

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

K. Závěta

Ferrity jako ferromagnetické polovodiče

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 6 (1961), No. 4, 205--216

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139914>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1961

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

technice. Je pravděpodobné, že vývoj půjde tím směrem, že elementární operace se nebudou provádět pomocí vnějších obvodů, nýbrž že se využije procesů v pevné látce samotné.

Druhým závažným oborem je řešení otázky transformace energie. Pokud se nevyřeší otázka získávání energie syntézou lehkých jader, sáhne lidstvo pravděpodobně k získávání elektrické energie z energie slunečního záření ve velkém měřítku. Už dnes je jisté, že polovodiče se uplatní při hospodárném vytápění domů i v chladičské technice a možná, že i při účinné přeměně energie tepelné v elektrickou. Je pravděpodobné, že elektroluminiscenční zdroje se pronikavě uplatní v osvětlovací technice. Pokrok v tomto směru stejně jako ve směru prvním je založen na základním výzkumu, objasňujícím elementární procesy v pevných látkách, a úzce souvisí s výzkumem zaměřeným v prvním směru.

Konečně třetí směr záleží v objasnění fyzikálních příčin mechanických vlastností pevných látek. Lze předpokládat, že podaří-li se pochopit podstatu mechanických vlastností v hlubší míře, než to dosud bylo možné, povede to v tomto oboru k pokroku zásadního významu pro hutnický a strojírenský průmysl, které se dosud opírají jen o dlouhodobé empirické zkušenosti. Nové technické úkoly vyžadují materiály s dobrými mechanickými vlastnostmi v neobvyklých podmínkách (např. při vysokých teplotách, tlacích apod.); teprve poznání mikrofyzikálních zákonitostí povede k zvládnutí tohoto obtížného oboru.

Použití velkých samočinných počítačů urychlí nepochybně v blízké budoucnosti řešení problému mnoha částic vzájemně vázaných. K tomu účelu bude ovšem třeba měřením co nejpřesněji určit potřebné konstanty a parametry a po případě další veličiny pro kontrolu výpočtu. Z toho důvodu bude nutné, aby ústav byl v rámci své specializace, tj. ve fyzice pevných látek, co nejdokonaleji vybaven personálně i po stránce experimentální a měřicí techniky, aby tak mohl soustředěným úsilím v krátké době řešit požadované úkoly.

Vývoj ústavu technické fyziky ukazuje přesvědčivě, jaký zásadní význam pro rozvoj naší fyziky mělo vítězství těch ideí, za něž bojovala od svého vzniku Komunistická strana Československa a které určily vědě tak důležitou úlohu při budování socialismu. Ohromný rozmach naší fyziky dnes proti období buržoasní republiky vynikne tím více, uvědomíme-li si, že Ústav technické fyziky není dnes jediným fyzikálním pracovištěm u nás, že tu již dnes existuje několik dalších pracovišť, které dosáhly již vynikajících úspěchů. Začlenění fyziky do řešení komplexních úkolů státního plánu dává fyzice další možnosti rozvoje a staví před ní perspektivy, které jsou uskutečnitelné jen v komunistické společnosti.

## FERRITY JAKO FERROMAGNETICKÉ POLOVODIČE

K. ZÁVĚTA, Praha

### ÚVOD

Vedle klasických ferromagnetických materiálů kovových, a to buď prvků — železo, nikl, kobalt — nebo kovových slitin, se v posledních letech rozšiřuje technické použití ferromagnetik nekovových.

Jsou to nejčastěji složitější kysličníkové sloučeniny trojmocného železa a dalšího prvku, kterým v nejjednodušším případě bývá dvojmocný kov; tyto sloučeniny nazýváme ferrity. Nejnámějším příkladem ferritu, který se v přírodě vyskytuje dokonce v monokrystalické formě, je magnetit, podvojný kysličník železato-železitý, jehož chemický vzorec je  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Stojí za povšimnutí, že přirozený magnetit byl vlastně prvou látkou, u níž byly již ve starověku pozorovány vlastnosti podle dnešní terminologie ferromagnetické.

Řada ferritů nejrůznějšího složení byla uměle připravena chemickou cestou začátkem tohoto století HILPERTEM. Magnetické vlastnosti jím připravených ferritů však byly tak špatné, že jejich praktické použití vůbec nepřicházelo v úvahu, a to patrně bylo důvodem, proč se na téměř třicet let vývoj v tomto směru takřka zastavil. Podstatný obrát znamenaly výsledky dlouholetých prací holandských fyziků vedených SMOEKEM, jež byly publikovány těsně po druhé světové válce [1]. Jejich ferritové materiály byly připraveny keramickým způsobem a bylo u nich dosaženo magnetických parametrů alespoň řádově srovnatelných s kovy. Z hlediska praktických aplikací ve střídavých polích jsou však elektrické vlastnosti ferritů mnohem výhodnější, což je hlavní příčinou jejich rychlého rozšíření v slaboproudé elektrotechnice.

Po druhé světové válce se velmi rychle s objevováním nových ferritových materiálů s různými specifickými vlastnostmi dále rozšiřují možnosti aplikací v dalších oborech a dnes můžeme říci, že se již ferrity staly při nejmenším rovnocennými partnery klasických ferromagnetik kovových. Hlavní předností ferritů je ve srovnání s kovy jejich specifický odpor, jehož hodnoty v některých případech dosahují velikosti charakteristické spíše pro izolátory. Tato vlastnost, kromě vhodných parametrů magnetických, umožňuje užití ferritů i při nejvyšších frekvencích v pásmu centimetrových vln, kde kovová ferromagnetika již vůbec nepřicházejí v úvahu. Aplikační možnosti ferritů v tomto oboru kmitočtů jsou tak široké, že se jimi nebudeme moci zabývat; čtenář se o nich může poučit např. v pracích [2, 3].

Jak jsme zhruba ukázali, je technické užití ferritů podmíněno často jejich vlastnostmi elektrickými, přesto však většina publikovaných prací se týká pro aplikace podstatných a neméně zajímavých magnetických vlastností ferritů. Pokusíme se proto pouze o stručné shrnutí výsledků studia tzv. magnetického stavu a větší pozornost, než je v pojednáních o ferritech obvyklé, budeme věnovat popisu jejich elektrických vlastností.

## CHEMICKÉ SLOŽENÍ A KRYSTALOVÁ STRUKTURA FERRITŮ

Prakticky všechny dosud technicky užívané ferrity, zvláště magneticky měkké, jsou v podstatě podvojně kysličníky trojmocného železa a nějakého dalšího dvojmocného kovu. Protože mnohé z ferritů obsahujících různé dvojmocné kovové ionty tvoří snadno tuhé roztoky, můžeme psát obecnou formuli tzv. směsného ferritu ve tvaru



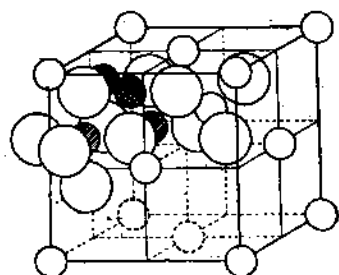
v němž  $\text{Me}_{(i)}$  značí dvojmocný kov. Vzorec (1) popisuje ferrit z hlediska chemického stechiometrický, tj. takový, v němž obsah kyslíku přesně odpovídá množství dvojmocných kovových iontů a trojmocného železa. Protože obvyklá keramická příprava těchto látek vede často k odchylkám od stechiometrie (máme zatím na mysli uvedenou stechiometrii chemickou), je nutno přesné

chemické složení ferritu kromě zavedených již čísel  $a$ , a  $b$  charakterisovat odchylku obsahu kyslíku od stechiometrického poměru.

Všimněme si nyní alespoň význačných rysů krystalové struktury těchto látek. Většina dosud uvažovaných ferritů je isomorfní s minerálem spinelem — aluminátem hořečnatým  $MgAl_2O_4$  — podle něhož také tato struktura má své jméno.

Základem spinelové struktury je plošně centrovaná kubická mříž kyslíkových aniontů; jak je známo, je tato mřížka vedle mřížky hexagonální jediným uspořádáním, které vede při kulové symetrii jednotlivých částic k maximálnímu vyplnění objemu krystalu. Představíme-li si jednotlivé ionty kyslíku jako tuhé koule vzájemně se dotýkající, můžeme nevyplněné dutiny rozdělit do dvou skupin. Jsou to v první řadě dutiny, jejichž středy leží v polovině hrany resp. ve středu základní krychle kyslíkových iontů. Kolem této dutiny jsou s ní sousedící ionty kyslíku uspořádány do pravidelného osmistěnu, proto tuto možnou polohu kationtu nazýváme oktaedrickou. Druhý typ dutiny, pouze o málo menší, má střed ve čtvrtině tělesné uhlopříčky základní krychle a nejbližší sousední ionty kyslíku leží ve vrcholech pravidelného čtyřstěnu — proto tyto polohy označujeme jako tetraedrické. Je přirozené, že při obsazení určitého množství uvedených poloh kationty poněkud většimi, než dovolují rozměry dutiny, změní se do jisté míry i symetrie kyslíkové mřížky; od této distorse, kterou je možno popsat zpravidla pomocí jediného parametru, v dalším výkladu zcela odhlédneme.

V ideálním spinelu bez vakancí a mezimřížkových iontů, znázorněném na obr. 1, obsahuje elementární cela 32 kyslíkových iontů; tetraedrických poloh je obsazeno 8, oktaedrických 16. Z této podmínky dospíváme k druhému pojmu stechiometrie — s hlediska struktury považujeme za stechiometrický takový spinel, v němž na čtyři ionty kyslíku připadají právě tři kationty. Tuto podmínku spolu se zachováním elektron neutrality krystalu lze obecně splnit několika různými volbami valencí; pro nás nejzajímavější je spinel typu  $Me^{2+}Me_3^+O_4^{2-}$ , kde trojmocným kovem je železo a dvojmocným kovem může být Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd nebo jejich prakticky libovolná kombinace.



Obr. 1. Model spinelové krystalové mřížky. Velká krychle označuje elementární celu; velké kroužky představují ionty kyslíku, malé kroužky — obsazené tetraedrické polohy, šrafované kroužky — obsazené oktaedrické polohy.

Podle rozložení kationtů na oktaedrické a tetraedrické polohy mluvíme o spinelu normálním, inverzním případně smíšeném. Normálním spinelem rozumíme takový, v němž na ekvivalentních místech se nalézají totožné ionty; v případě ferritů tedy v oktaedrických polohách jsou umístěny trojmocné ionty železa a tetraedrické polohy jsou obsazeny kationty dvojmocnými. Podle užívaného značení vyjadřujeme tento případ vzorcem

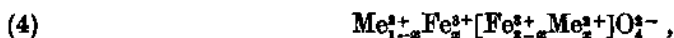


v němž hranatá závorka označuje obsazení oktaedrických poloh. V inverzním spinelu je polovina poloh oktaedrických obsazena ionty  $Fe^{3+}$  a druhá polovina dvojmocnými kationty. Zbývající ionty železité se pak nalézají v polohách

tetraedrických, takže ve stejném značení pro inverzní spinel můžeme psát



Ve skutečnosti jsou však skoro všechny ferrity spinely alespoň částečně smíšenými a tvoří přechod mezi těmito dvěma mezními případy. Smíšené spinely lze popsat vzorcem



v němž  $x$  nazýváme stupněm inverznosti spinelu. Jako příklad normálního spinelu, pro nějž je  $x = 0$ , uveďme ferrit zinečnatý a kadmnatý; na druhé straně pak magnetit představuje spinel prakticky úplně inverzní, tj.  $x = 1$ . Podrobněji se může čtenář seznámit se spinelovou strukturou např. v práci [2].

Kromě kubických ferritů, jejichž chemickým složením a krystalovou strukturou jsme se zabývali poněkud blíže, zařazujeme mezi ferrity i látky složitější, resp. se složitějšími strukturami. Připomeňme z nich především ferrity obsahující barium, jehož iontový poloměr je příliš velký, než aby tento dvojmocný iont mohl být zabudován do kubické spinelové mříže. Ferrit barnatý chemického složení  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  má strukturu hexagonální [2] příbuznou spinelové a svými magnetickými vlastnostmi se řadí mezi materiály magneticky tvrdé, jak se dá při této krystalové symetrii očekávat.

Nemůžeme konečně vynechat, zvláště pro jejich zajímavé magnetické a optické vlastnosti, sloučeniny typu  $\text{R}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{2-})_3$ , které jsou též někdy počítány k ferritům; v uvedeném vzorci R znamená vzácnou zeminu, případně yttrium. Přesně řečeno zahrnujeme do tohoto typu látek i takové, v nichž je část trojmocných iontů železa nahrazena některými trojmocnými kovovými ionty vhodné velikosti. Tyto sloučeniny krystalují v granátové struktuře, jež je charakterisována koordinací kyslíkových iontů nejbližše sousedních ke kationtu podobně jako spinel jednak oktaedrickou (tyto polohy připadají dvě na uvedenou „molekulu“), jednak tetraedrickou (3 polohy). Na rozdíl od spinelu jsou další tři ionty (jsou to zpravidla velké ionty vzácných zemin resp. Y) umístěny uprostřed dvanáctistěny, v jehož osmi rozích se nalézají kyslíkové ionty. Tyto polohy analogicky nazýváme dodekaedrickými.

Z uvedeného hrubého přehledu si můžeme udělati představu o tom, jak bohaté možnosti různých složení se nám u ferritů nabízejí. S nimi pak je spojena široká škála různých fyzikálních vlastností, jimiž se vzájemně tyto v podstatě příbuzné látky odlišují.

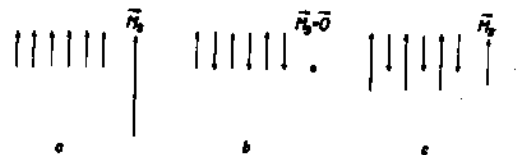
### MAGNETICKÁ STRUKTURA FERRITŮ

Po magnetické stránce jsou ferrity podobné látkám ferromagnetickým — dosahují i v slabých polích vysoké magnetizace (tj. mají vysokou susceptibilitu), jeví hysterezi atd. Tyto vlastnosti již v r. 1907 vysvětlil kvalitativně P. Weiss zavedením představy oblastí (nyní jim říkáme Weissovy oblasti či domény), které jsou i při nulovém poli zmagnetovány do nasycení, tj. jednotlivé momenty iontů či atomů jsou vzájemně rovnoběžné. Nulový výsledný moment ferromagnetického tělesa je způsoben tím, že magnetické momenty jednotlivých domén jsou rozloženy do různých směrů a uspořádávají se až ve vnějším poli. Tím se tyto látky liší podstatně od paramagnetik, jejichž jednotlivé částice také mají vlastní magnetický moment, kde však ke značnějšímu uspořádání momentů proti působení tepelného pohybu dochází s výjimkou velmi nízkých teplot až při obrovských intenzitách vnějšího pole.

Vzájemné působení mezi atomovými magnetickými momenty ferromagnetika<sup>1)</sup> je nemagnetické povahy a jeho původ nelze klasicky vysvětlit — jsou to tzv. výměnné interakce. Intensitu výměnných interakcí je možno odhadnout z hodnoty Curieovy teploty  $T_c$ , uvědomíme-li si, že je teplota, při níž mizí spontánní magnetisace, tj. energie tepelných kmitů ( $\approx kT_c$ ) se stane srovnatelnou s energií výměnnou. Nad touto teplotou je závislost susceptibility na teplotě podobná Curieovu zákonu platnému pro paramagnetika, řídí se však složitějším zákonem Curie-Weissovým, v němž se projevuje existence výměnných sil i nad touto teplotou.

Výměnné interakce mohou vésti buď k paralelnímu uspořádání magnetických momentů sousedních iontů či atomů, jako je tomu u ferromagnetik, nebo ku spořádání antiparalelnímu. V některých případech vede tento typ vzájemného působení k antiferromagnetismu, nazýváme proto tyto interakce antiferromagnetickými. U antiferromagnetik si můžeme magnetizaci představit rozdělenou na dvě ekvivalentní podmřížky, z nichž každá je při nulové teplotě magneticky nasycena, ale jejich vzájemně antiparalelní orientace způsobuje výsledný nulový moment.

Ferrity představují zobecněný případ antiferromagnetismu, kde v důsledku neekvivalentnosti obou podmřížek je výsledný nenulový moment dán rozdílem magnetizací obou podmřížek. Tento zvláštní případ antiferromagnetismu nazýváme podle Néela ferrimagnetismem. Na obr. 2 je schematicky ukázán uspořádaný stav při nulové teplotě pro lineární model ferromagnetika, antiferromagnetika a ferrimagnetika.



Obr. 2. Uspořádání magnetických momentů jednotlivých atomů resp. iontů a výsledný spontánní moment  $M_s$  při teplotě 0°K v lineárním modelu ferromagnetika (a), antiferromagnetika (b) a ferrimagnetika (c).

V případě ferritů se spinelovou strukturou jsou dvě neekvivalentní podmřížky realizovány souborem obsazených tetraedrických (tzv. A) resp. oktaedrických (B)

poloh, o nichž již víme, že nejsou rovnocenné ani krystalograficky. Néel [4] zjednodušil problém předpokladem, že v mřížce existuje jediný druh magnetických iontů a spinel je smíšený, tj. část těchto iontů je v polohách A a část v polohách B. K řešení problému použil poněkud modifikovanou Weissovu metodu molekulárního pole; zde se předpokládá, že výsledná magnetisace je dána orientujícím vlivem pole proti tepelným kmitům<sup>2)</sup>, za pole je však nutno pokládati součet pole vnějšího a tzv. pole molekulárního, které je přímo úměrné magnetizaci. Néelova modifikace spočítá v tom, že vzájemné působení v obou podmřížkách popisuje pomocí molekulárního pole, které působí jednak na ionty vlastní podmřížky jednak na ionty podmřížky druhé. Na iont v poloze A působí molekulární pole  $h_A$  dané součtem pole  $h_{AA}$  od sousedů typu A a pole  $h_{AB}$  od sousedů z podmřížky B — tedy

$$(5) \quad h_A = h_{AA} + h_{AB}$$

<sup>1)</sup> Jak víme např. z gyromagnetických pokusů, jde zde o momenty elektronů, a to spinové.

<sup>2)</sup> Přesně je tato závislost popsána tzv. Langevinovou funkcí při použití Boltzmannovy statistiky a funkcí Brillouinovou při respektování kvantových podmínek pro orientaci magnetického momentu elektronu vůči vnějšímu magnetickému poli. V případě, že platí  $\mu H \ll kT$  ( $\mu$  — magnetický moment,  $H$  — vnější pole,  $k$  — Boltzmannova konstanta,  $T$  — absolutní teplota), vedou obě funkce k závislosti magnetizace paramagnetika na  $H$  ve tvaru  $I = (C/T) \cdot H$  ( $C$  — Curieova konstanta).

a analogický výraz platí pro  $h_B$ . Označíme-li magnetisaci podmříží  $A$  a  $B$  symboly  $I_A$  a  $I_B$ , lze analogicky k Weissovu postupu psát

$$(6) \quad \begin{aligned} h_{AA} &= \gamma_{AA} I_A, & h_{AB} &= \gamma_{AB} I_B, \\ h_{BA} &= \gamma_{BA} I_A, & h_{BB} &= \gamma_{BB} I_B, \end{aligned}$$

kde konstanty  $\gamma_{IJ}$  vyjadřují velikost výměnných interakcí. Z důvodů symetrie je zřejmé  $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$ , zatímco  $\gamma_{AA}$  může být různé od  $\gamma_{BB}$ . Protože u ferritů je interakce  $A - B$  záporná, budeme se zajímat pouze o případ, kdy

$$(7) \quad \begin{aligned} h_A &= \gamma_{AA} I_A - \gamma_{AB} I_B \\ h_B &= -\gamma_{AB} I_A + \gamma_{BB} I_B. \end{aligned}$$

Zde  $\gamma_{AB} > 0$ , zatímco  $\gamma_{AA}$  a  $\gamma_{BB}$  mohou nabývat hodnot jak kladných tak záporných. Další Néelův výpočet [4] je pak obdobný Weissovu postupu pro ferromagnetika pouze s tím rozdílem, že musíme počítat zvlášť magnetizace  $I_A$  a  $I_B$ . Při výpočtu  $I_A$  k vnějšímu poli  $H$  přičítáme pole  $h_A$ , které je však funkcí jak  $I_A$  tak  $I_B$ . Protože obdobného postupu je nutno užít i při výpočtu  $I_B$ , dostáváme pro magnetizace  $I_A$  a  $I_B$  implicitní soustavu dvou rovnic a dvou neznámých<sup>3)</sup>, jejíž řešení je obecně dosti složité. Výsledná magnetizace je pak dána součtem  $I_A + I_B$ .

Omezení se zde pouze na kvalitativní uvedení výsledků. Je-li  $\mu(H + h_{A(B)}) \ll \ll kT$  (tj. případ analogický předpokladu, z něhož lze odvodit Curieův zákon pro paramagnetika), pak pro závislost převrácené hodnoty susceptibility na absolutní teplotě  $T$  dostáváme výraz

$$(8) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C} - \frac{\zeta}{T - \Theta'},$$

v němž  $\Theta$ ,  $\Theta'$ ,  $\zeta$  jsou konstanty závislé na rozdělení magnetických iontů mezi polohy  $A$  a  $B$  a na vzájemných velikostech konstant  $\gamma_{IJ}$ ,  $C$  je Curieova konstanta. První člen pravé strany rovnice (8) představuje obvyklý zákon Curie-Weissův platný pro ferromagnetika nad Curieovou teplotou, druhý člen je pak specifický pro ferrimagnetické látky. Celková závislost  $\chi^{-1}$  na  $T$  je zřejmě hyperbolická a podle výsledků četných měření dobře souhlasí s experimentem. Na obr. 3 uvádíme srovnání typických průběhů  $\chi^{-1}$  s teplotou pro látky paramagnetické, ferromagnetické, antiferromagnetické a ferrimagnetické.

Přejdeme nyní k teplotám nižším, u nichž je energie vzájemného působení magnetických momentů alespoň srovnatelná s energií tepelných kmitů (tj. s  $kT$ ). V tomto případě má zmíněná již soustava rovnic pro  $I_A$  a  $I_B$  i pro nulové vnější pole nenulová řešení, je-li  $T < T_c$  — zde  $T_c$  je opět funkcí nejen konstant molekulárního pole ( $\gamma_{IJ}$ ), ale i rozdělení magnetických iontů na podmřížky  $A$  a  $B$ . Znamená to tedy, že v tomto oboru teplot dostáváme tzv. spontánní magnetizace, jejíž velikost je dána rozdílem spontánních magnetizací obou podmříží  $|I_A| - |I_B|$ . Protože však  $\gamma_{AA}$  může být různé od  $\gamma_{BB}$  (tj. výměnné interakce uvnitř podmříží jsou různé silné) a různé velké vzhledem k převládajícímu vlivu  $\gamma_{AB}$ , charakterisujícímu interakce mezi podmřížkami, je možno očekávat nejruznější průběhy  $I$  s teplotou. Zmiňme se alespoň o dvou zajímavých případech. Prvým z nich jsou materiály s tzv. kompenzačním bodem. Tímto bodem rozumíme určitou teplotu  $\Theta_c$ , při níž spontánní magnetizace

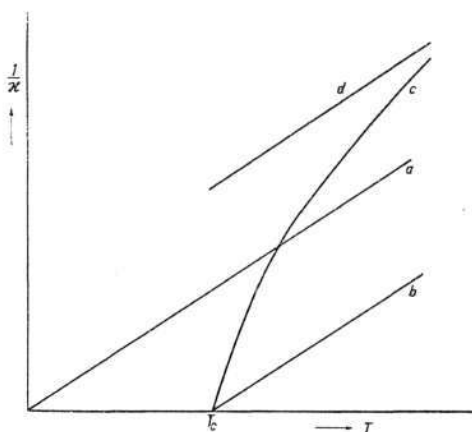
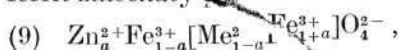
<sup>3)</sup> Výsledné pole  $H + h_{A(B)}$  se zde vyskytuje pouze v argumentu Brillouinovy funkce ve spojení  $\mu(H + h_{A(B)})/kT$ , kde  $\mu$  je velikost magnetického momentu iontu.

prochází nulovou hodnotou, ačkoliv v teplotním oboru nad kompenzačním bodem až do Curieovy teploty má opět hodnoty od nuly různé. Tento jev vysvětlujeme tím, že teplotní závislosti magnetizací obou podmříží vedou k podmínce  $|I_A| = |I_B|$  pro  $T = \Theta_c$ , při čemž  $|I_A| > |I_B|$  pro  $T < \Theta_c$  a naopak  $|I_A| < |I_B|$  pro  $T > \Theta_c$ . To má za následek „obrácení“ směru spontánní magnetizace, jež je možno experimentálně ukázat. Umístíme-li tyčku z takového materiálu ve stavu magnetické remanence otočně v magnetickém poli, které je dostatečně slabé, aby nezrušilo tento její stav, potom při zahřátí přes teplotu kompenzačního bodu se vzorek otočí o  $180^\circ$ .

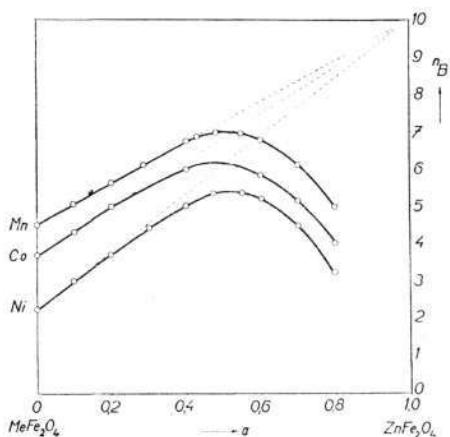
Druhým z případů, které byly Néelovou teorií předpověděny, je taková závislost  $I(T)$ , která pro  $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$  má nenulovou směrnicí. Tento fakt vykládá Néel tím, že velikost interakcí uvnitř alespoň jedné z podmříží je srovnatelná s interakcemi  $A - B$ ; uvedený případ, který se zdá odpovídat třetímu termodynamickému zákonu, je dosud předmětem diskusí a není o něm zcela jasno.

Kromě experimentálního potvrzení těchto do jisté míry anomálních teplotních závislostí spontánní magnetizace vysvětlila Néelova teorie i velikost nasycených spontánních momentů ferritů při absolutní nule. U ferromagnetika je totiž tento spontánní moment součtem momentů všech magnetických iontů, zatím co u ferrimagnetik je dán rozdílem součtu momentů v polohách  $A$  a  $B$ . Např. pro magnetit  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  je součet všech momentů roven  $14\mu_B$  (Bohrových magnetonů), protože  $n_{\text{Fe}^{3+}} = 4\mu_B$  a  $n_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ ; podle Néela je však výsledný moment  $n = ([4 + 5] - 5) \mu_B = 4\mu_B$ . Tato hodnota dobře souhlasí s naměřenou hodnotou  $4,2\mu_B$ . I u ostatních ferritů je souhlas zhruba stejně dobrý.

Ještě průkaznějším důkazem našeho porozumění podstatně ferrimagnetismu je spontánní moment směsných ferritů obsahujících zinek. Iont  $\text{Zn}^{2+}$  je nemagnetický a protože ferrit zinečnatý zůstává normální i v tuhém roztoku s jinými, zpravidla v tuhé fázi, ferrity, je možno směsný ferrit zinečnatý popsat formulí



Obr. 3. Typické průběhy převrácené hodnoty susceptibilitity v závislosti na absolutní teplotě pro paramagnetika (a), ferromagnetika (b), ferrimagnetika (c) a antiferromagnetika (d). Pro případy b–d platí tato závislost až od příslušné transformační teploty.



Obr. 4. Závislost spontánního momentu ferritů  $\text{Zn}_a\text{Me}_{1-a}\text{Fe}_2\text{O}_4$  na obsahu zinku  $a$ .



v níž  $a$  znamená relativní obsah zinečnatého ferritu. Označíme-li moment iontu  $Me^{2+}$  symbolem  $n_M$ , dostáváme pro výsledný spontánní moment  $n_B$  v Bohrových magnetonech výraz

$$(10) \quad n_B = [n_M(1 - a) + 5(1 + a)] - 5(1 - a) = n_M(1 - a) + 10a.$$

Na obr. 4 je tento průběh naznačen čárkovaně a body ukazují experimentální hodnoty. Odchytky od teoretického průběhu v oboru vyšších hodnot  $a$  jsou zcela pochopitelné, protože zde je již přítomností značnějšího množství nemagnetických iontů oslabena základní interakce  $A - B$ . To je konečně ověřeno i přímo poklesem Curieovy teploty těchto ferritů se stoupajícím obsahem zinku.

Dalšího potvrzení se Néelově teorii dostalo při pokusech zjišťujících orientaci magnetických iontů neutronovou difrakcí. I tímto způsobem byla dokázána existence antiparalelně magnetovaných podmříží.

Podotkněme závěrem tohoto odstavce, že jsme nechali zcela stranou otázku povahy výměnných interakcí, které jsou ve ferrimagnetikách značně složitější než jak je tomu u ferromagnetik; zde jde o tzv. výměnu vyššího stupně — superexchange (přístupně je možno se dočísti o této otázce v práci [2]).

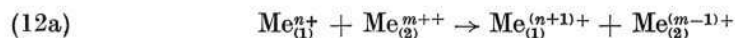
### ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI FERRITŮ

Již v úvodu jsme se zmínili o tom, že ve srovnání s kovy jsou ferrity díky svým elektrickým vlastnostem výhodnější pro použití ve střídavých magnetických polích. Vodivost ferritů je při pokojové teplotě mnohem nižší než u kovů a podle složení leží v mezích  $10^3 \Omega^{-1}cm^{-1}$  (hodnota pro magnetit) až asi  $10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$  (speciální ferrity pro užití v mikrovlnné technice). Teplotní závislost specifické elektrické vodivosti ferritů můžeme zpravidla dobře vyjádřit vztahem

$$(11) \quad \sigma = \sigma_0 \exp(-\varepsilon/kT),$$

v němž  $\sigma_0$  je konstanta,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  absolutní teplota a  $\varepsilon$  aktivační energie, jež je konstantní alespoň v jistém teplotním oboru. Experimentálně se platnost předpokládaného typu teplotní závislosti elektrické vodivosti s dostatečnou přesností potvrzuje. Jeví tedy ferrity polovodivé vlastnosti a řadíme je mezi valenční polovodiče [5].

Na rozdíl od polovodičů homeopolárních, u nichž můžeme používat pásového modelu, jsou valenční polovodiče charakterisovány velmi malou pohyblivostí nositelů proudu, resp. velmi krátkou dobou života nositele proudu ve „volném“ stavu. Můžeme si proto představit přenos elektrického náboje ve valenčním polovodiči jako postupné přecházení — přeskoky — elektronů nebo elektronových děr mezi stavy lokalizovanými u jednotlivých iontů. Elementární děj přeskoky jednoho elektronu od iontu  $Me_{(1)}^{n+}$  k iontu  $Me_{(2)}^{(n-1)+}$  lze popsat formální rovnicí



nebo zkráceně



jde-li o přechod elektronu mezi ionty téhož prvku, jejichž valence se liší právě o jedničku. Je vidět, že postupným přeskokem elektronů se mění okamžitá valence iontů a proto těmto látkám říkáme polovodiče valenční. Rovnovážný

stav bez přiloženého vnějšího elektrického pole je stavem dynamické rovnováhy, tzn. že i zde dochází pod vlivem interakcí jednotlivých iontů s kmity mřížky k přesmykům valence avšak neuspořádaným a proto celkový náboj procházející každou malou ploškou je nulový. Právě tento mechanismus „uvolňování“ nositelů proudu vlivem tepelného pohybu krystalové mřížky vede k polovodivým vlastnostem těchto materiálů, tj. k exponenciální závislosti vodivosti na teplotě, vyjádřené vztahem (11). Po přiložení vnějšího elektrického pole na vzorek je pohyb náboje ovlivněn tak, že výsledný proud dosáhne nenulové hodnoty.

Typickým příkladem valenčního polovodiče je kysličník nikelnatý, u něhož nadbytek Ni nad stechiometrický poměr, případně substituce  $\text{Li}^+$  za  $\text{Ni}^{2+}$ , vede ke vzniku jistého množství niklu trojmocného. Ion  $\text{Ni}^{2+}$  představuje vzhledem k normálnímu stavu  $\text{Ni}^{2+}$  elektronovou díru, která přeskokem elektronů může putovat krystalem. O velikosti vodivosti a aktivační energie budou zřejmě rozhodovat vzájemné polohy a množství iontových dvojic, mezi nimiž může elektron či elektronová díra postupně přecházet. Zvláště příznivá je v tomto směru situace u inverzních spinelů, zejména pak u magnetitu, kde jsou vedle sebe v oktaedrických polohách ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Tento případ může vésti, jak upozornili Verwey a de Boer, k velmi nízkým hodnotám aktivační energie, protože celková energie krystalu se přechodem elektronu  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  (mezi dvěma ionty v oktaedrických polohách) prakticky vůbec nezmění. I experiment ukazuje, že ve srovnání s ostatními ferrity je u magnetitu jak specifický odpor tak hodnota aktivační energie velmi nízká, přičemž obě tyto veličiny silně závisí na stechiometrii látky. Aktivační energie zhruba 0,04 eV spolu s hodnotou specifického odporu při pokojové teplotě přibližně  $4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$  svědčí o snadnosti jediného elektronového přeskoků  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ , přicházejícího zde v úvahu, a o existenci mnoha možných přeskoků tohoto typu.

Při teplotě zhruba 120°K dochází v magnetitu k transformaci z kubického spinelu do ortorombické struktury, která je obvykle interpretována jako důsledek uspořádání dvojmocných a trojmocných iontů železa v oktaedrických polohách. Vznik této hyperstruktury má, kromě zajímavých magnetických změn, za následek prudký vzrůst odporu asi o dva řády v teplotním intervalu 1°K; současně se vzrůstem odporu roste při ochlazení pod bod transformace skokem aktivační energie na zhruba dvojnásobek své hodnoty a dále mírně stoupá s klesající teplotou, což může souviset s postupným uspořádáním na velkou vzdálenost.

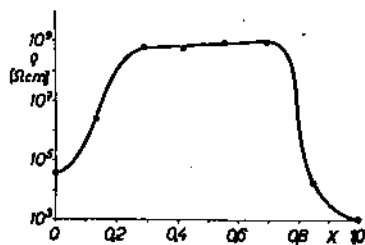
Příčinu těchto změn elektrických vlastností magnetitu můžeme vidět v tom, že původně náhodné rozložení iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  na oktaedrické polohy, při němž jsou páry  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  hustě a isotropně rozděleny, vystřídá uspořádání těchto iontů do jakýchsi řetězců, čímž klesne počet uvedených párů a vodivost se stane silně anisotropní. Tento závěr byl plně experimentálně potvrzen a dokonce bylo ukázáno, že anisotropii vodivosti, související s prodlouženou osou ortorombického krystalu, lze usměrnit použitím silného magnetického pole při chlazení přes bod transformace. Současně se vznikem této nadstruktury se stanou polohy iontů dvojmocných a trojmocných vzájemně neekvivalentní a přechod elektronu je pak již spojen se změnou energie krystalu.

V souhlase s výsledky studií na magnetitu můžeme potvrdit Verweyův závěr, že přítomnost iontů téhož prvku s různými valencemi v totožných

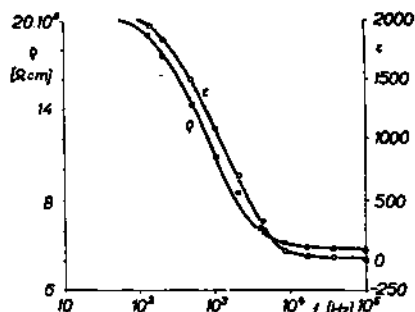
krystalografických polohách patrně povede k vysoké elektrické vodivosti a nízké hodnotě aktivační energie.

Z popsaného mechanismu vodivosti magnetitu je vysvětlována vodivost většiny ferritů. Nejčastěji to bývá totiž právě přítomnost alespoň jistého malého množství dvojmocných iontů železa, které se připisují polovodivé vlastnosti materiálu. Na druhé straně se někteří autoři, kteří studují mechanismus vodivosti v jednoduchých kyslíčnících, zvláště železa a niklu, snaží rozřešit problém vodivosti valenčních polovodičů v těchto méně složitých případech. Závěry, k nimž zatím dospěli, nejsou zdaleka jednoznačné, ale zdá se, že v těchto případech lze přítomností příměsí cizích atomů vyvolat vodivost, která je analogická buď děrové nebo elektronové vodivosti polovodičů i při uvažovaném mechanismu přesmyku valence. Také u samých ferritů z termoelektrických měření zjišťujeme, že vodivost může odpovídat buď typu  $p$  nebo  $n$  polovodičů.

Kromě již zmíněných iontů železa, které se mohou vyskytovat ve ferritech v různých valencích současně, existují ještě další kovy s touto vlastností. Zmiňme se v prvé řadě o manganu, který může ve spinelu existovat jako dvojmocný nebo trojmocný a existují též data, která lze nejpřirozeněji vysvětlit přítomností manganu čtyřmocného. Elektrická vodivost ferritů mangana-tych, zvláště s nadbytkem manganu resp. dostatečně zvýšeným obsahem kyslíku, při němž již pravděpodobně všechny ionty železa jsou trojmocné, je patrně zprostředkována přesmykem valence mezi ionty manganu s různým mocností (nejspíše jde opět o ionty dvojmocné a trojmocné). Důvodem pro tuto domněnku je velikost aktivační energie zhruba 0,4 eV, což je hodnota blízká aktivační energii kubického hausmanitu  $Mn_3O_4$ .



Obr. 5. Průběh specifického odporu při pokojové teplotě u ferritů nikelnatozinečnatých  $Ni_{1-x}Zn_xFe_{1,9}O_{4\pm}$  v závislosti na obsahu zinku  $x$ .



Obr. 6. Frekvenční závislost specifického elektrického odporu  $\rho$  a dielektrické konstanty  $\epsilon$  u ferritu nikelnatozinečnatého.

Dalším kovem, který kromě svého obvykle dvojmocného stavu může být ve spinelu přítomen jako trojmocný, je Ni. Podobně jako kyslíčnk nikelnatý, jeví i ferrit nikelnatý vodivost typu  $p$ . Velmi zajímavé jsou výsledky měření elektrického odporu systémů nikelnatozinečnatých ferritů [6]. Ferrit zinečnatý je polovodičem typu  $n$  (jako ostatně většina ferritů) a jeho specifický odpor při pokojové teplotě je zhruba  $10^8 \Omega\text{cm}$ . Ačkoliv pro ferrit nikelnatý bylo zjištěno  $\rho = 5 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ , dosahuje odpor nikelnatozinečnatých ferritů  $Ni_{1-x}Zn_xFe_{1,9}O_{4\pm}$  v oboru složení  $0,3 \leq x \leq 0,7$  hodnot zhruba  $10^8 \Omega\text{cm}$

(obr. 5). Zdá se, že v tomto případě dochází k výraznému snížení vodivosti právě následkem částečné kompensace obou mechanismů. Protože ferrit zinečnatý je normální a ferrit nikelnatý inverzní spinel, vyskytující se jak ionty niklu tak železa, zprostředkující přenos náboje, v oktaedrických polohách, což usnadňuje vzájemné ovlivňování obou mechanismů vodivosti.

Velkého zvýšení specifického odporu, až na hodnoty asi  $10^{12}$   $\Omega$ cm blíží se nepřilíh dobrým izolátorům, se dosahuje přidáním malého množství manganu nebo kobaltu k ferritům nikelnatým a stejným způsobem se projevuje mangan i ve ferritech hořečnatých. Přesný výklad tohoto jevu není sice dosud znám, ale zdá se, že malé příměsi těchto prvků zabraňují vzniku iontů niklitých resp. železnatých. Tyto materiály s extrémně vysokými odpory se uplatňují v mikrovlnné technice a jsou také z tohoto důvodu předmětem intenzivního výzkumu.

Elektrické vlastnosti ferritů jsou zpravidla studovány na polykrystalických vzorcích, připravených keramickým způsobem, přičemž jednotlivá krystalová zrna ferritu jsou patrně oddělena tenkou vrstvou precipitovaného materiálu, který může mít zcela odlišné vlastnosti než sám ferrit. Nepřekvapuje proto, že při měření střídavého elektrického odporu zjišťujeme jeho závislost na frekvenci. Elektrický odpor s rostoucí frekvencí zprvu klesá, při vyšších frekvencích se však prudký pokles zastavuje až  $\omega$  nabývá prakticky konstantní hodnoty (obr. 6) Koors zjistil, že tuto závislost lze dobře popsat dispersní formulí, v níž se vyskytuje jediná relaxační konstanta. Na základě přibližného modelu krychlových zrn oddělených vrstvou materiálu se značně nižší vodivostí se mu podařilo interpretovat změřené výsledky pomocí velikostí těchto vodivostí a relativních tloušťek vrstev mezi zrny. Nízkofrekvenční hodnota odporu je pak dána odporem vrstev a vysokofrekvenční hodnota se blíží hodnotě odporu zrn.

Všechny tyto úvahy jsou však založeny na platnosti popsané představy o struktuře ferritů; některá měření na slinutých materiálech však naznačují, že tento model nevystihuje vždy přesně skutečnou geometrii struktury. Při měření frekvenčních průběhů elektrického odporu za různých teplot bylo totiž zjištěno, že pro teplotní závislost odporu při vysokých frekvencích dostáváme stejnou aktivační energii jako nízkofrekvenční hodnoty odporu. Toto chování lze nejjednodušeji vyložit tak, že odpor při nízkých frekvencích závisí na samém materiálu zrn, resp. především na dotycích mezi jednotlivými zrny, které mezi nimi tvoří jakési poměrně dobře vodivé mosty se značně menším průřezem, než je průřez vlastních zrn. Jinak lze velmi těžko vysvětlit, proč by v popsaném případě měly povrchové vrstvy, oddělující podle dříve uvedeného modelu jednotlivá zrna, stejnou aktivační energii jako zrna sama.

Dielektrické konstanty ferritů měřené za nízkých frekvencí dosahují neobyčejně vysokých hodnot, až několika desítek tisíc. Mimo to jeví také dielektrická konstanta frekvenční závislost (obr. 6), která je obdobná frekvenčnímu průběhu elektrického odporu. Formálně lze pokles dielektrické konstanty s frekvencí popsat zcela stejnou disperzní formulí, jaká platí pro elektrický odpor. Vysoká hodnota dielektrické konstanty při nízkých frekvencích se pak na základě uvedeného modelu struktury ferritů vysvětluje velmi malou tloušťkou isolačních vrstev mezi zrny. Podle měření provedených na ferritu kobaltnatém, mají však i monokrystaly tohoto materiálu vysoké hodnoty dielektrické konstanty, která je též frekvenčně závislá. Zdá se tedy, že všechny tyto jevy, vysvětlované pomocí nehomogenní vrstevnaté struktury ferritů,

mohou mít svou příčinu v materiálu samém a podstatně se při nich patrně uplatňuje specifický způsob pohybu elektrického náboje přesmykem valence.

## ZÁVĚR

V referátu jsme se snažili podat stručný přehled o krystalové a magnetické struktuře ferritů a alespoň naznačit výsledky teorie ferrimagnetismu. V odstavci věnovaném elektrickým vlastnostem ferritů bylo pojednáno o modelu vodivosti ve valenčních polovodičích a ukázáno na několika příkladech, jak je vysvětlována vodivost ferritů, obsahujících různěmocné kationty téhož prvku. Konečně je podán fenomenologický popis frekvenční závislosti elektrického odporu a dielektrické konstanty ve střídavém elektrickém poli.

Zcela stranou jsme ponechali některé z vlastností, související s tzv. technickým magnetováním, zvláště pak otázku tvaru hysteresní smyčky a permeability těchto materiálů. Stejně tak jako o problémech spojených s keramickou přípravou ferritů, o nichž se může čtenář poučit např. v práci [7] je možno nalézt v literatuře dostatek konkrétních údajů o těchto vlastnostech [2].

Závěrem uvedme alespoň velmi stručně, v jakých oborech technické praxe jsou dnes již ferrity rozšířeny. Je to jednak telefonie a radiotechnika, kde se využívá spojení poměrně vysokých hodnot permeability a elektrického odporu (a s tím souvisejících příznivých frekvenčních charakteristik) a televizní technika, kde opět využíváme nízkých ztrát ferritů. Speciální užití některých druhů ferritů v pulsní technice je podmíněno zvláštními tvary hysteresní křivky, zvláště pak její tzv. pravouhlostí. V oboru frekvencí centimetrových vln se využívá jevu ferromagnetické resonance; aplikace je zde umožněna mimo jiné též extrémně vysokým odporem, který snižuje ztráty vířivými proudy na zanedbatelnou hodnotu i při těchto frekvencích. Ve všech uvedených příkladech je výhodou i poměrně snadná výroba z dostupných surovin a rozsáhlé možnosti volby fyzikálních vlastností závislých na složení materiálu.

Ačkoliv v posledních letech doznal fyzikální výzkum ferritů velkého rozmachu, zůstává, zvláště v teorii elektrické vodivosti těchto látek, ještě mnoho otázek nevyřešených. Spolu s objevováním nových ferritových materiálů (v posledních letech jsou např. ferrity s granátovou strukturou) se dále rozšiřují nejen jejich aplikační možnosti, ale i naše porozumění základním fyzikálním vlastnostem těchto látek.

## Literatura

- [1] SNOEK J. L.: *New Developments in Ferromagnetic Materials*, Elsevier Amsterdam, 1949.
- [2] KRUPÍČKA S.: *Pokroky fyziky pevných látek 5* (1960), str. 57–113.
- [3] GUREVIČ A. G.: *Ferrity na svérchvysokých častotach*, Moskva, 1960.
- [4] NÉEL L.: *Ann. de Phys. 3* (1948), str. 137–198. Upravený ruský překlad je publikován ve sborníku „*Anti-ferromagnetiki*“ IIL Moskva 1956, str. 56–84.
- [5] MATYÁŠ Z.: *Úvod do kvantové fyziky polovodičů*, NČSAV Praha, 1954.
- [6] UTBERT VAN L. G.: *Proc. IRE 44* (1956), str. 1294–1303.
- [7] BERGSTEIN A.: *Pokroky fyziky pevných látek 5* (1960), str. 9–56.