

УДК 538.245

ОБ АНОМАЛИЯХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА CoFe_2O_4

К. П. Белов, А. Н. Горяга, А. Н. Лямзин

В монокристаллическом феррите-шпинели CoFe_2O_4 в районах температур 210 и 330 К обнаружены аномалии в температурном ходе намагниченности, магнито-стрикции, магнитной анизотропии и теплового расширения. Делается предположение, что при температуре $T_1 \approx 210$ К имеет место фазовый переход, обусловленный кооперативным эффектом Яна—Теллера октаэдрических ионов кобальта, а при $T_2 \approx 330$ К возникновением кооперативного спин-орбитального взаимодействия этих ионов.

Среди ферритов-шпинелей феррит CoFe_2O_4 выделяется тем, что он имеет огромные значения энергии магнитной анизотропии [1] и магнито-стрикции [1, 2]. Причиной этого является триплетное орбитальное состояние ионов $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ в октаэдрических узлах кристаллической решетки. Поэтому данные ионы по сравнению с другими $3d$ -ионами обладают значительным по величине незамороженным орбитальным моментом и, следовательно, большой энергией спин-орбитального взаимодействия. Как известно, $3d$ -ионы, имеющие основным состоянием орбитальное триплет, одновременно являются «ян-теллеровскими» ионами. Однако следует указать, что у октаэдрических ионов Co^{2+} эффект Яна—Теллера на фоне сильного спин-орбитального взаимодействия либо совсем отсутствует, либо проявляется достаточно слабо [3, 4]. В литературе нет сведений об обнаружении структурных фазовых переходов в кобальтовом феррите, обусловленных как кооперативным спин-орбитальным эффектом, так и кооперативным эффектом Яна—Теллера октаэдрических ионов Co^{2+} . По-видимому, только тщательные исследования магнитных и других физических свойств позволят выяснить, имеют ли место эти переходы в кобальтовом феррите.

В данной работе было проведено комплексное исследование свойств феррита CoFe_2O_4 . Были изучены температурные зависимости намагниченности, константы магнитной анизотропии, магнито-стрикции, теплового расширения и электросопротивления монокристаллического образца кобальтового феррита, выращенного из раствора окислов CoO и Fe_2O_3 в расплаве PbO и PbF_2 . Исследования магнитных свойств образца проводились в магнитных полях до 14 кЭ в интервале температур 80—380 К. Намагниченность измерялась баллистическим методом. Для измерения магнито-стрикции и теплового расширения использовались высокотемпературные тензодатчики. Измерения проводились в направлении оси легкого намагничивания [100]. Константа магнитной анизотропии K_1 определялась по методу «вращающих моментов». Электросопротивление рассчитывалось по падению напряжения на образце при протекании тока постоянной величины.

Нами было обнаружено, что у кобальтового феррита в низких температурах имеет место «эффект первого измерения» магнито-стрикции. Суть этого эффекта состоит в том, что при первоначальном наложении магнитного поля магнито-стрикция значительно больше, чем при последующих, т. е. наблюдается неоднозначность поведения магнито-стрикции. В качестве примера на рис. 1 приведены изотермы $\lambda_{10}^I(H)$ и $\lambda_{10}^{II}(H)$, снятые при тем-

пературе 80 К; величина $|\lambda_{100}^I|$ почти в три раза больше величины $|\lambda_{100}^{II}|$. Из рис. 2, где приведена петля гистерезиса магнитострикции, видно, что λ_{100} не обращается в нуль при изменении направления магнитного поля,

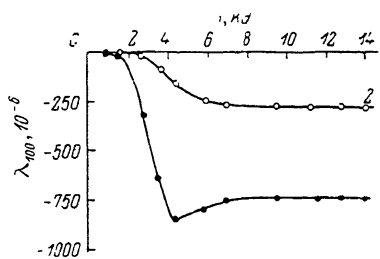


Рис. 1. Изотермы магнитострикции при 80 К: λ_{100}^I (1) — первое измерение, λ_{100}^{II} (2) — последующие измерения.

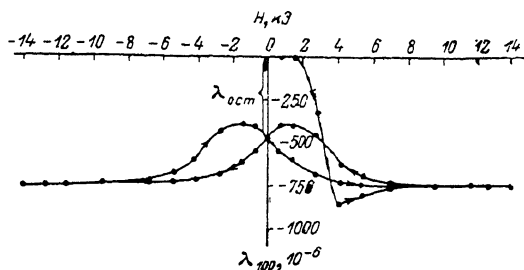


Рис. 2. Петля гистерезиса магнитострикции при 80 К.

а величина остаточной магнитострикции $\lambda_{ост}$ приблизительно равна $-500 \cdot 10^{-6}$. Следует отметить, что при комнатной температуре этот эффект отсутствует. Представляло интерес выяснить, при какой температуре он появляется у кобальтового феррита. Для этой цели необходимо было установить характер температурных зависимостей $\lambda_{100}^I(T)$ и $\lambda_{100}^{II}(T)$. Если получение зависимости $\lambda_{100}^{II}(T)$ не представляло труда, то для нахождения зависимости $\lambda_{100}^I(T)$ образец после первого измерения снова нагревался

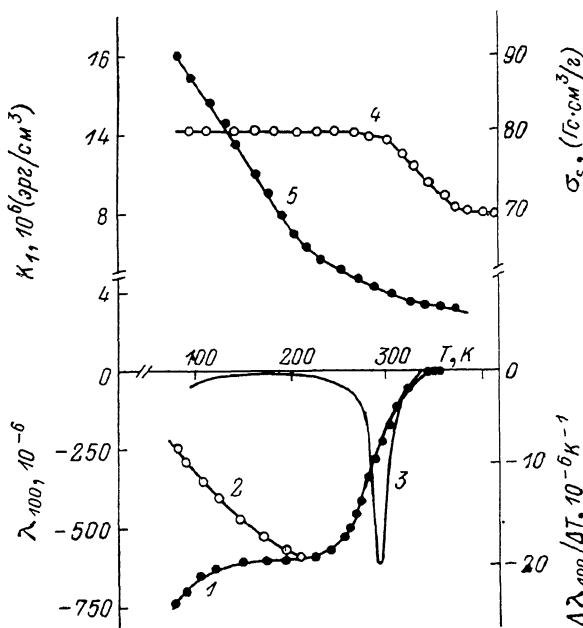


Рис. 3. Температурные зависимости λ_{100}^I (1) и λ_{100}^{II} (2) ($H=14$ кЭ), производной $\Delta\lambda_{100}^I/\Delta T$ (3), спонтанной намагниченности σ_s (4) и константы магнитной анизотропии K_1 (5).

до комнатной температуры, чтобы снять остаточную магнитострикцию $\lambda_{ост}$. Из зависимостей $\lambda_{100}^I(T)$ и $\lambda_{100}^{II}(T)$ ($H=14$ кЭ) видно, что «эффект первого измерения» появляется при $T \leq 210$ К (рис. 3).

Наши измерения показали, что у кобальтового феррита при $T \geq 330$ К магнитострикция очень мала, тогда как понижение температуры ниже 330 К приводит к резкому росту величины $|\lambda_{100}^I|$, что хорошо видно из температурной зависимости производной $\Delta\lambda_{100}^I/\Delta T(T)$. Интересно отметить, что в районе температур, где появляется «эффект первого измерения», рост величины $|\lambda_{100}^I|$ замедляется.

Температурная зависимость константы магнитной анизотропии K_1 (рис. 3) носит несколько иной характер, чем магнитострикция: ее резкий рост начинается при $T \leq 210$ К, а при $T \leq 330$ К она возрастает значительно меньше.

Измерения спонтанной намагниченности σ_s показали, что в интервале температур 300—360 К она возрастает при понижении температуры приблизительно на 10 % (рис. 3). В литературе отсутствуют сведения о таком аномальном поведении спонтанной намагниченности кобальтового феррита в этом интервале температур. Это, вероятно, объясняется тем, что авторы работ [5, 6] измеряли его намагниченность через большие интервалы температур и поэтому не заметили данной аномалии.

На рис. 4 даны температурные зависимости теплового расширения $\Delta l/l$ и его коэффициента α . Видно, что коэффициент α в интервале температур 330—350 К имеет отрицательный знак ($\approx -5 \cdot 10^{-6}$), а в районе 210 К наблюдается скачок его величины.

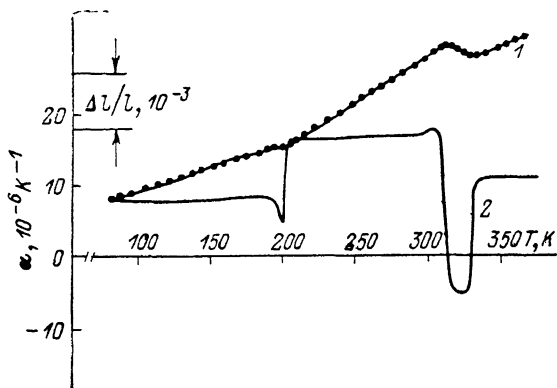


Рис. 4. Температурные зависимости теплового расширения $\Delta l/l$ (1) и коэффициента α (2)

Исследования электросопротивления выше комнатной температуры показали, что при понижении температуры в районе 330 К происходит увеличение энергии активации с 0.07 до 0.1 эВ. В низких температурах исследование характера поведения электросопротивления оказалось затруднительным вследствие его большой величины.

Таким образом, в кобальтовом феррите кроме фазового перехода парамагнетизм—ферримагнетизм (точка Кюри $T_c = 790$ К), имеются, по-видимому, еще два фазовых перехода при температурах $T_1 \approx 210$ и $T_2 \approx 330$ К, в районе которых происходят изменения его магнитных и других физических свойств.

Нами сделана попытка объяснить природу обнаруженных переходов у кобальтового феррита. Как упоминалось выше, в октаэдрической подрешетке ионы Co^{2+} имеют трехкратно вырожденное орбитальное состояние. Их магнитный момент определяется как спиновым, так и не полностью замороженным орбитальным моментом. Если в соединении со структурой шпинели имеется значительное число таких ионов, то можно ожидать возникновения структурного фазового перехода вследствие как кооперативного спин-орбитального эффекта, так и кооперативного эффекта Яна—Теллера. Мы полагаем, что фазовый переход в районе $T_2 \approx 330$ К обусловлен кооперативным спин-орбитальным взаимодействием, так как он сопровождается значительным ростом магнитострикции, увеличением спонтанной намагниченности за счет частичного размораживания орбитальных моментов ионов Co^{2+} и аномалиями теплового расширения, причиной которых является возникновение спонтанной магнитострикции. Как показывают опыты по ЭПР [7], спин-орбитальное взаимодействие не в состоянии полностью стабилизировать систему против искажений за счет эф-

фекта Яна—Теллера, вследствие чего должно происходить частичное замораживание орбитальных моментов у ионов Co^{2+} с основным состоянием орбитальный триплет. Поэтому в магнитных соединениях кооперативный эффект Яна—Теллера на фоне сильного спин-орбитального взаимодействия должен сопровождаться частичным уменьшением величины магнитострикции, в то время как за счет структурных искажений кристаллической решетки магнитная анизотропия должна возрастать.

Таким образом, учитывая вышесказанное и принимая во внимание имеющиеся при $T \leq 210$ К резкий рост магнитной анизотропии, возникновение остаточной магнитострикции и замедление роста магнитострикции, можно считать, что этот переход обусловлен кооперативным эффектом Яна—Теллера ионов Co^{2+} , который на фоне сильного спин-орбитального взаимодействия является малым эффектом [8, 9].

Суммируя полученные в данной работе результаты, мы пришли к выводу, что в кобальтовом феррите при $T \geq 210$ К магнитная анизотропия обусловлена в основном одноионным механизмом со стороны ионов Co^{2+} , а ниже наряду с ним существенную роль играют внутренние напряжения в кристалле вследствие кооперативного эффекта Яна—Теллера. Впервые установлено, что кооперативное спин-орбитальное взаимодействие оказывает существенное влияние на магнитные и другие свойства кобальтового феррита при $T \leq 330$ К.

Л и т е р а т у р а

- [1] Bozort R. M., Tilden E. F., Williams A. J. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 6. P. 1788—1800.
- [2] Bozort R. M., Wolker J. G. // Phys. Rev. 1952. V. 88. N 4. P. 1209—1210.
- [3] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968. 328 с.
- [4] Kanamori J. // Progr. Theoret. Phys. (Kyoto). 1957. V. 17. N 1. P. 177—180.
- [5] Pouthenet R. // Comp. Rend. 1950. V. 230. N 4. P. 1842—1844.
- [6] Guiland D., Creveaux H. // Comp. Rend. 1950. V. 230. N 3. P. 1256—1258.
- [7] Абрагам А., Блани Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. Т. 1. 652 с.
- [8] Örik V., Pryse M. // Proc. Roy. Soc. 1957. V. A238. P. 425—426.
- [9] Van Vleck J. H. // Physika. 1960. V. 26. N 2. P. 544—546.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
8 июля 1988 г.