

# Магнитное упорядочение феррита-хромита никеля $\text{NiFeCrO}_4$ ниже температуры компенсации

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.И. Кокорев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: lantoshina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2006 г.)

Изучено поведение магнитосопротивления феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  в области температуры компенсации. Предложена модель магнитного упорядочения этого соединения. Установлено, что при  $T = 0$  К за магнитное упорядочение исследуемого образца ответственна  $B$ -подрешетка.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки РФ (проект 1351).

PACS: 75.50.Gg, 75.47.-m, 75.30.Et

## 1. Введение

Несмотря на то что феррит-хромит  $\text{NiFeCrO}_4$  исследуется уже давно, вопрос о том, какая подрешетка феррита является ответственной за его магнитный момент при  $T = 0$  К, до сих пор оставался открытым.

Известно, что данный образец имеет катионное распределение  $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$  [1]. В предположении Неелевского спинового упорядочения при  $T = 0$  К, учитывая, что все ионы имеют только спиновый магнитный момент  $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ ,  $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2\mu_B$  и  $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu_B$ , исследуемый феррит-хромит теоретически должен иметь магнитный момент  $n_{0\text{ теор}} = 0\mu_B$  [2]. Однако экспериментально обнаружено, что при  $T = 0$  К его магнитный момент составляет  $n_{0\text{ эксп}} = 0.4\mu_B$  [2]. При этом в работе [3] предполагается, что ответственной за магнитный момент является тетраэдрическая ( $A$ ) подрешетка, а в работах [2,4] — октаэдрическая ( $B$ ) подрешетка феррита-хромита. Поскольку сильное прямое отрицательное обменное взаимодействие  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$  создает неколлинеарную магнитную структуру в  $B$ -подрешетке [5], не исключено, что при  $T = 0$  К ответственной за магнитный момент образца  $\text{NiFeCrO}_4$  может оказаться  $A$ -подрешетка. Таким образом, представляло интерес выяснить, какая подрешетка ответственна за магнитный момент при 0 К и почему у данного образца  $n_{0\text{ теор}} < n_{0\text{ эксп}}$ .

Нами было установлено, что у феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  магнитный момент составляет  $n_{0\text{ эксп}} = (0.4 \pm 0.1)\mu_B$ , температура компенсации  $T_c = 325$  К и температура Кюри  $T_C = 575$  К [6], что совпадает с литературными данными [7]. Ранее на основании исследования магнитных и магнитострикционных свойств образца  $\text{NiFeCrO}_4$  мы сделали предположение, что ответственной за магнитный момент при  $T = 0$  К, возможно, является октаэдрическая подрешетка. Оценим обменные взаимодействия между ионами, входящими в состав этого феррита.

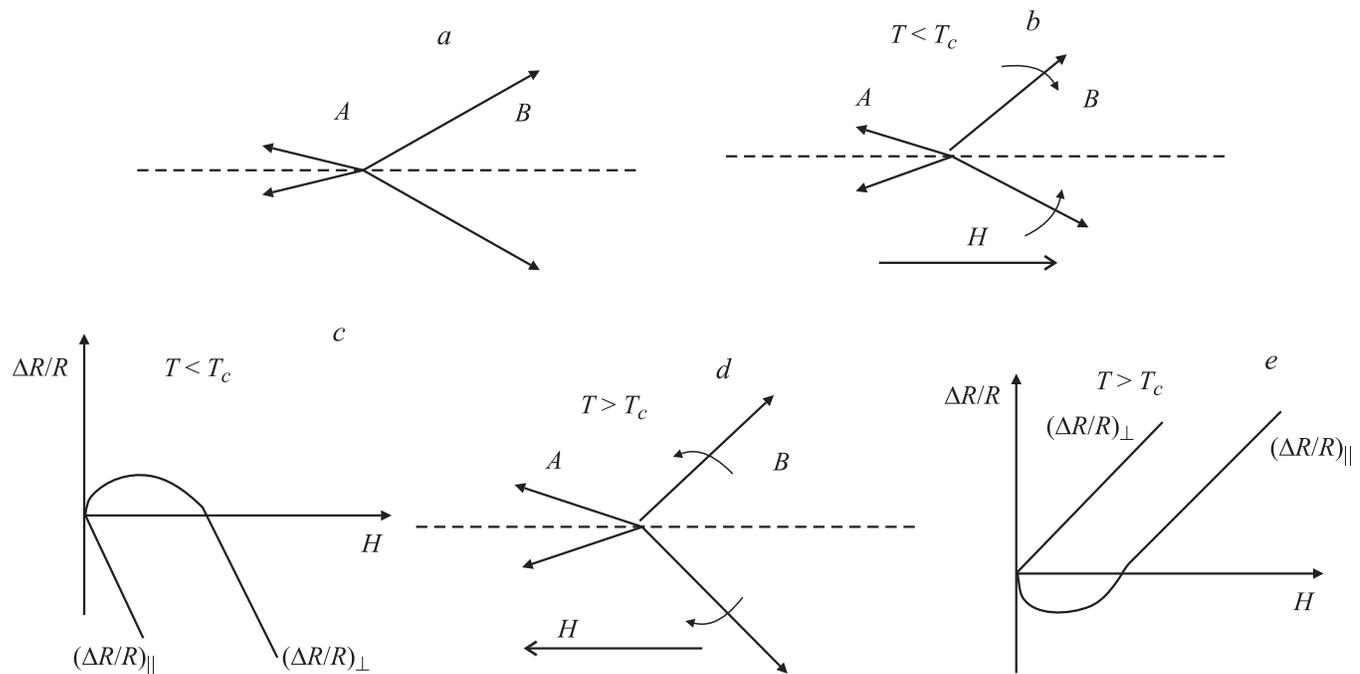
Согласно Гуденафу [8], в исследуемом образце  $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$  могут иметь место следующие обменные взаимодействия: межподрешеточные косвенные обменные

взаимодействия  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  и  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$ , внутриподрешеточные косвенные обменные взаимодействия  $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$ ,  $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  и  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ , а также прямой обмен  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ . Внутриподрешеточными обменными взаимодействиями в  $A$ -подрешетке феррита со структурой шпинели можно пренебречь.

Ион  $\text{Fe}_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$  образует  $p_\sigma$ -связь с  $p$ -орбитой кислорода. В свою очередь ион  $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$  имеет магнитными только  $t_{2g}$ -орбитали и образует с этой же орбитой кислорода  $p_\pi$ -связь. Следовательно, межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ , образованное  $p_\sigma-p_\pi$ -связью, будет положительного знака умеренной силы. Межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$  между ионами  $\text{Fe}_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$  и  $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$  образовано  $p_\sigma-p_\sigma$ -связью, поэтому следует ожидать, что оно является отрицательным и сильным, о чем свидетельствует высокая температура Кюри исследуемого феррита  $T_C = 575$  К.

Внутриподрешеточное обменное  $BB$ -взаимодействие положительного знака между октаэдрическими ионами  $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ , образованное  $p_\pi-p_\pi$ -связью, будет слабым. У иона  $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$  магнитной будет  $e_g$ -орбиталь, а у иона  $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$  —  $t_{2g}$ -орбиталь, поэтому внутриподрешеточное обменное взаимодействие  $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ , образованное  $p_\sigma-p_\pi$ -связью, будет отрицательным и сравнительно сильным. Внутриподрешеточный прямой обмен  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$  между ионами  $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$  будет сильным и отрицательного знака. Отрицательное внутриподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  является очень слабым, и им, как правило, пренебрегают.

В работе [9] было установлено, что в данном образце  $\text{NiFeCrO}_4$  сильному отрицательному косвенному  $AB$ -обмену  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$  противодействует положительное косвенное  $AB$ -взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  достаточной силы, что приводит к отклонению магнитных моментов ионов  $\text{Fe}_A^{3+}$  от коллинеарности и, как следствие, уменьшению магнитного момента  $A$ -подрешетки.



**Рис. 1.** Схематическое изображение. *a* — магнитной структуры феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  при температуре  $T = 0 \text{ K}$ ; *b* — магнитного упорядочения при наложении внешнего магнитного поля ниже температуры компенсации  $T_c$ ; *c* — поведения изотерм магнитосопротивления  $(\Delta R/R)(H)$  ниже температуры компенсации  $T_c$ ; *d* — магнитного упорядочения при наложении внешнего магнитного поля выше температуры компенсации  $T_c$ ; *e* — поведения изотерм магнитосопротивления  $(\Delta R/R)(H)$  выше температуры компенсации  $T_c$ .

Поэтому можно сделать вывод, что экспериментальный суммарный магнитный момент  $n_{0 \text{ exp}}$  феррита  $\text{NiFeCrO}_4$  будет связан с возникновением неколлинеарности в *A*-подрешетке.

Внутриподрешеточные отрицательные обменные взаимодействия  $\text{Ni}_B^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}_B^{3+}$  и  $\text{Cr}_B^{3+} - \text{Cr}_B^{3+}$ , будучи слабее межподрешеточных *AB*-взаимодействий, играют меньшую роль в формировании суммарного магнитного момента образца, однако приводят к появлению неколлинеарной магнитной структуры в *B*-подрешетке [9]. В этой работе сделано предположение, что при низких температурах под действием внешнего магнитного поля происходит уменьшение неколлинеарности в *B*-подрешетке.

На основании анализа обменных взаимодействий предполагаем, что у исследуемого состава  $\text{NiFeCrO}_4$  магнитная структура при температуре  $T = 0 \text{ K}$  имеет вид, схематически представленный на рис. 1, *a*, где магнитный момент *A*-подрешетки меньше, чем магнитный момент *B*-подрешетки; при этом следует отметить, что магнитная структура в обеих подрешетках неколлинеарна.

Однозначный ответ на вопрос какая подрешетка ответственна за магнитный момент феррита со структурой шпинели, могут дать только измерения магнитосопротивления. Рассмотрим, каким должно быть поведение магнитосопротивления феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  в области температуры компенсации  $T_c$  в соответствии с

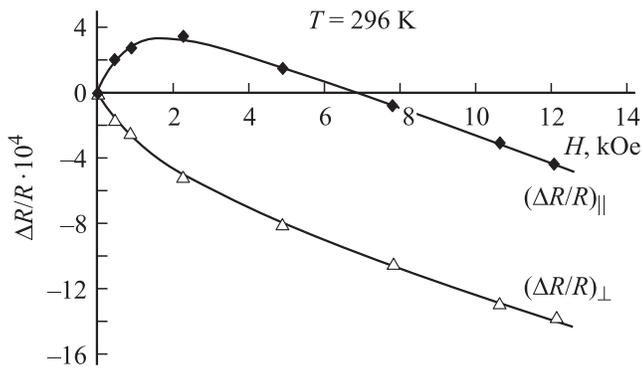
предложенной нами моделью его магнитного упорядочения. На рис. 1, *c* схематически изображены изотермы продольного  $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивлений при температуре  $T < T_c$ . Видно, что в этом случае при увеличении магнитного поля (рис. 1, *b*) происходит уменьшение степени неколлинеарности в *B*-подрешетке феррита, ответственной за магнитный момент образца ниже температуры  $T_c$ , что приводит в больших полях к уменьшению сопротивления исследуемого образца (рис. 1, *c*).

В свою очередь при температуре  $T > T_c$  ответственной за магнитный момент является *A*-подрешетка феррита, и увеличение магнитного поля сопровождается увеличением степени неколлинеарности в *B*-подрешетке (рис. 1, *d*), в результате чего в больших полях сопротивление растет (рис. 1, *e*).

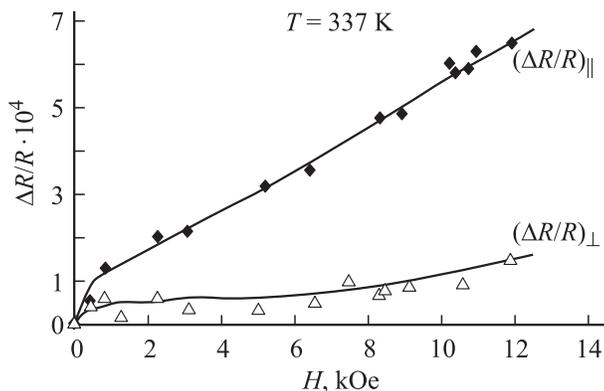
## 2. Результаты и обсуждение

Измерение магнитосопротивления проводилось мостовым методом в интервале температур 293–345 К в магнитном поле до 12 кОе.

На рис. 2 приведены изотермы продольного  $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивлений состава  $\text{NiFeCrO}_4$ , измеренные при температуре  $T = 296 \text{ K}$ , т.е. при  $T < T_c$ . Как и следовало ожидать, в полях  $H \geq 2.5 \text{ kOe}$  зависимости  $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$  и  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  носят изотропный характер, при этом



**Рис. 2.** Изотермы продольного  $(\Delta R/R)_{||}(H)$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивления феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T < T_c$ .



**Рис. 3.** Изотермы продольного  $(\Delta R/R)_{||}(H)$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивления феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T > T_c$ .

увеличение магнитного поля сопровождается уменьшением магнитосопротивления образца, что связано с уменьшением степени неколлинеарности в  $B$ -подрешетке. На рис. 3 даны изотермы  $(\Delta R/R)_{||}(H)$  и  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  исследуемого феррита-хромита при температуре  $T = 337 \text{ K}$ , т.е. при  $T > T_c$ . В данном случае увеличение магнитного поля сопровождается ростом магнитосопротивления образца, обусловленного увеличением степени неколлинеарности в  $B$ -подрешетке.

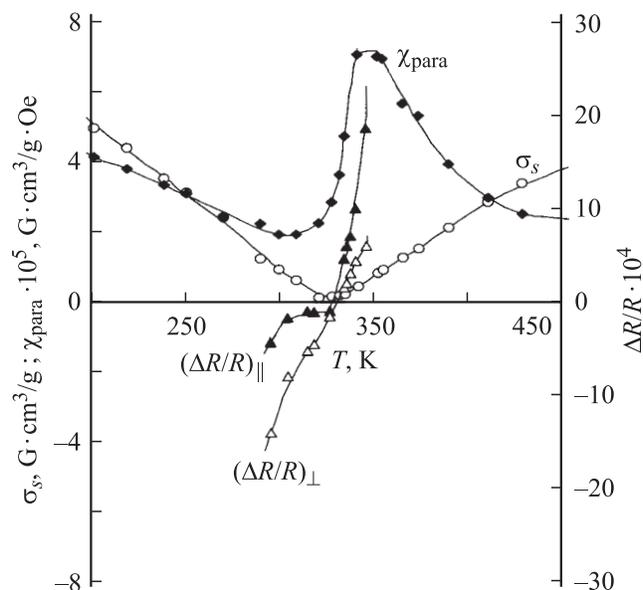
Таким образом, проведенное измерение магнитосопротивления феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  позволило доказать, что в этом образце за магнитное упорядочение при температуре  $T = 0 \text{ K}$  ответственна  $B$ -подрешетка. Неколлинеарная магнитная структура в октаэдрической подрешетке обусловлена отрицательными внутривидовыми обменными взаимодействиями  $\text{Cr}_B^{3+} - \text{Cr}_B^{3+}$  и  $\text{Ni}_B^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}_B^{3+}$ . В свою очередь межподрешеточное взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}_B^{2+}$  положительного знака также приводит к отклонению магнитных моментов  $A$ -подрешетки от коллинеарности.

На рис. 4 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$ , продольного  $(\Delta R/R)_{||}(H)$ , поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивления ( $H = 10 \text{ kOe}$ ) и восприимчивости парапроцесса  $\chi_{\text{para}}(T)$  ( $H = 6 - 10 \text{ kOe}$ ) для феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$ .

$(\Delta R/R)_{||}(T)$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(T)$  магнитосопротивлений, измеренных в поле  $H = 10 \text{ kOe}$ , а также восприимчивости парапроцесса  $\chi_{\text{para}}(T)$ , рассчитанной в поле от 6 до 10 kOe.

Следует отметить, что при нагревании образца в интервале температур от 200 до 325 K происходит уменьшение величины  $\chi_{\text{para}}$ , что связано с уменьшением неколлинеарности в  $B$ -подрешетке, ответственной за намагниченность при  $T < T_c$ . При этом выше температуры  $T_c$  имеет место резкий рост величины  $\chi_{\text{para}}$  и на зависимости  $\chi_{\text{para}}(T)$  наблюдается максимум. Увеличение восприимчивости парапроцесса выше температуры  $T_c$ , по-видимому, обусловлено разворотом магнитного момента  $B$ -подрешетки к направлению поля, когда за магнитный момент становится ответственной  $A$ -подрешетка образца (рис. 1,  $d$ ). Таким образом, поведение зависимости  $\chi_{\text{para}}(T)$  подтверждает предложенную нами модель магнитного упорядочения феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  (рис. 1,  $a$ ).

Из рис. 4 также видно, что значения как продольного  $(\Delta R/R)_{||}$ , так и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}$  магнитосопротивлений в точке компенсации  $T_c$  меняют знак с отрицательного на положительный. Изменение знака магнитосопротивления при температуре  $T_c$  подтверждает, что за магнитный момент при  $T < T_c$  ответственна  $B$ -подрешетка. При этом уменьшение неколлинеарности в  $B$ -подрешетке сопровождается уменьшением магнитосопротивления, тогда как при  $T > T_c$ , когда за магнитный момент становится ответственной  $A$ -подрешетка, увеличение неколлинеарности в  $B$ -подрешетке приводит к росту магнитосопротивления.



**Рис. 4.** Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$ , продольного  $(\Delta R/R)_{||}(H)$ , поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$  магнитосопротивления ( $H = 10 \text{ kOe}$ ) и восприимчивости парапроцесса  $\chi_{\text{para}}(T)$  ( $H = 6 - 10 \text{ kOe}$ ) для феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$ .

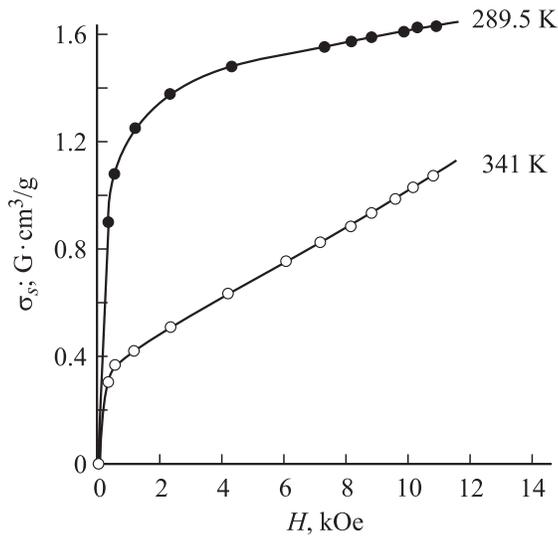


Рис. 5. Изотермы намагниченности  $\sigma_s(H)$  феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T < T_c$  и  $T > T_c$ .

На рис. 5 приведены изотермы намагниченности  $\sigma(H)$  выше и ниже температуры компенсации. Видно, что во всех полях величина  $\sigma$  возрастает с увеличением внешнего магнитного поля, что, очевидно, связано с наличием неколлинеарности магнитной структуры как при  $T < T_c$ , так и при  $T > T_c$ . Однако бóльшая величина  $\chi_{\text{рага}}$  при температуре  $T = 341$  К, чем при  $T = 289.5$  К, еще раз свидетельствует об увеличении степени неколлинеарности в  $B$ -подрешетке при  $T > T_c$ , когда за магнитный момент образца ответственна  $A$ -подрешетка.

Таким образом, предложенная нами модель магнитного упорядочения феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  (рис. 1,  $a$ ) экспериментально подтверждена измерением продольного  $(\Delta R/R)_{\parallel}$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}$  магнитосопротивлений, а также поведением восприимчивости парапроцесса  $\chi_{\text{рага}}$ .

На основании этой модели можно считать, что именно наличие неколлинеарной магнитной структуры в  $A$ -подрешетке, обусловленной положительным обменом  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ , приводит к тому, что теоретический момент  $n_{0\text{теор}}$ , рассчитанный в предположении Нееловского упорядочения, меньше, чем экспериментальный  $n_{0\text{экр}}$ .

### 3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что изменение магнитного упорядочения феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  при температуре компенсации  $T_c$  сопровождается изменением характера поведения магнитосопротивления феррита.

На основе полученных экспериментальных данных поведения полевых и температурных зависимостей продольного и поперечного магнитосопротивлений феррита-хромита  $\text{NiFeCrO}_4$  в области температуры  $T_c$

сделан вывод о том, что ответственной за магнитный момент образца  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T = 0$  К является  $B$ -подрешетка феррита.

Из анализа поведения намагниченности, магнитосопротивления и восприимчивости парапроцесса предложена модель магнитного упорядочения феррита-хромита никеля  $\text{NiFeCrO}_4$ .

### Список литературы

- [1] F.G. Santibanez, T.A. Carison. Phys. Rev., B **12**, 965 (1975).
- [2] T.R. McGuire, S.W. Greenwald. Solid State Physics in electronics and telecommunications. V. 3. Magnetic and optical properties. Pt I / Eds M. Desirant, J.L. Michiels. Academic Press, London—N. Y. (1960). P. 50.
- [3] J.A. Kulkarni, K. Muraleedharan, J.K. Srivastava, V.R. Marathe, V.S. Darshane, C.R.K. Murty, R. Vijayaraghavan. J. Phys. C.: Solid State Phys. **18**, 2593 (1985).
- [4] Ж. Бляссе. Кристаллохимия феррошпинелей. Металлургия, М. (1968). 148 с.
- [5] K. Motida, S. Miyahara. J. Phys. Soc. Jap. **28**, 1188 (1970).
- [6] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, В.В. Саньков. ФТТ **42**, 1446 (2000).
- [7] В.И. Николаев, И.А. Дубовцев, Г.Г. Угодников, С.С. Якимов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **XXX**, 949 (1966).
- [8] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968).
- [9] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Д.А. Чурсин. ФТТ **44**, 720 (2002).