

УДК 537.622

О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В ФЕРРИТАХ-ШПИНЕЛЯХ CoFe_2O_4 И MnFe_2O_4

К. П. Белов, А. Н. Горяга

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Приведены результаты исследований температурных зависимостей намагниченности, магнитострикции, теплового расширения, константы магнитной анизотропии и магнетосопротивления ферритов-шпинелей CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 . В области температур ниже точек Кюри наблюдаются аномалии в температурном ходе этих зависимостей (максимумы, изломы и другие особенности). На основании этих результатов делается предположение о существовании в данных ферритах нескольких низкотемпературных фазовых переходов* (магнитных и структурных).

Ферриты-шпинели исследуются длительное время. В 1909 г. были синтезированы их первые образцы [1]. Еще раньше было начато изучение магнитных свойств естественного феррита со структурой шпинели — магнетита [2]. Широкое применение этих ферритов как магнитных материалов началось в годы второй мировой войны [3]. Несмотря на большую историю исследования, некоторые особенности магнитного и структурного поведения ферритов-шпинелей до сих пор остаются невыясненными. Одной из причин этого является сложность и своеобразие их кристаллохимической структуры. В противоположность, например, ферритам-гранатам в решетке ферритов-шпинелей имеется много вакантных мест для катионов и поэтому существует некоторая «свобода» их перемещения по тетра- и октаэдрическим массам (изменение обраченности), при этом происходит небольшое смещение анионов кислорода (изменение кислородного параметра). Это, очевидно, приведет к усложнению поведения магнитных, магнитоупругих, электрических и других физических свойств ферритов-шпинелей.

В нашей работе было предпринято комплексное изучение температурных зависимостей намагниченности, магнитострикции, магнетосопротивления, магнитной анизотропии и теплового расширения на моно- и поликристаллических образцах ферритов-шпинелей кобальта и марганца. Ниже приводятся экспериментальные результаты и попытки их интерпретации.

1. Феррит CoFe_2O_4 ($T_c = 795 \text{ K}$)

На рис. 1 приведены данные измерений для монокристаллического образца Со-феррита: температурные зависимости теплового расширения $\Delta l/l$, удельной спонтанной намагниченности σ_s и константы магнитной анизотропии K_1 [4]. Видно, что при температуре 330 К имеют место весьма существенные аномалии на кривых теплового расширения и намагниченности. Кроме того, ниже 330 К начинается быстрый рост константы K_1 и константы магнитострикции λ_{100} (рис. 2). При 80 К значения K_1 и λ_{100} для Со-феррита на порядок больше, чем для всех остальных ферритов-шпинелей.

Мы предполагаем, что при $T_1 \approx 330 \text{ K}$ происходит частичное «размораживание» орбитальных моментов у октаэдрических ионов Co^{2+} .

* Низкотемпературными переходами здесь называются такие переходы, температуры которых лежат ниже точки Кюри.

так как только это может привести к сильному возрастанию значений K_1 и λ_{100} . Возможно, это происходит в результате изменения кристаллического поля вследствие структурного перехода при температуре (T_1), о возникновении которого свидетельствует резкая аномалия на кривой $\Delta l/l(T)$ (рис. 1). Наши рентгеновские измерения, однако, не обнаружили изменения симметрии решетки при $T_1 \approx 330$ К.

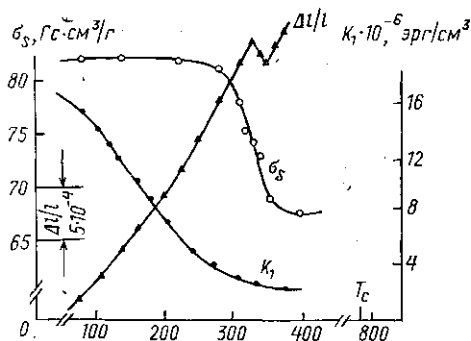


Рис. 1

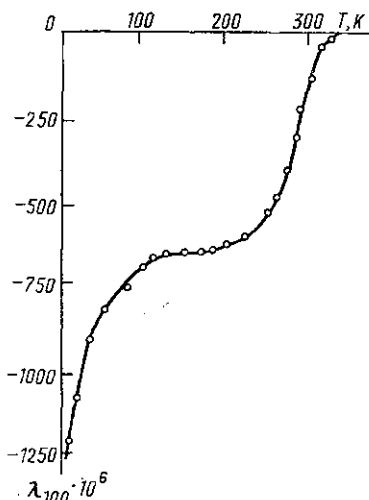


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения, спонтанной намагниченности и первой константы анизотропии монокристалла кобальтового феррита

Рис. 2. Температурная зависимость константы λ_{100} монокристалла кобальтового феррита при $H=13$ кЭ

Из рис. 2, где представлены наши измерения температурной зависимости константы λ_{100} вплоть до температуры 4,2 К, видно, что при $T_2 \approx 80$ К величина $|\lambda_{100}|$ снова резко возрастает и при 4,2 К достигает гигантских значений ($1250 \cdot 10^{-6}$). Такая величина магнитострикции у Со-феррита близка к значениям λ , которые имеют ферриты-гранаты Tb и Dy при гелиевых температурах.

Следует отметить, что в 1950-е гг. французские [5] и, позднее, советские [6] исследователи наблюдали в Со-феррите при $T=78,5$ К аномалии в поведении намагниченности и магнитной проницаемости. Рентгеновские измерения установили, что ниже 75 К решетка Со-феррита становится тетрагональной и поэтому возникает одно направление легкого намагничивания. Очевидно, что при T_2 происходит еще один структурный переход, который приводит к дальнейшему «размораживанию» орбитальных моментов октаэдрических катионов Co^{2+} , в результате чего константа магнитострикции λ_{100} возрастает до гигантских значений. В работе [6] при T_2 был наблюден температурный гистерезис, что, по-видимому, свидетельствует о том, что при T_2 происходит структурный переход первого рода.

Нами впервые установлено, что изотермы магнитострикции у поликристаллического образца Со-феррита в интервале температур ниже 330 К приобретают необычный вид (рис. 3). Если при $T > 330$ К изо-

термы $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ стандартны (рис. 3, а) (даже соблюдается второе правило четных эффектов: $\lambda_{\parallel} = -2\lambda_{\perp}$), что характерно для кубической структуры, то при $T < 330$ К (рис. 3, б) это правило нарушается. Кроме того, ветви кривых $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$, соответствующие парапроцессу, не идут параллельно друг другу, т. е. вместо изотропной имеет место анизотропная магнитострикция парапроцесса. Из рис. 3, б видно, что в области сильных полей образец вдоль поля H удлиняется, а поперек — укорачивается. По-видимому, анизотропия магнитострикции парапроцесса связана с тем, что при повороте анизотропного орбитального облака октаэдрического катиона Co^{2+} анионы кислорода смещаются в решетке шпинели сложным образом.

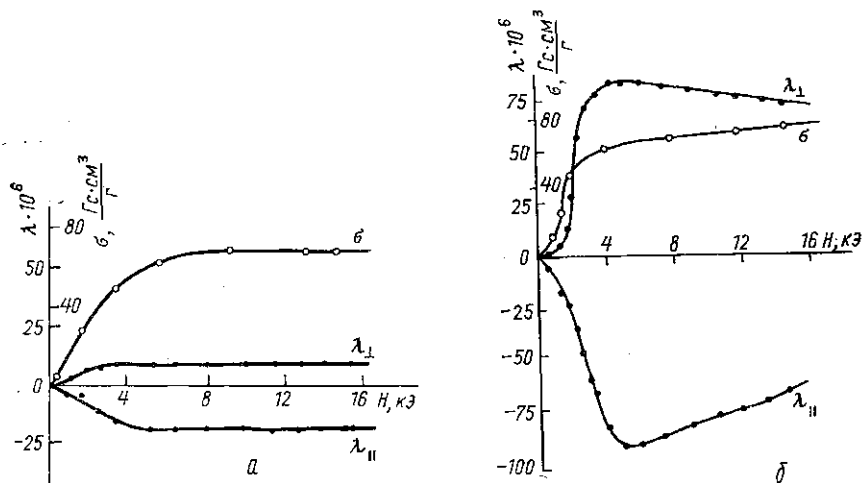


Рис. 3. Изотермы магнитострикции поликристалла кобальтового феррита: а — 335 К, б — 293 К

При температурах ниже 190 К нами впервые наблюдался эффект «первого измерения» магнитострикции (рис. 4). Он заключается в том, что повторные измерения дают меньшие значения магнитострикции, чем первое, причем различие возрастает по мере понижения температуры. Выяснение природы этого явления требует дополнительного исследования.

Наконец, отметим, что ранее в нашей лаборатории [7] у монокристаллического образца $\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{2.06}\text{O}_4$, содержащего в октаэдрах помимо катионов Fe^{3+} некоторое количество катионов Fe^{2+} и вследствие этого обладающего значительной электропроводностью, при температуре $T_3 \approx 530$ К наблюдали резкие аномалии в температурном ходе продольного магнетосопротивления вдоль осей $[100]$ и $[110]$ (рис. 5) и фактора анизотропии β магнетосопротивления:

$$\beta = (\Delta\rho/\rho)_{H \parallel [100]} - (\Delta\rho/\rho)_{H \parallel [110]}.$$

На рис. 5 помимо магнетосопротивления $(\Delta\rho/\rho)_{H=10 \text{ кэ}}$, обусловленного парапроцессом, отложены значения $(\Delta\rho/\rho)_s$, полученные путем экстраполяции кривых $(\Delta\rho/\rho)(H)$ к нулевому полю. Значения $(\Delta\rho/\rho)_s$ соответствуют магнетосопротивлению, обусловленному процессом вращения вектора намагниченности.

Возникновение описанных аномалий магнетосопротивления при T_3 , по-видимому, связано с тем, что при приближении к T_3 константа магнитной анизотропии резко уменьшается ($K_1 \rightarrow 0$), что согласно [8] приводит к переходу: магнитная анизотропная фаза $\rightleftharpoons$ изотропная магнитная фаза.

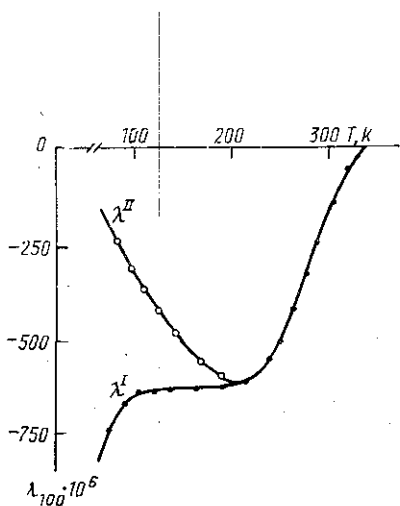


Рис. 4

Рис. 4. Эффект первого измерения магнитострикции в кобальтовом феррите при $H=13$ кЭ

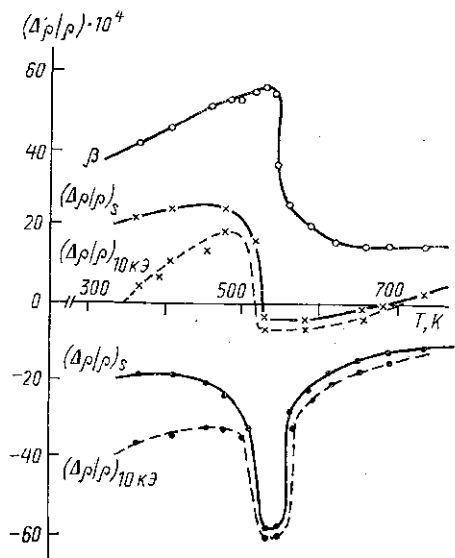


Рис. 5

Рис. 5. Аномалии в температурном ходе магнетосопротивления: спонтанного (индекс «s») и в поле 10 кЭ и фактора анизотропии β в монокристалле кобальтового феррита

Таким образом, по нашим данным, в феррите CoFe_2O_4 имеются три низкотемпературных фазовых перехода: при $T_1=330$ К, $T_2=80$ К и $T_3=530$ К. Кроме того, возможно, существует и переход (пока неясного происхождения) при $T' \approx 190$ К.

2. Феррит MnFe_2O_4 ($T_c=540$ К)

Необходимо отметить, что в литературе по поводу магнитных свойств данного феррита была длительная дискуссия, так как в результате измерений [9] для его магнитного момента n_0 вместо значения $5 \mu_B$ систематически получались заниженные значения в пределах $(4,2 \div 4,6) \mu_B$. Следует отметить, что объяснения этих заниженных значений n_0 существованием при низких температурах неколлинеарной магнитной структуры не подтвердились нейтронографическими исследованиями [9].

В процессе синтеза моно- и поликристаллических образцов Мп-феррита может иметь место нарушение стехиометрии по кислороду, это в свою очередь может привести к возникновению в октаэдрических узлах некоторого количества катионов Fe^{2+} и Mn^{3+} , что, по-видимому, является причиной понижения электросопротивления данного феррита ($\rho \approx 10^3 - 10^2$ Ом·см).

Магнетосопротивление является характеристикой, весьма чувствительной к магнитным фазовым переходам, и поэтому в нашей лаборатории при исследовании ферритов проводились измерения температурных зависимостей продольного $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и поперечного $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ магнетосопротивления Mn-феррита [10—14]. Наряду с этим также измерялись температурные зависимости электросопротивления ρ , удельной намагнитченности σ , магнитострикции λ и константы магнитной анизотропии K_1 .

В ходе исследований было установлено, что в образцах с избытком катионов Mn^{3+} [11, 12] продольный эффект $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ помимо отрицательной составляющей имеет и положительную. В образцах, в которых присутствуют катионы Fe^{2+} в значительном количестве, положительная составляющая в $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ сильно уменьшается. В этих образцах $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ во всех магнитных полях имеют только отрицательный знак и приблизительно равны по величине [13, 14].

На рис. 6 представлены кривые температурной зависимости магнетосопротивления марганцевого феррита, измеренные в различных магнитных полях, параллельных направлению легкого намагничивания [111]. Эти результаты взяты из работы [13]. Видно, что величина $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel} < 0$ и имеет максимум в районе температуры $-75^{\circ}C$ (198 K). Этой температуре соответствует небольшой излом на кривой $\lg \rho(1/T)$ (изменение энергии активации $\Delta E = 0,06$ эВ) [13]. Изотермы $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}(H)$ из работы [13] приведены на рис. 7.

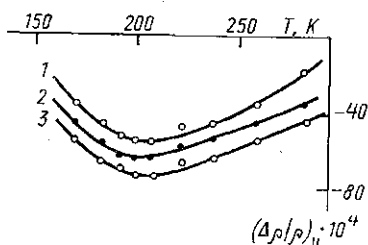


Рис. 6. Температурная зависимость магнетосопротивления в марганцевом феррите при $H=2$ (1), 3 (2) и 4 кЭ (3)

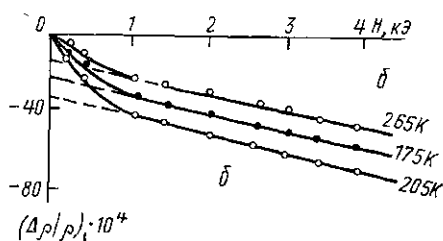
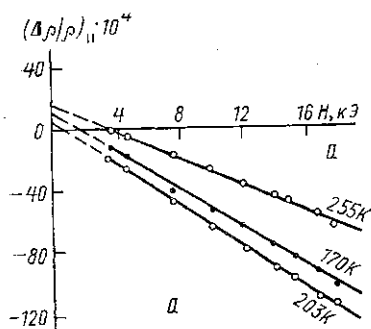


Рис. 7. Изотермы продольного (а) и поперечного (б) магнетосопротивления марганцевого феррита в районе $T_1=198$ K

В работах [14, 15] были проведены более детальные исследования магнетосопротивления, а также намагнитченности и магнитострикции Mn-феррита. На рис. 8 приведены температурные зависимости эффектов $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ для поликристаллического образца Mn-феррита [14]. Видно, что при $T_1=200$ K и $T_2=145$ K имеются максимумы отрицательного магнетосопротивления. Из рис. 8 видно, что в районе этих температур наблюдаются изломы зависимости $\lg \rho(1/T)$, т. е. имеет место изменение величины энергии активации. На рис. 9 для исследуемого

образца Мп-феррита даны температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , намагниченности σ ($H=10$ кЭ), восприимчивости парапроцесса $\partial\sigma_p/\partial H$ и восприимчивости магнитострикции $\partial\lambda_p/\partial H$, обусловленной парапроцессом [15]. Видно, что в районе температур переходов T_1 и T_2 имеет место аномальное поведение этих свойств: изломы на кривых $\sigma_s(T)$ и $\sigma_{H=10 \text{ кЭ}}(T)$ и максимумы на кривых $\partial\sigma_p/\partial H(T)$ и $\partial\lambda_p/\partial H(T)$. Данные результаты позволили высказать предположение [15] о том, что при T_1 и T_2 под влиянием магнитного поля происходит разрушение неколлинеарной магнитной структуры у Мп-феррита.

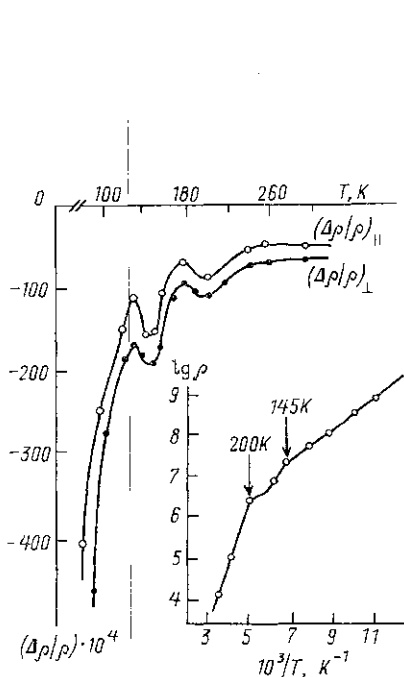


Рис. 8. Температурные зависимости $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ марганцевого феррита при $H=10$ кЭ и зависимость $\lg \rho$ от $1/T$

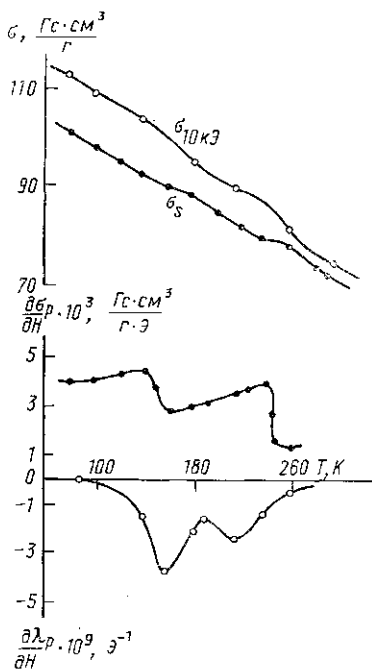


Рис. 9. Температурные зависимости намагниченности и восприимчивости парапроцесса и магнитострикции $\partial\lambda_p/\partial H$ марганцевого феррита

Таким образом, нами установлено, что в поликристаллическом феррите MnFe_2O_4 в области температур $T_1 \approx 200$ К и $T_2 \approx 145$ К существуют аномалии в температурном ходе магнетосопротивления, ρ , $\partial\sigma_p/\partial H$ и $\partial\lambda_p/\partial H$, которые свидетельствуют о фазовых переходах при этих температурах. Для выяснения природы этих фазовых переходов необходимы дальнейшие исследования. Однако можно высказать некоторые предположения об их механизме.

В ферритах-шпинелях расстояние между октаэдрическими узлами сравнимо с критическим $R_{\text{сг}}$, при котором возможно непосредственное перекрытие t_{2g} -орбиталей соседних $3d$ -ионов и, как следствие этого, прямое обменное ВВ-взаимодействие [16, 17]. Если этот обмен отрицательный, то его появление будет сопровождаться переходом магнитной структуры в В-подрешетке в неколлинеарную.

В случае Мп-феррита, имеющего катионное распределение $\text{Fe}_{0,2}^{3+}\text{Mn}_{0,8}^{2+}[\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{Mn}_{0,2}^{2+}]\text{O}_4$, в В-подрешетке возможны два прямых обмена: $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ и $\text{Mn}_B^{2+}-\text{Mn}_B^{2+}$. Поскольку ионные радиусы у Mn^{2+} больше, чем у Fe^{3+} , то при охлаждении данного феррита прямое перекрытие t_{2g} -орбиталей у катионов Mn^{2+} наступит при более высокой температуре, чем у катионов Fe^{3+} . Поэтому можно считать, что в Мп-феррите фазовый переход в районе 200 К (T_1) вызван образованием пар $\text{Mn}_B^{2+}-\text{Mn}_B^{2+}$, а в районе 145 К (T_2) — образованием пар $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$. Так как число катионов Mn^{2+} в октаэдрических узлах Мп-феррита меньше числа катионов Fe^{3+} , то переход T_1 должен быть менее выраженным, чем переход T_2 , что и подтверждается результатами, приведенными на рис. 9.

Так как в Мп-феррите прямые ВВ-обмены $\text{Mn}_B^{2+}-\text{Mn}_B^{2+}$ и $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ отрицательные, то при температурах T_1 и T_2 нееевское спиновое упорядочение должно превратиться в неколлинеарное, что находится в согласии с нашими экспериментальными результатами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hilpert S.//Ber. Deut. Chem. Ges. 1909. 42. P. 2248. [2] du Bois H. E. J.//Phil. Mag. 1890. 29. P. 293; Weiss P.//J. de Phys. Ser. 3. 1896. 5. P. 435. [3] Сноек Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов. М., 1949. [4] Белов К. П., Горяга А. Н., Лямзин А. Н.//ФТТ. 1989. 31, № 2. С. 28. [5] Guillaud C., Czeveux H.//Compt. Rend. Acad. Sci 1950. 230. P. 1256. [6] Ковтун Е. Ф., Мильнер А. С.//Ферриты. Минск, 1960. С. 258. [7] Свирина Е. П. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук, М. (МГУ), 1979. [8]: Борлаков Х. Ш. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кабардино-Балкарский университет, 1989. [9] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. М., 1976. Т. 1. [10] Белов К. П., Талалаева Е. В.//Науч. докл. высшей школы, физ.-мат. науки. 1958. № 2. С. 220. [11] Талалаева Е. В.//ФТТ. 1961. 3, № 2. С. 441. [12] Белов К. П., Залесский А. В.//Изв. АН СССР, сер. физ. 1961. 25, № 12. С. 1134. [13] Белов К. П., Никитин С. А.//Кристаллография. 1960. 5. С. 726. [14] Белов К. П., Горяга А. Н., Пронин В. Н., Скипетрова Л. А.//ФТТ. 1983. 25, № 3. С. 950. [15] Белов К. П., Горяга А. Н., Пронин В. Н., Скипетрова Л. А.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1983. 24, № 6. С. 56. [16] Гуденко Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968. [17] Белов К. П., Горяга А. Н., Пронин В. Н., Скипетрова Л. А.//Письма в ЖЭТФ. 1982. 30, № 4. С. 118.

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 1

УДК 536.646

О МЕХАНИЗМЕ МЕЖПОДРЕШЕТОЧНОГО ОБМЕНА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА

А. К. Куприянов, В. А. Васильковский, В. Ф. Островский
(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Методом спинного эха измерены сдвиги сверхтонких полей на ядрах гадолиния и иттрия в квазибинарных и тройных фазах Лавеса, содержащих примесные атомы тербия и самария. На основе анализа полученных результатов сделаны выводы о наличии отрицательной $5d$ -поляризации в окрестности атомов гадолиния. Предложен новый механизм межподрешеточного обмена, представляющего собой разновидность гибридного обмена.

Известно, что высокие значения константы магнитной анизотропии и магнитострикции в интерметаллических соединениях редкоземельных металлов (РЗМ) с железом во многом обусловлены сильным обмен-