

Рис. 1

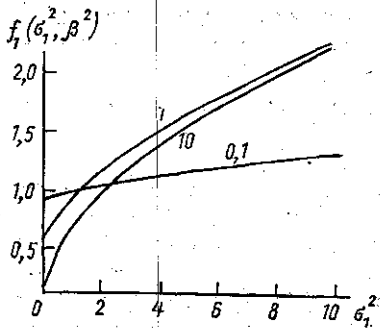


Рис. 2

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Вологдин А. Г., Миркотан С. Ф., Савельев С. М. // Геомагнетизм и аэрномия. 1972. № 2. С. 226. [2] Вологдин А. Г., Гусев В. Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. 32, № 3. С. 42. [3] Вологдин А. Г., Гусев В. Д. // Радиотехника. 1994. № 2. С. 69.

Поступила в редакцию  
10.01.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 3

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.245

### О ВЛИЯНИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$

Л. Г. Антошина, А. Н. Горяга, Е. А. Камзолов  
(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Впервые показано, что у медного феррита экспериментальное значение магнитного момента существенным образом зависит от нестехиометрии по кислороду. Вследствие этой нестехиометрии некоторые октаэдрические магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) превращаются в немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ) и располагаются в тетраэдрических узлах. Это приводит к тому, что экспериментальное значение магнитного момента становится значительно больше, чем теоретическое, рассчитанное для катионного распределения  $\text{Fe}^{3+}[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ .

Несмотря на то что феррит  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  давно исследуется, природа аномального поведения ряда его магнитных свойств при низких температурах остается полностью невыясненной. До сих пор непонятно, почему у медного феррита экспериментальное значение магнитного момента  $n_{0\text{exp}}$  больше, чем теоретическое, рассчитанное для катионного распределения  $\text{Fe}^{3+}[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  в предположении неелевского спинового упорядочения. Поскольку при низких температурах магнитная структура медного феррита является неколлинеарной [1], в этом случае всегда должно иметь место соотношение  $n_{0\text{exp}} < n_{0\text{theor}}$ .

Согласно многочисленным экспериментальным данным [1–4] значение  $n_{0\text{exp}}$  у медного феррита лежит в пределах (1,3÷1,8) $\mu_B$ . Однако значение, рассчитанное для указанного выше катионного распределения в предположении, что октаэдрические ионы  $\text{Cu}_B^{2+}$  обладают только спиновым магнитным моментом, равно  $n_{0\text{theor}} = 1\mu_B$ . Даже если учесть, что у ионов  $\text{Cu}^{2+}$  орбитальный момент не полностью заморожен (как показывают результаты по  $g$ -фактору) и составляет приблизительно 0,2 $\mu_B$ , то значение  $n_{0\text{theor}} = 1,2\mu_B$ , что также ниже момента  $n_{0\text{exp}}$ .

Для объяснения этого явления было высказано предположение [5], что часть октаэдрических ионов  $\text{Cu}^{2+}$  переходит в тетраэдрические узлы и катионное распреде-

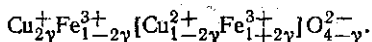
ление имеет следующий вид:  $\text{Cu}_{0,08}^{2+}\text{Fe}_{0,92}^{3+}[\text{Cu}_{0,92}^{2+}\text{Fe}_{1,08}^{3+}]\text{O}_4$ . Мы считаем, что такое предположение не является оправданным, так как у ионов  $\text{Cu}^{2+}$  энергия предпочтения к занятию октаэдрических мест значительно выше, чем у ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

В настоящей работе сделана попытка разобраться, почему у медного феррита значение  $n_{0\text{exp}}$  больше, чем  $n_{0\text{theor}}$ .

Образец был приготовлен по керамической технологии (условия синтеза указаны в работе [1]). Его кристаллическая структура шпинели при комнатной температуре была тетрагонально искаженной, причем  $c/a=1,06$ . Измерение намагниченности проводилось баллистическим методом в электромагните в полях до 12 кЭ в интервале температур  $4,2 \div 720$  К.

По изотерме намагниченности, снятой при 4,2 К, было определено, что величина удельной спонтанной намагниченности  $\sigma_s = (38,0 \pm 0,5)$  Гс·см<sup>3</sup>/г. Так как медный феррит обладает высокой температурой Кюри ( $T_c=720$  К), то значение  $\sigma_s$  при 4,2 К можно с большой точностью принимать за значение  $\sigma_{s0}$  при  $T=0$  К. Таким образом, нами установлено, что значение  $n_{0\text{exp}} = (1,6 \pm 0,1) \mu_B$ , т. е.  $n_{0\text{exp}} > n_{0\text{theor}}$ .

Известно, что отжиг медного феррита на воздухе приводит к потере кислорода в шпинельной структуре, т. е. в этом случае  $\text{O}_{4-2\gamma}^{2-}$ , где  $\gamma$  — параметр нестехиометрии. В результате этого происходит частичное превращение магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) в немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$  ( $3d^{10}$ ). В работе [6] авторы предполагают, что одновалентные ионы  $\text{Cu}^+$  занимают В-узлы, тогда как в работе [7] — А-узлы. Однако известно [4], что в соединениях со структурой шпинели ионы  $\text{Cu}^+$ , имея больший радиус (0,96 А), чем ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (0,70 А), располагаются только в тетраэдрических позициях. И действительно, если бы у медного феррита ионы  $\text{Cu}^+$  располагались в В-узлах, то в результате перескоккового механизма  $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$  удельное сопротивление образца было бы небольшим. Согласно же нашим результатам, медный феррит обладает достаточно большим удельным электросопротивлением (при 130 К  $\rho=1,87 \cdot 10^7$  Ом·м), что свидетельствует в пользу того, что ионы  $\text{Cu}^+$  занимают в медном феррите тетраэдрические позиции. На основании этого мы считаем, что для приготовленных на воздухе медных ферритов значения  $n_{0\text{theor}}$  надо рассчитывать, пользуясь только следующим катионным распределением:



Таким образом, по значению  $\gamma$  для данного образца можно установить катионное распределение и, следовательно, вычислить величину  $n_{0\text{theor}}$ . В таблице приве-

$\gamma$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
$n_{0\text{theor}}, \mu_B$	1,246	1,452	1,628	1,804	2,080	2,256

дены значения  $n_{0\text{theor}}$  для различных значений  $\gamma$ . Принимая во внимание, что у исследованного медного феррита  $n_{0\text{exp}} = 1,6 \mu_B$ , а магнитная структура является неколлинеарной, можно предположить, что для нашего образца значение  $\gamma$  лежит в пределах  $0,04 \div 0,06$ , так как только в этом случае будет выполняться неравенство  $n_{0\text{theor}} > n_{0\text{exp}}$ .

Итак, нами впервые установлено, что у медного феррита значение магнитного момента  $n_{0\text{exp}}$  существенным образом зависит от нестехиометрии по кислороду, так как в этом случае происходит частичное превращение магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в немагнитные ионы  $\text{Cu}^+$ . Отсюда становится понятным, что большой разброс данных в литературе по  $n_{0\text{exp}}$  для медного феррита объясняется различными условиями керамического синтеза и, следовательно, различными значениями параметра нестехиометрии  $\gamma$  у медного феррита.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов К. П., Горяга А. Н., Антошина Л. Г. // ФТТ. 1973. 15, № 10. С. 2895. [2] Morija T. // Magnetism/Ed. G. T. Rado and Suhl. N. Y., 1963. V. 1. P. 85. [3] Onyszkiewicz I., Pietrzak J. // Phys. Stat. Solidi (a). 1982. 73, N 2. P. 641. [4] Круличка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М., 1976. [5] Ohnishi T., Teranishi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. 16. P. 35. [6] Inoue T., Iida S. // J. Phys. Soc. Japan. 1958. 13. P. 656. [7] O'Brain H. M., Levinstein H. J., Sherwood R. C. // J. Appl. Phys. 1966. 37. P. 1438.

Поступила в редакцию  
26.05.93