

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1974

К. М. БОЛЬШОВА, Т. А. ЕЛКИНА, М. М. ЛУКИНА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ФЕРРИТОВ-ХРОМИТОВ КОБАЛЬТА

Измерены изотермы намагниченности, изотермы магнитострикции и коэрцитивная сила поликристаллических смешанных ферритов-хромитов кобальта $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (где x принимает значения 0,5; 1; 2) в интервале температур от комнатной до 77°K и в полях до 12 кэ.

Вопрос о влиянии кобальта на магнитные свойства ферритов изучен довольно хорошо [1, 2, 3, 4]. Установлено, что за счет кобальта сильно повышается анизотропия и магнитострикция, особенно при низких температурах. Эксперимент показывает, что магнитострикция за счет иона кобальта в этих соединениях всегда отрицательна, а теоретические расчеты это подтверждают.

Влияние кобальта на магнитные свойства ферритов-гранатов тербия, диспрозия и гадолиния изучалось в [5]. Обнаружено, что коэрцитивная сила резко растет при введении кобальта, что наблюдалось также и в ферритах-гранатах иттрия [6]. Однако в отличие от последних магнитострикция ферритов-гранатов тербия и диспрозия уменьшается с увеличением концентрации кобальта, причем в Fe-Co-Tb -гранатах она положительна, а в Fe-Co-Dy -гранатах отрицательна. Как показано в [6], основная причина такого влияния кобальта связана с ослаблением эффективного молекулярного поля, действующего на редкоземельные ионы со стороны результирующей железной подрешетки.

Вопрос о влиянии кобальта на анизотропию и магнитострикцию хромитов, а также смешанных ферритов-хромитов не изучался. Магнитные свойства таких соединений изучены вообще мало. В [7] показано, что намагниченность насыщения при $4,2^\circ\text{K}$ соединений CoCr_2O_4 и CoFeCrO_4 не согласуется с неелевской моделью коллинеарных спинов. Данные нейтронной дифракции [8] показывают, что CoCr_2O_4 имеет сложную магнитную спиновую структуру ниже 27°K , ферримагнитную спираль до $\sim 86^\circ\text{K}$, а затем коллинеарную неелевскую конфигурацию. В работе [9] изучался эффект Мёссбауэра на образцах $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, где x изменялось от 0 до 2.

Из анализа полученных данных [9] удалось установить катионное распределение по A и B местам для CoCrFeO_4 . Замещение ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} приводит к переходу ионов Co^{2+} из октаэдрических в тетраэдрические позиции, что приводит к уменьшению магнитного поля на

октаэдрических ядрах железа по сравнению с полем на тетраэдрических ядрах.

Авторами настоящей статьи исследовались магнитные свойства поликристаллических смешанных ферритов-хромитов кобальта $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ (x принимает значения 0,5; 1; 2). Измерялись температурные зависимости магнитострикции, намагниченности и коэрцитивной силы в полях до 12 000 э и в области температур от комнатной до 77°К. Измерения проводились в соленоиде и в электромагните, для получения низких температур использовалась вакуумная печь, помещаемая в дюрал с жидким азотом. Температура измерялась потенциометрическим методом с помощью термопары, скрепленной с образцом. Магнитострикция измерялась мостовым методом на постоянном токе с помощью проводочных датчиков, полученных из ЦАГИ и пригодных для измерений в низких температурах.

Снижение поправок за счет гальваномагнитного эффекта при низких температурах достигалось путем подбора сопротивлений датчиков на образце и на эталоне (кварц) так, чтобы разница в этих сопротивлениях при температуре жидкого азота не превышала нескольких сотых ома (при сопротивлении самих датчиков порядка 80 ом). Намагниченность и коэрцитивная сила измерялись методом Вейсса. Образцы представляли собой квадратные пластинки с размерами стороны $7 \times 7 \times 3$ мм и готовились по обычной керамической технологии. В качестве исходных компонентов брались окислы соответствующих элементов Fe_2O_3 (о. с. ч.), Co_3O_4 (ч. д. а), Cr_2O_3 (ч. д. а.). Первый обжиг продолжительностью 10 часов проводился при 1150°С. Второй обжиг продолжительностью 13 часов проводился при 1350°С. Перед вторым обжигом спрессованные образцы выдерживались в сушильном шкафу при температуре 200°С в течение 14 часов. Состав образцов контролировался с помощью рентгенофазного анализа на дифрактометре УРС-50. Все образцы рентгеновски однофазны.

В таблице приведены температуры Кюри исследованных образцов, катионное распределение [7 и 9], для образцов $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ и CoCrFeO_4 магнитные моменты при 77°К в поле 12 000 э (измеренные нами) и магнитные моменты насыщения, рассчитанные по модели Нееля. Все данные для CoCr_2O_4 взяты из работы [7]. Температуры Кюри $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ и CoCrFeO_4 определялись нами по исчезновению спонтанной намагниченности.

На рис. 1 и 2 показаны изотермы магнитострикции для образцов $\text{CoCr}_{0,15}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ и CoCrFeO_4 . На рис. 3 показаны кривые магнитострикции образца CoCr_2O_4 при температуре жидкого азота и при несколько более высокой температуре.

Состав	Температура Кюри, T _{КК}	Катионное распределение	Экспериментальная величина σ_s (в μ_B)	σ_s , по Неелю (в μ_B)
$\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$	600	—	3,3	—
CoCrFeO_4	334	$\text{Co}_{0,18}\text{Fe}_{0,2}[\text{CrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_4$	1,3	4,2
CoCr_2O_4	~100	$\text{Co}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$	0,18	3

Как видно из приведенных данных, магнитострикция образца $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ имеет аномальную зависимость от намагничивающего поля при всех температурах, начиная с комнатной. Насыщение на кри-

вой магнитострикции достигается только при комнатной температуре, причем магнитострикция насыщения при этой температуре положительна и мала по величине. Насыщение на кривых намагничивания также не достигается при температурах $\sim -150^\circ\text{C}$ и ниже.

Возможно, что аномалия полевой зависимости магнитострикции в данном случае связана с разрушением угловых спиновых структур (уже

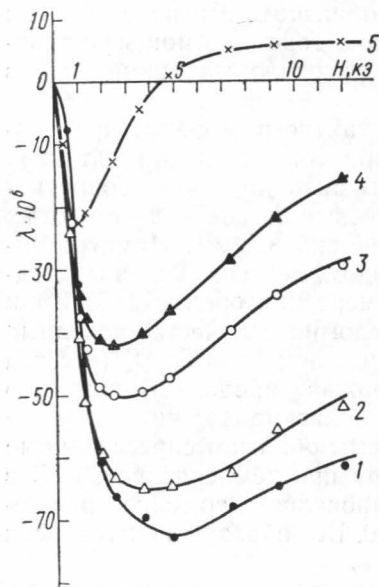


Рис. 1. Изотермы магнитострикции для $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$: 1 — при -196°C , 2 — при -148°C , 3 — при -105°C , 4 — при -80°C и 5 — при 20°C

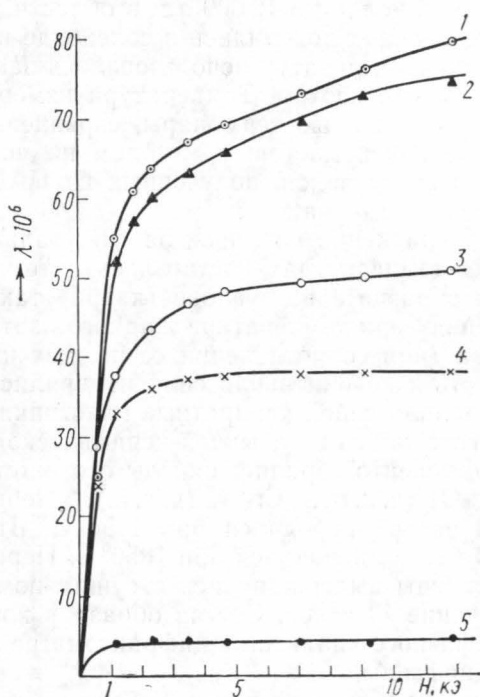


Рис. 2. Изотермы магнитострикции для CoCrFeO_4 : 1 — при -196°C , 2 — при -151°C , 3 — при -102°C , 4 — при -79°C и 5 — при 20°C

указывалось, что в данной системе ферритов-хромитов величина намагниченности насыщения не согласуется с коллинеарным упорядочением спинов). Следует отметить также, что величина магнитострикции при низких температурах хотя и отрицательна, но гораздо меньше, чем у феррита кобальта CoFe_2O_4 , что указывает на то, что вклад иона кобальта в магнитострикцию сильно снижается при замене части ионов железа ионами хрома. Магнитострикция образца CoCrFeO_4 при всех температурах положительна и растет при понижении температуры. Такое поведение не согласуется с теоретическими расчетами о влиянии иона кобальта на магнитострикцию шпинелей (вклад в магнитострикцию за счет иона кобальта должен быть отрицательным [4]). Однако в расчетах предполагалось, что кобальт в решетке шпинели занимает только октаэдрические места, а согласно работе [9] формула катионного распределения для CoCrFeO_4 имеет вид $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}[\text{CrFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}]\text{O}_4$, т. е. кобальт почти целиком вытеснен на тетраэдрические места, где его вклад в магнитострикцию не рассчитывался, а он может быть иным. Для доказательства такого предположения можно сослаться на работу [10], где показано, что вклад от иона Fe^{3+} на А и В местах в магнитострикцион-

ную константу λ_{100} феррита MgFe_2O_4 составляет при комнатной температуре $+8,6 \cdot 10^{-6}$ и $-21,7 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Магнитострикция образца CoCr_2O_4 также положительна и не достигает насыщения при температуре жидкого азота. При температуре немного более высокой (-178°C) магнитострикция этого образца сильно снижается. Возможно, что такие существенные изменения в магнитострикции связаны с раз-

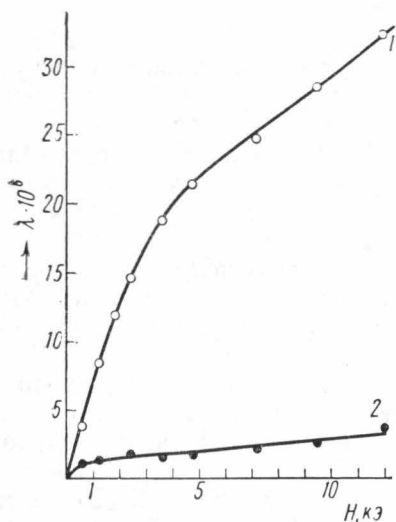


Рис. 3. Изотермы магнитострикции для CoCr_2O_4 :
1 — при -196 и 2 — при -178°C

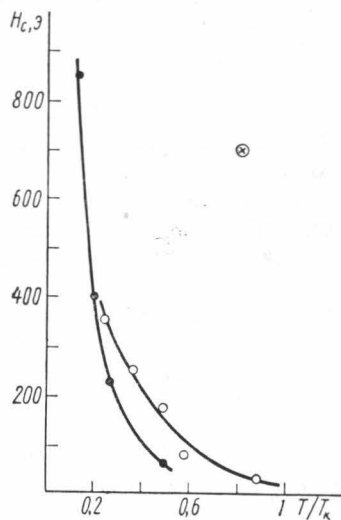


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы H_c от приведенной температуры T/T_k : ● — $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$, ○ — CoCrFeO_4 и ⊗ — CoCr_2O_4

рушением угловых спиновых структур, так как при -196°C спиновая структура CoCr_2O_4 не является коллинеарной, а выше -188°C становится коллинеарной [8]. Возможно, однако, что температура жидкого азота достаточно близка к температуре Кюри данного состава, и наблюдаемый рост магнитострикции может быть связан с парапроцессом.

Следует отметить, что положительный знак магнитострикции двух из изученных нами составов связан, по-видимому, именно с влиянием кобальта, так как в работе [11] показано, что магнитострикция ферритов-хромитов этой же области составов, но не содержащих кобальта, отрицательна (исследовались составы $\text{NiFe}_{1,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{NiFe}_{0,4}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$ в полях до 12 000 э и при температурах от комнатной до жидкого азота).

На рис. 4 показана зависимость коэрцитивной силы от приведенной температуры T/T_k для образцов $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ и CoCrFeO_4 , а также коэрцитивная сила образца CoCr_2O_4 при температуре жидкого азота. При измерениях коэрцитивной силы образцы намагничивались в поле 12 000 э. Сравним наши результаты с данными работы [12]. В последней говорится, что в системе $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0,6 \leq x \leq 1,5$) наблюдается высокая магнитная анизотропия при низких температурах. Коэрцитивная сила, измеренная между -185°C и комнатной температурой, сильно возрастает в области, богатой хромом ($x \geq 1$), и при снижении температуры достигает значения 10 000 э и больше (максимальное намагничивающее поле составляло 15 000 э). Согласно нашим данным, максимальную ко-

эрцитивную силу имеет состав $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ (т. е. с наименьшим содержанием хрома) и она составляет 850 э (при -196°C в намагничивающем поле 12 000 э), т. е. более чем на порядок снижена в сравнении с составом без кобальта (см. [12]). Однако в данном случае основной причиной может являться не наличие или отсутствие кобальта в составе образца, а тетрагональные искажения решетки, так как согласно [7] в системе $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ решетка кубическая, а в системе $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ имеют тетрагональные искажения [12].

Итак, основные результаты, полученные нами, таковы.

Магнитострикция образца $\text{CoCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ имеет аномальную полевую зависимость при всех температурах, начиная с комнатной. При понижении температуры знак магнитострикции изменяется с положительного на отрицательный. Величина магнитострикции при низких температурах значительно меньше, чем у CoFe_2O_4 , что указывает на то, что вклад иона кобальта в магнитострикцию сильно снижается при замене части ионов железа ионами хрома.

Магнитострикция образцов CoCrFeO_4 и CoCr_2O_4 положительна при всех температурах, вплоть до -196°C . Этот факт можно связать с вытеснением ионов кобальта на тетраэдрические места по мере увеличения содержания хрома.

На кривых полевой зависимости магнитострикции всех исследованных образцов при низких температурах отсутствует насыщение. Можно предположить, что это связано с разрушением неколлинеарных спиновых структур в этих материалах.

Коэрцитивная сила исследуемых нами составов $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ более чем на порядок снижена в сравнении с коэрцитивной силой той же серии составов, но не содержащих кобальт (т. е. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$).

Температуры Кюри исследованных составов сильно снижаются по мере увеличения количества хрома. Этот факт согласуется с данными других работ [11] и указывает на то, что взаимодействие между подрешетками сильно снижается при замене железа хромом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., 1962.
2. Greenough R. D., Lee E. W. J. Phys. D. Appl. Phys., 3, 1595, 1970.
3. Pearson A. D. Proc. Roy. Soc., 74, 505, 1959.
4. Slonczewski J. C. J. Phys. Chem. Solids, 15, 335, 1960; Slonczewski J. C. Phys. Rev., 122, 1867, 1961.
5. Белов К. П., Милль Б. В., Соколов В. И., Хиен Т. Д. «Физика твердого тела», 13, 1649, 1971.
6. Белов К. П., Милль Б. В., Соколов В. И., Хиен Т. Д. «Физика твердого тела», 13, 873, 1971.
7. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968.
8. Isaji H., Iwahashi K., Masuda Y. J. Phys. Soc. Japan, 27, 503, 1969.
9. Белов В. Ф., Ованесян Н. С. и др. ЖЭТФ, 59, 1484, 1970.
10. Tsuya N., Arai K. J. Appl. Phys., 42, 1637, 1971.
11. Гридасова Т. Я. Реферат канд. диссертации. МГУ, 1970.
12. Schmidbauer E. IEEE Trans on. Magnetics, 6, 618, 1970.

Поступила в редакцию
11.6 1972 г.

Кафедра общей физики
для мехмата