

## ОБ АНОМАЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА-ХРОМИТА $\text{FeCoCrO}_4$

К. П. Белов, А. Н. Горяга, Р. Р. Аннаев, А. И. Кокорев,  
А. Н. Лямзин

Изучено поведение намагниченности  $\sigma_s$  феррита  $\text{FeCoCrO}_4$  от 4.2 К до температуры Кюри (358 К). Установлено, что у данного феррита имеет место переход из парамагнитного состояния в кластерное «спиновое стекло». Обнаружено, что при нагревании данного феррита в районе 100 К происходит резкое уменьшение величины  $\sigma_s$ . На основании полученных результатов и анализа характера обменных взаимодействий высказано предположение, что у феррита  $\text{FeCoCrO}_4$  при  $T \approx 100$  К имеется переход из смешанной магнитной фазы (спермагнетизм + кластерное «спиновое стекло») в кластерное «спиновое стекло». Полученные результаты хорошо согласуются с выводами теории Ван-Хэммена.

Несмотря на то что магнитные свойства феррита-хромита  $\text{FeCoCrO}_4$  исследуются давно [1-5], до сих пор нет ясности о характере его магнитной структуры, величине магнитного момента  $n_0$  и температуре Кюри  $T_c$ . Например, согласно результатам указанных работ, экспериментальные значения  $n_0$  лежат в пределах 1.3—2.0  $\mu_B$ , а величины  $T_c$  — в интервале 330—350 К. При этом авторы считают, что в данном феррите имеет место неколлинеарное магнитное упорядочение. Однако недавно появилась работа [6], в которой высказано предположение, что магнитная структура феррита  $\text{FeCoCrO}_4$  носит сложный характер: в интервале температур 275— $T_c$  К — «нестабильный ферримагнетик», а в интервале 80—275 К — кластерное «спиновое стекло». Имеются также большие расхождения в катионном распределении: согласно [1], оно имеет вид  $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ , тогда как из [3, 4], —  $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}[\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ .

В указанных выше работах не проводились измерения намагниченности при температуре жидкого гелия, а значения спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  определялись путем экстраполяции кривой  $\sigma_s(T)$  от температуры жидкого азота к 0 К. Следует указать также, что магнитные поля, используемые в этих работах, не превышали 10 кЭ. Таких полей было явно недостаточно для завершения процессов технического намагничивания у данного феррита, в октаэдрических узлах которого находятся ионы  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  с основным состоянием орбитальный триплет. В этом случае магнитный момент ионов  $\text{Co}^{2+}$  определяется не только спиновым, но и неполностью «замороженным» орбитальным моментом. Согласно теории одноионной анизотропии, эти ионы дают большой вклад в магнитную анизотропию ферритов.

Для выяснения характера магнитной структуры феррита  $\text{FeCoCrO}_4$  и получения точных значений  $n_0$  и  $T_c$  в нашей работе были проведены измерения его удельной намагниченности  $\sigma$  в интервале температур 4.2—40 К в полях до 42 кЭ (сверхпроводящий соленоид), а в интервале 80—400 К в полях до 10 кЭ (электромагнит). Обработка экспериментальных данных по намагниченности в районе точки Кюри была проведена по методу «термодинамических коэффициентов» [7], что дало возможность получить температурную зависимость  $\sigma_s(T)$  и, следовательно, найти точное значение  $T_c$ .

Синтез поликристаллического образца  $\text{FeCoCrO}_4$  был проведен по керамической технологии. Оба отжига проводились на воздухе в течение 10 ч при 950 и 1050 °С соответственно. Рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре показал, что образец является однофазной шпинелью с параметром решетки  $a=8.253 \text{ \AA}$ .

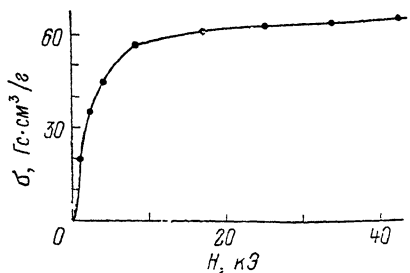


Рис. 1. Изотерма намагниченности  $\sigma_s$ , снятая при  $T=4.2 \text{ K}$ .

На рис. 1 приведена изотерма намагниченности  $\sigma(H)$ , снятая при 4.2 К в полях до 42 кЭ. Видно, что в сильных полях на этой изотерме отсутствует насыщение. Такое поведение намагниченности не связано с преодолением сил магнитной анизотропии, так как при этой температуре коэрцитивная сила не превышала 1.32 кЭ. Этот результат свидетельствует о том, что при температуре 4.2 К в данном феррите-хромите отсутствует неелевское магнитное упорядочение.

Используя значение  $\sigma_{s,0}$ , полученное путем экстраполяции кривой  $\sigma_s(T)$  к 0 К (рис. 2), мы определили, что величина  $n_{0 \text{ экв}}$  для данного феррита составляет  $2.5 \pm 0.1 \mu_B$ , что значительно выше значений  $n_{0 \text{ экв}}$ , полученных в работах [2-5].

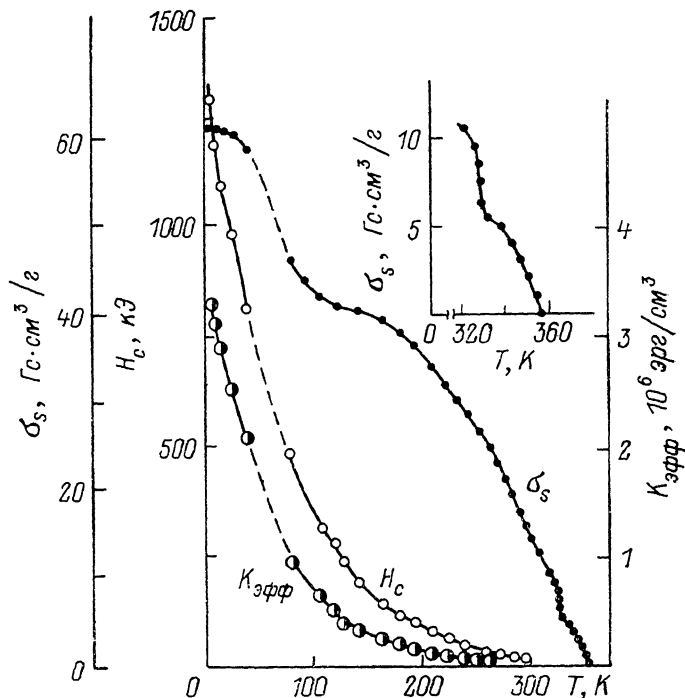


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , коэрцитивной силы  $H_c$  и эффективной константы магнитной анизотропии  $K_{\text{эфф}}$ .

Как известно, точное катионное распределение у ферритов-шпинелей можно определить по экспериментальным значениям  $n_0$  только в том случае, если имеет место неелевское магнитное упорядочение как в октаэдрической (B), так и в тетраэдрической (A) подрешетках. Поскольку нами установлено, что у данного феррита отсутствует такое магнитное упорядочение, то не имело смысла определять его катионное распределение, используя полученное нами экспериментальное значение  $n_0$ . Однако представляло интерес выяснить, какое из катионных распределений  $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Cr}^{3+}]_2\text{O}_4$  (I) или  $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}[\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Cr}^{3+}]_2\text{O}_4$  (II) ближе к действительному. С этой целью необходимо было рассчитать при условии

неелевского магнитного упорядочения значения  $n_0$  теор для этих катионных распределений и сравнить их с полученным нами  $n_0$  эксп. Были использованы следующие величины магнитных моментов ионов:  $Fe_{A,B}^{3+} - 5\mu_B$ ,  $Cr^{3+} - 3\mu_B$ ,  $Co_A^{2+} - 3\mu_B$ ,  $Co_B^{2+} - 3.6\mu_B$  (с учетом не полностью «замороженного» орбитального момента). Для катионного распределения (I) было найдено  $n_0$  теор = 1.6  $\mu_B$ , а для распределения (II)  $n_0$  теор = 3.3  $\mu_B$ . Учитывая тот факт, что для феррита  $FeCoCrO_4$  полученное значение  $n_0$  эксп составляет 2.5  $\mu_B$ , можно с уверенностью сказать, что катионное распределение (II) более соответствует действительному.

В работе [6] было обнаружено, что у феррита-хромита  $FeCoCrO_4$  температурная зависимость восприимчивости  $\chi(T)$ , снятая в поле  $H=2$  Э,

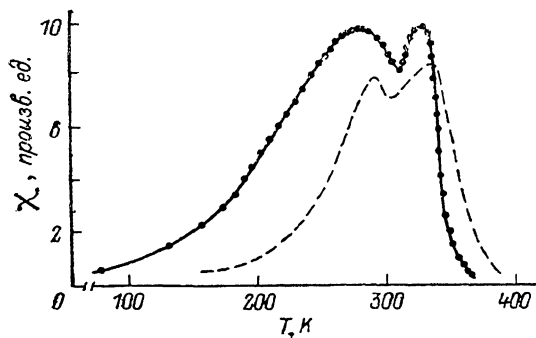


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости при  $H=40$  Э.

Штриховая линия —  $\chi(T)$  из [6].

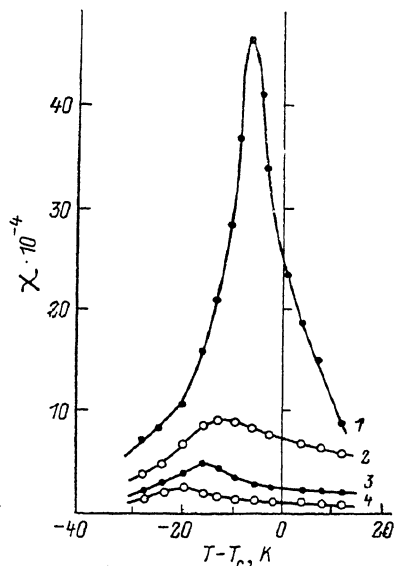


Рис. 4. Зависимости  $(\chi_{diff})_n(T)$ .

$H$ , кЭ: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 8.

носит аномальный характер. На рис. 3 штриховой линией приведена данная зависимость  $\chi(T)$ , из которой видно, что имеет место раздвоение максимума в районе точки Кюри. С целью проверки этого факта нами были проведены измерения зависимости  $\chi(T)$  для исследуемого феррита (результаты приведены сплошной линией на рис. 3). Оказалось, что полученная нами зависимость  $\chi(T)$  имеет такой же характер, как и в работе [3].

Представляло интерес выяснить, каково поведение спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  в том интервале температур, где наблюдается аномалия в зависимости  $\chi(T)$ . Для получения точных значений спонтанной намагниченности  $\sigma_s$  мы применили метод «термодинамических коэффициентов» [7]. Намагниченность магнитных материалов вблизи температуры Кюри подчиняется уравнению

$$\alpha\sigma + \beta\sigma^3 = H, \quad (1)$$

где  $\sigma = \sigma_i + \sigma_s$ ;  $\sigma_i$  — намагниченность парапроцесса;  $\sigma_s$  — спонтанная намагниченность;  $\alpha$ ,  $\beta$  — термодинамические коэффициенты. В области  $T < T_c$  при  $H=0$   $\sigma_i=0$  и  $\sigma_s^2 = -\alpha/\beta$ . Построив зависимости  $(H/\sigma)$  ( $\sigma^2$ ) $_{r=const}$ , мы определили термодинамические коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ , из которых рассчитали значение  $\sigma_s$  и построили ее температурную зависимость (рис. 2). Оказалось, что при той температуре, где наблюдается раздвоение максимума на кривой  $\chi(T)$ , имеет место аномалия на зависимости  $\sigma_s(T)$ . Видно, что рост производной  $|\Delta\sigma_s/\Delta T|$  наблюдается не только при подходе к точке Кюри  $T_c$  (358 К), но и при  $T \approx 330$  К. Следовательно, можно считать, что аномалия на кривой  $\chi(T)$  обусловлена скачкообразным ростом  $\sigma_s$  при  $T \approx 330$  К.

В интервале температур 4.2—300 К значения  $\sigma_s$  были получены экстраполяцией линейной части изотерм намагниченности к  $H=0$ . Оказалось, что при  $T \approx 100$  К также имеется аномалия на зависимости  $\sigma_s(T)$ ; при понижении температуры происходит увеличение спонтанной намагниченности. Следовательно, полученные значения  $\sigma_{s,0}$  в работах [2-5] для данного феррита путем экстраполяции кривой  $\sigma_s(T)$  от температуры жидкого азота к 0 К являются явно заниженными.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в феррите  $\text{FeCoCrO}_4$  ниже температуры Кюри имеют место еще два магнитных перехода — при  $T \approx 100$  и  $\approx 330$  К соответственно. Представляло интерес разобраться в природе данных переходов.

Важным параметром для изучения характера превращения из магнитоупорядоченного состояния в неупорядоченное является поведение дифференциальной восприимчивости парапроцесса  $(\chi_{\text{диф}})_H = (\partial\sigma/\partial H)_H$ . При переходе из парамагнитного состояния в ферро- или ферримагнитное максимумы на кривых  $(\chi_{\text{диф}})_H(T)$  с увеличением поля смещаются в сторону высоких температур, тогда как, согласно [8], при переходе парамагнетизм—«спиновое стекло» эти максимумы смещаются в сторону низких температур.

Непосредственное измерение величин  $\chi_{\text{диф}}$  магнитных веществ с малой намагниченностью является довольно трудоемкой задачей. Однако метод «термодинамических коэффициентов» позволяет сравнительно просто рассчитать величины  $\chi_{\text{диф}}$ . Дифференцируя уравнение (1) по  $H$ , получаем

$$\alpha (\partial\sigma/\partial H) + 3\beta\sigma^2 (\partial\sigma/\partial H) - 1 = 0$$

и, следовательно,

$$(\partial\sigma/\partial H)_H = (\chi_{\text{диф}})_H = -1/(\alpha + 3\beta\sigma^2). \quad (2)$$

Таким образом, зная для каждой температуры значения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  и величину  $(\sigma)_H$ , можно по формуле (2) рассчитать  $\chi_{\text{диф}}$  и, следовательно, найти ее температурную зависимость в области температуры Кюри.

Из рис. 4, где приведены рассчитанные кривые  $(\chi_{\text{диф}})_H(T)$  для феррита  $\text{FeCoCrO}_4$ , видно, что с увеличением поля максимумы на этих кривых смещаются в сторону низких температур. На основании этого можно считать, что при  $T_c = 358$  К имеет место переход парамагнетизм—«спиновое стекло». По-видимому, реализуется кластерное, а не идеальное «спиновое стекло», так как последнее редко осуществляется на практике, поскольку магнитные моменты ионов имеют сильную тенденцию группироваться в кластеры. В пользу кластерного «спинового стекла» также свидетельствует тот факт, что данный образец обладает достаточно большой спонтанной намагниченностью. Поэтому предположение о том, что в данном феррите имеется переход парамагнетизм—«нестабильный» ферримагнетик, сделанное в [6], является некорректным.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию магнитных материалов не только со структурой «спиновое стекло», но и с фрустрированными магнитными структурами (сперо-, асперо- и сперимагнетики). В таких структурах имеются отдельные достаточно большие спонтанно-намагниченные области, в которых доминирует ферро-, антиферро- или ферримагнитный порядок. Согласно [9], необходимым условием для возникновения в неразбавленных магнитных материалах «спинового стекла» и фрустрированных магнитных структур является наличие двух и более видов магнитных ионов, между которыми имеют место обменные взаимодействия, отличающиеся как по знаку, так и по величине.

Для образца с катионным распределением  $\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}[\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Cr}^{3+}]_2\text{O}_4$  могут иметь место следующие косвенные АВ-взаимодействия:

$$\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+} < 0 \quad (\text{I}), \quad \text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+} > 0 \quad (\text{II}), \quad \text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}_B^{2+} < 0 \quad (\text{III}), \\ \text{Co}_A^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}_B^{2+} < 0 \quad (\text{IV}), \quad \text{Co}_A^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+} < 0 \quad (\text{V}), \quad \text{Co}_A^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}_B^{3+} < 0 \quad (\text{VI}).$$

Согласно правилам Гуденафа—Капамори [10-12], отрицательный обмен (I) между ионами  $Fe_A^{3+}(e_g^3 t_{2g}^3)$  и  $Fe_B^{3+}(t_{2g}^3 e_g^3)$  будет наиболее сильным, так как он происходит с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей. Вторым по силе будет положительный обмен (II) между ионами  $Fe_A^{3+}(e_g^3 t_{2g}^3)$  и  $Cr_B^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ . Что касается последних четырех отрицательных обменов, то они намного слабее первых двух, поскольку у ионов  $Co_A^{2+}(e_g^1 t_{2g}^3)$  и  $Co^{2+}(t_{2g}^5 e_g^2)$  имеются орбитали, заполненные более чем наполовину.

В структуре шпинели между октаэдрическими катионами наряду с косвенным  $BB$ -взаимодействием может иметь место также прямое катион-катионное взаимодействие. Учитывая тот факт, что последнее взаимодействие значительно сильнее 90-градусного катион-анион-катионного, мы ограничимся только его рассмотрением. В исследуемом феррите хромите такими взаимодействиями будут  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+} < 0$ ,  $Fe_B^{3+}-Fe_B^{3+} < 0$ ,  $Cr_B^{3+}-Fe_B^{3+} < 0$ , которые, согласно правилам Гуденафа, имеют отрицательный знак и обладают достаточной силой: 300, 200 и 100 К соответственно [10]. Так как в структуре шпинели угол между катионами в  $A$ -узлах мал, то косвенное  $AA$ -взаимодействие очень слабо и им, как правило, пренебрегают.

Таким образом, на основании анализа обменных взаимодействий мы пришли к выводу, что у феррита  $FeCoCrO_4$  может возникнуть как фрустрирующая магнитная структура, так и «спиновое стекло», поскольку в его состав входят три вида магнитных катионов, между которыми имеются обменные взаимодействия, разные по знаку и по величине.

Мы предполагаем, что в образце  $FeCoCrO_4$  при  $T \approx 358$  К переход из парамагнитного состояния в кластерное «спиновое стекло» происходит вследствие того, что сильному отрицательному  $AB$ -взаимодействию  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$  противостоят взаимодействия  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+} < 0$  и  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+} > 0$ , в то время как при  $T \approx 100$  К происходит переход из состояния кластерного «спинового стекла» во фрустрированную магнитную структуру (сперимагнетизм). Не исключено, что данный переход обусловлен включением в него в противоборство более слабых отрицательных  $AB$ -взаимодействий (III)—(VI). Однако нельзя утверждать, что ниже 100 К все кластеры укрупняются. По-видимому, часть кластеров с ближним порядком все-таки остается, т. е. имеет место переход в смешанную фазу (сперимагнетизм+кластерное «спиновое стекло»).

Таким образом, полученные результаты для феррита  $FeCoCrO_4$  хорошо согласуются с выводами теории Ван-Хэммена [12]: когда при 0 К в магнитных соединениях имеется смешанная фаза, то должны наблюдаться два магнитных перехода. По мере возрастания температуры первый переход будет из смешанной фазы в «спиновое стекло», а второй — из состояния «спинового стекла» в парамагнитное.

Для поликристаллических образцов, зная коэрцитивную силу  $H_c$  и спонтанную намагниченность  $I_s$ , можно рассчитать величину эффективной константы магнитной анизотропии  $K_{эфф}$

$$K_{эфф} = 4\pi I_s H_c. \quad (3)$$

Из рис. 3, где приведена рассчитанная зависимость  $K_{эфф}(T)$ , видно, что с понижением температуры резкий рост величины  $K_{эфф}$  у феррита  $FeCoCrO_4$  происходит при  $T \leq 100$  К, что свидетельствует о возникновении спонтанно-намагниченных областей с дальним магнитным порядком.

Представляло интерес выяснить, что является причиной роста величины  $\sigma_s$  при  $T \leq 330$  К. Ранее, в [11], мы установили, что у образца  $CoFe_2O_4$  при  $T \leq 330$  К кооперативное спин-орбитальное взаимодействие октаэдрических ионов  $Co^{2+}$  играет существенную роль в формировании его магнитных свойств. Не исключено, что у феррита  $FeCoCrO_4$  рост величины  $\sigma_s$  связан с увеличением магнитных моментов кластеров вследствие «частичного «размораживания» орбитальных моментов у октаэдрических ионов  $Co^{2+}$ .

Список литературы

- [1] McGuire T. R., Greenwald S. W. // Sol. St. Phys. and Telecomm. 1960. V. 3. N 1. P. 50—71.
- [2] Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968. С. 184.
- [3] Tsushima T. J. // Phys. Soc. Jap. 1963. V. 18. N 8. P. 1162—1166.
- [4] Белов В. Ф., Ованесян Н. С. и др. // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. № 5. С. 1484—1489.
- [5] Большова К. М., Ёлкина Т. А., Луккина М. М. // Вестник МГУ. 1974. № 3. С. 324—328.
- [6] Muraleedharan K., Srivastava J. K. et al. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 31. P. 5897—5908.
- [7] Белов К. П., Горяга А. Н. // ФММ. 1956. Т. 2. С. 4.
- [8] Verbeck V. H. et al. // J. de Physique Colloque C6, supplement au N 8. 1978. V. 39. N 9. P. 916—917.
- [9] Coey J. M. D. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 18. P. 1646—1653.
- [10] Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. С. 328.
- [11] Goodenough J. B., Loeb A. H. // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 3. P. 391—395.
- [12] Kanamory J. // Phys. Chem. Sol. 1959. V. 10, N 1. P. 87—93.
- [13] Van Hemmen J. I. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N 6. P. 409—412.
- [14] Белов К. П., Горяга А. Н., Лямзин А. Н. // Док. ВИНТИ 3363-B87.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
28 ноября 1988 г.