

УДК 538.245

© 1992

ВЛИЯНИЕ КОСВЕННЫХ И ПРЯМЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ ФЕРРИТОВ CuFe_2O_4 И CuFeCrO_4

Л. Г. Антошина, А. Н. Горяга

Установлено, что при 80 К тетрагонально-искаженный феррит CuFe_2O_4 имеет неколлинеарную магнитную структуру, а кубический феррит-хромит CuFeCrO_4 — коллинеарную. Анализ обменных взаимодействий показал, что у феррита CuFe_2O_4 за возникновение неколлинеарной магнитной структуры являются ответственными анизотропные косвенные отрицательные ВВ-взаимодействия $\text{Fe}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$ и $\text{Cu}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$, тогда как роль прямого отрицательного обмена $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ незначительна.

Несмотря на то что феррит CuFe_2O_4 давно исследуется, однако нет полной ясности о его магнитной структуре в низких температурах. Во многих работах [1] экспериментально установлено, что у данного феррита магнитный момент n_0 лежит в пределах (1.3—1.7) μ_B , а его магнитная структура является коллинеарной. На основании этого авторы работы [2] пришли к выводу, что у данного феррита катионное распределение имеет вид $\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}[\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}]\text{O}_4$, а не $\text{Fe}[\text{CuFe}]\text{O}_4$, которое следует из энергии предпочтения катионов Cu^{2+} к октаэдрическим местам [3].

Однако, ранее исследуя медный феррит с тетрагонально-искаженной структурой шпинели ($c/a > 1$), мы обнаружили [4], что при температуре жидкого азота на изотермах $\sigma(H)$, $\lambda_1(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$, снятых в полях до 10 кЭ, отсутствует насыщение. Это не было связано с преодолением сил магнитной анизотропии, так как его коэрцитивная сила H_c при этой температуре составляла ~ 100 Э. На основании этого мы пришли к выводу, что магнитная структура медного феррита при низких температурах носит неколлинеарный характер. Было высказано предположение, что причиной неколлинеарности является анизотропное косвенное отрицательное обменное ВВ-взаимодействие $\text{Cu}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$. К сожалению, в данной работе не рассматривалась роль как косвенного, так и прямого отрицательного взаимодействия между октаэдрическими ионами Fe_B^{3+} . В то же время известно, что в ферритах-шпинелях внутривузельные ВВ-взаимодействия могут конкурировать с отрицательными межвузельными АВ-взаимодействиями, в результате чего их магнитная структура становится неколлинеарной.

В данной работе была поставлена задача выяснить роль косвенного $\text{Fe}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$ и прямого $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ обменных взаимодействий в формировании магнитной структуры медных ферритов. С этой целью наряду с ферритом CuFe_2O_4 впервые был исследован феррит-хромит CuFeCrO_4 , в котором существенно понижена концентрация октаэдрических ионов Fe_B^{3+} . Согласно [2], этот феррит имеет следующее катионное распределение $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}[\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{1.0}]\text{O}_4$. Видно, что у данного феррита почти в 3 раза меньше октаэдрических ионов Fe_B^{3+} , чем у медного феррита. Для решения поставленной задачи необходимо было при

температуре жидкого азота на данных образцах провести комплексное исследование ряда их физических свойств: намагниченности σ , коэрцитивной силы H_c , магнитострикций λ_{\parallel} , λ_{\perp} и магнитосопротивлений $(\Delta R/R)_{\parallel}$, $(\Delta R/R)_{\perp}$.

По керамической технологии были приготовлены образцы CuFe_2O_4 и CuFeCrO_4 . Первый отжиг проводился при температуре 750°C в течение 20 ч, второй — при температуре 900°C также в течение 20 ч. Оба отжига проводились на воздухе с последующим медленным охлаждением. Проведенный при комнатной температуре рентгенофазный анализ показал, что образцы являются однофазными, причем феррит CuFe_2O_4 имел искаженную структуру шпинели с отношением тетрагональных осей $c/a=1.06$, тогда как образец CuFeCrO_4 был кубическим.

Исследование удельной намагниченности проводилось баллистическим методом, магнитострикция изучалась с помощью тензодатчиков, а для измерений магнитострикции был использован мостовой метод, имеющий более высокую чувствительность по сравнению с потенциометрическим. Контакты на образцы были сделаны из индий-галлиевой пасты. Магнитные поля до 10 кЭ создавались электромагнитом.

К сожалению, для феррита CuFe_2O_4 мы смогли снять изотермы $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$ только начиная со 130 К, так как при более низких температурах данный образец обладал очень высоким электросопротивлением R . На рис. 1 приведены результаты исследований, из которых видно, что на всех изотермах $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$, $\lambda_{\perp}(H)$, $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ отсутствует насыщение. В сильных полях как магнитострикция λ_{\parallel} и λ_{\perp} , так и магнитосопротивления $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$ носят изотропный характер. Поскольку коэрцитивная сила H_c данного образца при температуре 85 К была ≤ 110 Э, то можно сделать вывод, что наблюдаемый парапроцесс свидетельствует о наличии неколлинеарной структуры.

Если по поведению в сильных полях намагниченности σ и магнитострикций λ_{\parallel} и λ_{\perp} можно судить лишь о характере магнитной структуры в феррите, то по виду изотерм $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ можно установить, в какой из подрешеток феррита имеет место магнитная неколлинеарность. В случае, когда продольное и поперечное магнитосопротивления в сильных полях отрицательного знака, неколлинеарная магнитная структура будет в подрешетке, ответственной за суммарный магнитный момент феррита. Так как у медного феррита ответственной за магнитный момент является октаэдрическая подрешетка, то, исходя из поведения $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ (рис. 1), можно с уверенностью сказать, что у этого образца неколлинеарная магнитная структура существует в В-подрешетке.

На рис. 2 приведены результаты измерений для феррита-хромита CuFeCrO_4 . Видно, что результаты по магнитострикции и магнитосопротивлению сильно отличаются от результатов для феррита CuFe_2O_4 . Если на изотерме $\sigma(H)$ также отсутствует насыщение, то на изотермах $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ оно наблюдается, причем почти выполняется правило четных эффектов $\lambda_{\perp} = (-1/2)\lambda_{\parallel}$. Что касается магнитосопротивлений $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$, то как в слабых, так и в сильных полях их знак только отрицательный. При этом величина $|(\Delta R/R)_{\perp}|$ в сильных полях значительно больше по сравнению с $|(\Delta R/R)_{\perp}|$ медного феррита. Мы считаем, что отсутствие магнитострикции парапроцесса свидетельствует о том, что при данной температуре магнитная структура феррита CuFeCrO_4 является коллинеарной.

Представляло интерес выяснить, чем вызван наблюдаемый парапроцесс на изотермах $\sigma(H)$, $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ феррита-хромита CuFeCrO_4 .

В ферритах со структурой шпинели в октаэдрических узлах наряду с ковалентным обменным взаимодействием может иметь место прямое катион-катионное взаимодействие, обусловленное непосредственным перекрытием t_{2g} -орбиталей соседних $3d$ -катионов. Такое перекрытие приводит не только к резкому увеличению электросопротивления в результате локализации большей части t_{2g} -электронов

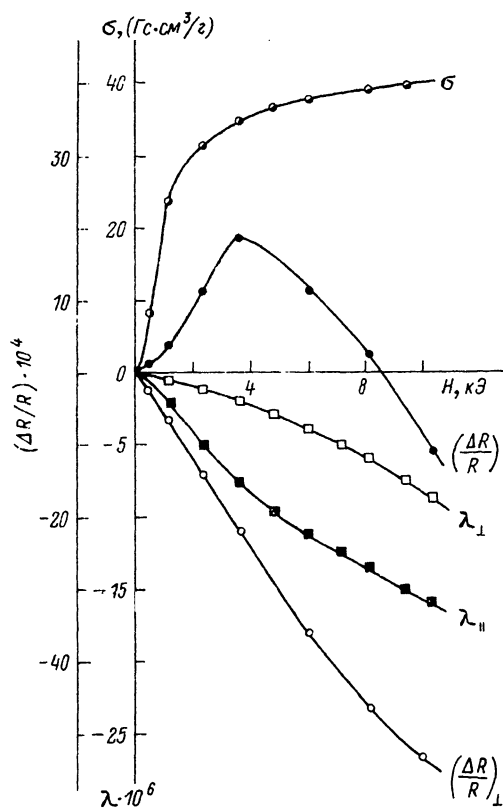


Рис. 1. Изотермы намагниченности σ , магнитострикций I_{\parallel} и λ_{\perp} , снятые при $T = 90$ К, а также магнитосопротивлений $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$, снятые при $T = 130$ К, для тетрагонально-искаженного феррита CuFe_2O_4 .

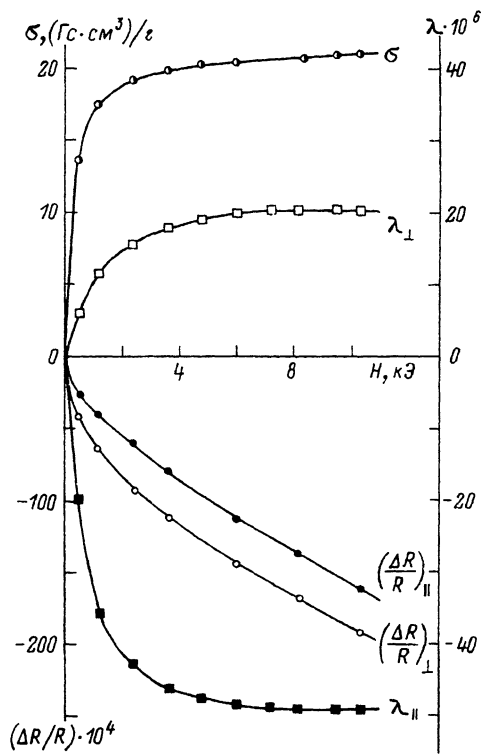


Рис. 2. Изотермы намагниченности σ , магнитострикций λ_{\parallel} и λ_{\perp} и магнитосопротивлений $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$, снятые при $T = 80$ К, для феррита-хромита CuFeCrO_4 .

в ковалентных связях катион—катион, но и к уменьшению магнитных моментов $3d$ -катионов вследствие спаривания спинов электронов на перекрывающихся орбиталях.

Впервые в работе [5] при исследовании в районе температуры жидкого азота ферритов MnFe_2O_4 и Fe_3O_4 было обнаружено, что в сильных магнитных полях имеет место значительный парапроцесс, который сопровождается anomalно большим отрицательным магнитосопротивлением $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и $(\Delta R/R)_{\perp}$, тогда как магнитострикции парапроцесса отсутствуют. Авторы считают, что у данных ферритов рост истинного намагничивания под действием внешнего поля (парапроцесс) происходит в результате нарушения спаривания спинов у t_{2g} -электронов, связанных в ковалентных парах $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ и $\text{Mn}_B^{3+}-\text{Mn}_B^{3+}$, в то время как anomalно большое отрицательное магнитосопротивление обусловлено делокализацией t_{2g} -электронов в этих ковалентных парах.

Как видно из рис. 2, аналогичное поведение магнитных и электрических свойств имеет место у феррита-хромита CuFeCrO_4 . На основании этого мы считаем, что у данного феррита-хромита существенную роль в формировании магнитных свойств при низких температурах играет в основном отрицательный прямой обмен $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ и в меньшей степени прямой отрицательный обмен $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$, так как количество ионов Fe_B^{3+} значительно меньше, чем ионов Cr_B^{3+} . По-видимому, эти прямые отрицательные обменные взаимодействия слабее,

чем косвенные межподрешеточные АВ-взаимодействия. Поэтому у феррита-хромита CuFeCrO_4 магнитная структура при низких температурах является коллинеарной. Тем не менее экспериментальное значение магнитного момента n_0 эксп данного образца должно быть меньше его теоретического n_0 теор, так как спаривание спинов на перекрывающихся t_{2g} -орбиталях должно приводить к уменьшению магнитных моментов октаэдрических $3d$ -катионов Cr^{3+} и Fe^{3+} . Зная катионное распределение феррита-хромита и учитывая тот факт, что входящие в его состав $3d$ -катионы имеют только спиновый магнитный момент, мы нашли, что значение n_0 теор составляет $2.2 \mu_B$, тогда как из наших результатов значение n_0 эксп $\approx 0.9 \mu_B$, т. е. более чем в два раза меньше по сравнению с n_0 теор.

Поэтому на основании результатов, полученных для феррита-хромита CuFeCrO_4 , можно сделать вывод, что в тетрагонально-искаженном феррите CuFe_2O_4 отрицательное ВВ-взаимодействие между октаэдрическими ионами Fe_B^{3+} играет существенную роль в формировании его магнитной структуры при низких температурах.

Не исключено, что в низких температурах прямой обмен $\text{Fe}_B^{3+}-\text{Fe}_B^{3+}$ также оказывает некоторое влияние на магнитные свойства медного феррита, но роль его значительно меньше, чем анизотропных косвенных отрицательных обменных взаимодействий $\text{Fe}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$ и $\text{Cu}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+}$; под действием которых его магнитная структура становится неколлинеарной. Из наших результатов было найдено, что у данного феррита значение n_0 эксп $= 1.5 \mu_B$. Однако проверить, насколько это значение отличается от n_0 теор, мы не смогли, так как по катионному распределению можно рассчитать n_0 теор только для ферритов с коллинеарной магнитной структурой.

Список литературы

- [1] Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М., 1976. Т. 1. 353 с.
- [2] Ohnishi H., Teranishi T. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 35—43.
- [3] Miller A. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. Suppl. 24 S.
- [4] Белов К. П., Горяга А. Н., Антошина Л. Г. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 10. С. 2895—2898.
- [5] Белов К. П., Горяга А. Н., Пронин В. Н., Скипетрова Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 8. С. 392—395.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
28 мая 1992 г.