour

* This paper was read by R. Vautier.

** En congé d'absence du Laboratoire de Recherches "Polfer" Varsovie, Pologne.

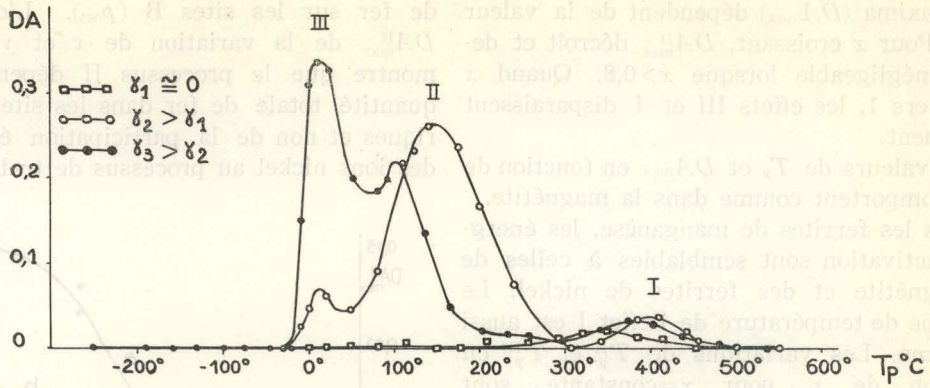

Fig. 1. Spectres de désaccommodation de la magnétite $Fe_3O_{4+\gamma}$ pour différentes valeurs de γ.

des valeurs positives et croissantes de γ, trois maxima de DA: I, II, III apparaissent dans des domaines de température séparés. Une concentration minimum de lacunes est nécessaire à la présence de chaque effet et $\gamma^{I}_{min} < \gamma^{II}_{min} < \gamma^{III}_{min}$. Lorsque γ augmente à partir de γ_{min}, l'intensité des maxima de désaccommodation DA_{max} d'abord faible croît rapidement. Pour $\gamma \gg \gamma_{min}$, les valeurs de DA^{I}_{max} et DA^{II}_{max} diminuent respectivement au profit des effets II et III. De plus, les maxima sont déplacés vers les basses températures. Les énergies d'activation trouvées ont les valeurs; $W_I = 1{,}8 \pm 0{,}3$ eV, $W_{II} = 0{,}85 \pm 0{,}1$ eV, $W_{III} = 0{,}85 \pm 0{,}1$ eV, (on n'a pas tenu compte de l'influence éventuelle de la valeur de γ).

L'étude successive des systèmes $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ et $Ni_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ a révélé la présence des effets I, II, III, pour presque toutes les compositions $(0 < x < 1)$ contenant des concentrations suffisantes en lacunes $(\gamma > \gamma_{min})$.

Dans les ferrites de nickel les énergies d'activation W_I, W_{II}, W_{III} sont les mêmes que celles trouvées dans la magnétite et les températures T_p des maxima de DA sont sensiblement équivalentes (Fig. 2). Les intensités

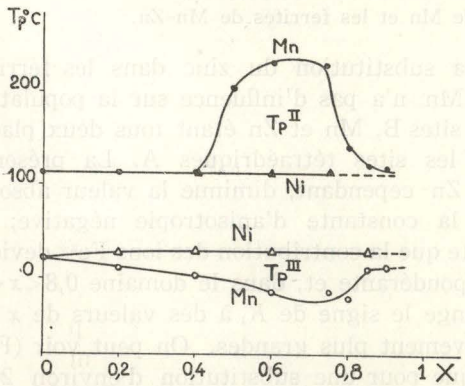

Fig. 2. Température des maxima des effets II et III en fonction de la composition. $\gamma \simeq$ constante.

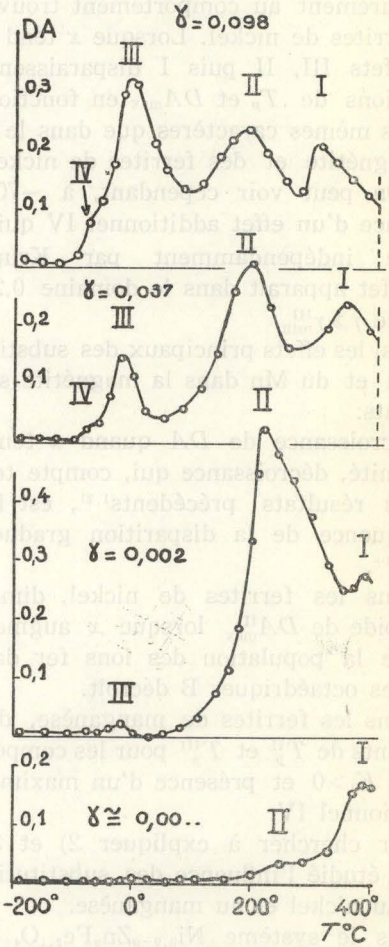

Fig. 3. Spectres de désaccommodation de $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_{4+\gamma}$, pour différentes valeurs de γ.

des maxima (DA_{max}) dépendent de la valeur de x. Pour x croissant, DA^{II}_{max} décroît et devient négligeable lorsque $x>0{,}8$. Quand x tend vers 1, les effets III et I disparaissent également.

Les valeurs de T_p et DA_{max} en fonction de γ se comportent comme dans la magnétite.

Dans les ferrites de manganèse, les énergies d'activation sont semblables à celles de la magnétite et des ferrites de nickel. Le domaine de température de l'effet I est aussi le même. Les variations de T^{II}_p et T^{III}_p en fonction de x, pour γ=constante, sont différentes de celles trouvées dans les ferrites de nickel. Dans le domaine $0{,}5<x<0{,}8$ où la constante d'anisotropie cubique K_1 est positive, T^{II}_p d'abord égal à 100°C environ, s'élève jusqu'à plus de 200°C et T^{III}_p décroît de 10-20°C à approximativement −20°C (Fig. 2). Le DA^{II}_{max} demeure grand jusqu'à $x\geq 0{,}8$ contrairement au comportement trouvé dans les ferrites de nickel. Lorsque x tend vers 1, les effets III, II puis I disparaissent. Les variations de T_p et DA_{max} en fonction de γ ont les mêmes caractères que dans le cas de la magnétite et des ferrites de nickel (Fig. 3). On peut voir cependant, à −70°C, la présence d'un effet additionnel IV qui a été trouvé indépendamment par Krupička[4]. Cet effet apparaît dans le domaine $0{,}2\leq x\leq 1$ lorsque $\gamma \gg \gamma^{III}_{min}$.

Ainsi les effets principaux des substitutions du Ni et du Mn dans la magnétite sont les suivants:

1) Décroissance de DA quand x tend vers l'unité, décroissance qui, compte tenu de nos résultats précédents[1,2], est la conséquence de la disparition graduelle de Fe^{2+}.
2) Dans les ferrites de nickel, diminution rapide de DA^{II}_{max} lorsque x augmente et que la population des ions fer dans les sites octaédriques B décroît.
3) Dans les ferrites de manganèse, déplacements de T^{II}_p et T^{III}_p pour les compositions où $K_1>0$ et présence d'un maximum additionnel IV.

Pour chercher à expliquer 2) et 3) nous avons étudié l'influence des substitutions de zinc au nickel et au manganèse.

Dans le système $Ni_{0,9-y}Zn_yFe_{2,1}O_{4+\gamma}$, $0\leq y \leq 0.6$, $\gamma^{II}_{min}<\gamma<\gamma^{III}_{min}$, l'intensité du maximum II augmente en fonction de la population de fer sur les sites B (p_{oct}). L'effet sur DA^{II}_{max} de la variation de x et y (Fig. 4) montre que le processus II dépend de la quantité totale de fer dans les sites octaédriques et non de la participation éventuelle des ions nickel au processus de traînage.

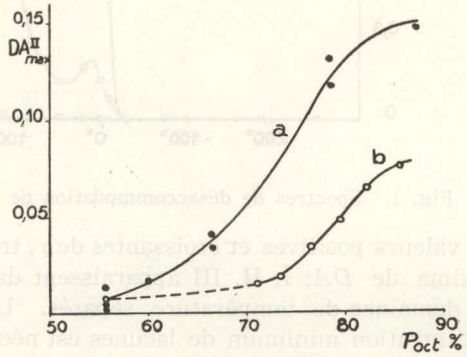

Fig. 4. Intensité de l'effet II dans les ferrites de nickel en fonction du pourcentage de sites octaédriques occupés par le fer:
a) $Ni_xFe_{3-x}O_{4+\gamma_1}$, x variable
b) $Ni_{0.9-y}Zn_yFe_{2.1}O_{4+\gamma_2}$, y variable, ($\gamma_1 \neq \gamma_2$).

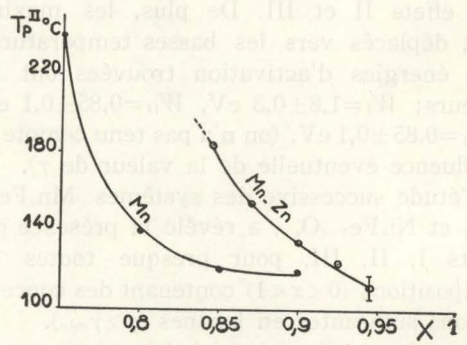

Fig. 5. Température du maximum de l'effet II en fonction de la composition pour les ferrites de Mn et les ferrites de Mn-Zn.

La substitution du zinc dans les ferrites de Mn n'a pas d'influence sur la population des sites B, Mn et Zn étant tous deux placés sur les sites tétraédriques A. La présence de Zn cependant, diminue la valeur absolue de la constante d'anisotropie négative, de sorte que la contribution des ions Fe^{2+} devient prépondérante et, dans le domaine $0{,}8<x<1$, change le signe de K_1 à des valeurs de x relativement plus grandes. On peut voir (Fig. 5) que pour une substitution d'environ 20% mol. de zinc dans le système $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ l'augmentation de T^{II}_p a lieu pour des valeurs

de x plus grandes que dans le cas du ferrite de Mn sans Zn. Ainsi la relation entre T_p^{II} et x serait due à des changements de l'axe de facile aimantation. L'effet IV reste à expliquer. Toutefois, les résultats montrent qu'il se manifeste seulement en présence d'ions Mn.

La conclusion de tous ces résultats est que, dans les ferrites cubiques riches en fer, la *DA* au-dessus de 0°C est un processus de diffusion ionique dû à la présence simultanée de Fe^{2+} et de lacunes. Nous envisageons une interprétation basée sur le modèle d'anisotropie de l'ion Fe^{2+} développé par Slonczewski[5], en supposant l'existence dans les sites B non équivalents de configurations géométriques variées des ions Fe^{2+} et des lacunes. Ces configurations pourraient se réarranger d'elles mêmes par migration de lacunes quand la direction de l'aimantation change dans un domaine magnétique de l'une à l'autre direction équivalente [111] ou [100] sous l'action d'un champ alternatif de désaimantation. Par manque de place, nous n'avons pu développer suffisamment nos conclusions. Nous nous proposons de les reprendre dans une publication ultérieure en 1962.

Références

1 A. Marais et Th. Merceron: Compt. rend. **252**, 23 (1961) 3553.
A. Bragiński, A. Marais et Th. Merceron: Compt. rend. **253**, 2 (1961) 239.
2 A. Marais et Th. Merceron: Compt. rend. **249**, 23 (1959) 2511.
3 R. Becker and W. Döring: "Ferromagnetismus" Springer Verlag, Berlin (1939).
4 S. Krupička et F. Vilim: Czech. J. Phys. **B 11** (1961) 10.
5 J. C. Slonczewski: J. Appl. Phys. **32** (1961) 253S.

DISCUSSION

S. Iida: I think, in your case of magnetite, the values of γ are so large, that there may be 1) a possibility of participation of αFe_2O_3 or stacking faults to the uniaxial anisotropy, the shape of which can be somewhat affected by the direction of magnetization or 2) a possibility of existence of directional short range order of vacancies. They might be responsible either one of your peaks.