

Влияние спин-орбитального взаимодействия ионов Ni^{2+} с основным состоянием орбитальный триплет на магнитострикцию феррита $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$

© Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Р.Р. Аннаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 10 марта 2000 г.)

Впервые при температуре 4.2 К в полях до 55 кОе исследовано поведение намагниченности σ , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций феррита $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$, содержащего тетраэдрические ионы Ni^{2+} с основным состоянием орбитальный триплет. Обнаружено, что феррит $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ обладает аномально большой магнитной анизотропией ($H_c = 12.5$ кОе) и магнитострикциями ($\lambda_{\parallel} \approx -870 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_{\perp} \approx 800 \cdot 10^{-6}$). Найдено, что в больших полях магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} носят анизотропный характер, т. е. восприимчивость $\Delta\lambda_{\parallel p} < 0$, а $\Delta\lambda_{\perp p} > 0$. Сделан вывод, что у данного образца имеют место два парапроцесса, один из которых в B -подрешетке имеет обменную природу, тогда как второй — в A -подрешетке обусловлен спин-орбитальным взаимодействием ионов Ni_A^{2+} .

Известно, что из $3d$ -ионов сильным спин-орбитальным взаимодействием обладают только те ионы, у которых в кристаллическом поле кубической симметрии основным состоянием является орбитальный триплет (эффективный орбитальный момент $I = 1$). В этом случае кристаллическое поле не полностью "замораживает" орбитальный момент у $3d$ -ионов и магнитные свойства этих ионов будут определяться полным моментом J . Поэтому вследствие спин-орбитального взаимодействия в магнитных соединениях, содержащих такие $3d$ -ионы, при $T < T_C$ (T_C — температура Кюри) будет иметь место упорядочение орбитальных моментов относительно упорядоченных спиновых моментов. В случае ферритов-шпинелей это приведет к возникновению неколлинеарного магнитного упорядочения в той магнитной подрешетке, где находятся такие $3d$ -ионы.

Следовательно, в ферритах-шпинелях независимо от того, в какой подрешетке находятся $3d$ -ионы, основным состоянием которых является орбитальный триплет, наложение магнитного поля должно приводить к значительному парапроцессу (истинному намагничиванию). Если в ферритах-шпинелях такие $3d$ -ионы находятся в подрешетке, ответственной за магнитный момент феррита, то наложение магнитного поля H должно приводить к увеличению суммарного магнитного момента феррита M_{Σ} вследствие увеличения проекции M_J на направление поля. В случае, если эти $3d$ -ионы находятся в подрешетке, не ответственной за магнитный момент феррита, то увеличение суммарного магнитного момента феррита M_{Σ} будет происходить за счет уменьшения проекции M_J на направление поля H . Мы предполагаем, что этот парапроцесс также должен сопровождаться изменением размеров кристаллической решетки шпинели, т. е. значительной магнитострикцией парапроцесса λ_p . В литературе сведений о характере поведения магнитострикций такого парапроцесса у ферритов-шпинелей, содержащих указанные $3d$ -ионы, не имеется. Поэтому представляло интерес провести экспериментальные исследования, ко-

торые могли бы дать ответ на данный вопрос. Однако только комплексное исследование поведения продольной и поперечной магнитострикций и намагниченности может решить данную проблему.

В этой работе приведены результаты исследования намагниченности и магнитострикции феррита $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$, у которого $3d$ -ионы (Ni_A^{2+}) с основным состоянием орбитальный триплет находятся в тетраэдрической подрешетке, которая не ответственна за магнитный момент феррита. С учетом энергии предпочтения ионов к определенным кристаллографическим узлам, катионное распределение данного феррита имеет вид: $Ni_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{3+}[Ni_{0.5}^{2+}Cr_{1.5}^{3+}]O_4$. Предполагаем, что у данного феррита магнитная структура должна быть неколлинеарной не только в B -подрешетке за счет прямого отрицательного обмена между ионами $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+}$, но и в A -подрешетке за счет спин-орбитального взаимодействия ионов Ni_A^{2+} .

Образец феррита $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ был приготовлен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре 1000°C течение 5 часов, а второй — при температуре 1350°C в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением. Оба отжига были проведены на воздухе. Рентгеноструктурный анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что приготовленный образец является однофазным, параметр решетки $a = 8.32 \text{ \AA}$. Намагниченность измерялась баллистическим методом, а магнитострикция — тензометрическим методом. Измерения проводились в сверхпроводящем соленоиде в магнитных полях до 55 кОе при температуре 4.2 К.

Было обнаружено, что при температуре 4.2 К феррит $NiFe_{0.5}Cr_{1.5}O_4$ имеет большую коэрцитивную силу ($H_c = 12.5$ кОе). На основании этого можно сделать вывод, что феррит, имеющий в своем составе $3d$ -ионы, основным состоянием которых является орбитальный триплет, обладает большой магнитной анизотропией.

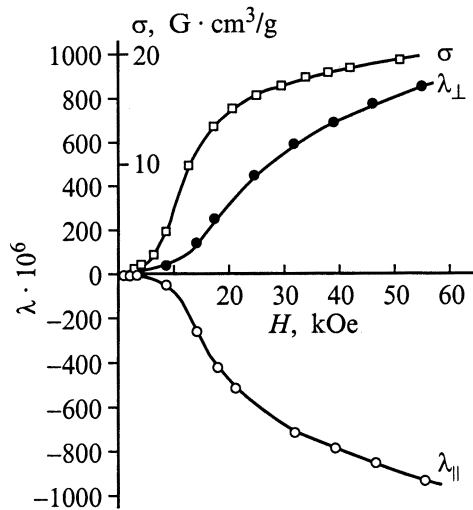


Рис. 1. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$, продольной $\lambda_{\parallel}(H)$ и поперечной $\lambda_{\perp}(H)$ магнитострикций для феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, полученные при $T = 4.2\text{ K}$.

На рис. 1 приведены изотермы $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$. Видно, что на всех изотермах отсутствует насыщение. Оказалось, что данный феррит обладает аномально большой величиной магнитострикции. Например, при 4.2 K в поле $H = 50\text{ kOe}$ продольная магнитострикция $\lambda_{\parallel} \approx -870 \cdot 10^{-6}$, а поперечная $\lambda_{\perp} \approx 800 \cdot 10^{-6}$. При этом в больших полях магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} носят анизотропный характер, т. е. восприимчивость магнитострикций $\Delta\lambda_{\parallel p} < 0$, а $\Delta\lambda_{\perp p} > 0$. Тогда, как обычно, у ферритов-хромитов со структурой шпинели, не содержащих 3d-ионов, основным состоянием которых является орбитальный триплет, магнитострикция значительно меньше, а восприимчивости магнитострикций $\Delta\lambda_{\parallel}$ и $\Delta\lambda_{\perp}$ в сильных полях носят изотропный характер.

Исходя из нашего предположения о наличии неколлинеарной магнитной структуры в A-подрешетке вследствие спин-орбитального взаимодействия ионов Ni_A^{2+} , у данного феррита должно быть два парапроцесса. Первый парапроцесс обусловлен увеличением проекции магнитного момента B-подрешетки \mathbf{M}_B за счет уменьшения угла между магнитными моментами ионов Cr_B^{3+} , а другой парапроцесс связан с уменьшением проекции магнитного момента A-подрешетки \mathbf{M}_A ионов Ni_A^{2+} на направление поля \mathbf{H} . Первый парапроцесс будет иметь обменную природу, а второй — спин-орбитальную.

Используя формулы для вычисления объемной $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$ и анизотропной $\lambda_r = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ магнитострикций, мы построили изотермы $\omega(H)$ и $\lambda_r(H)$ при $T = 4.2\text{ K}$ (рис. 2). Оказалось, что анизотропная магнитострикция λ_r резко возрастает, уже начиная со слабых магнитных полей, тогда как объемная магнитострикция ω в полях до 20 kOe практически отсутствует, а рост ее величины начинается с $H = 20\text{ kOe}$ (при $H = 55\text{ kOe}$, $\omega \approx 820 \cdot 10^{-6}$). Обнаружено, что наряду с большой магнитной анизотропией ферриты-шпинели, содержащие 3d-ионы, основным состоянием

которых является орбитальный триплет, обладают и аномально большой анизотропной магнитострикцией λ_r , так при $H = 50\text{ kOe}$ $\lambda_r = -1800 \cdot 10^{-6}$.

Для сравнения на рис. 3 приведены изотермы намагниченности σ , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций при 80 K для феррита-хромита никеля $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{Cr}_{0.9}^{3+}]\text{O}_4$ ($x = 0.9$), у которого в A-узлах отсутствуют ионы Ni^{2+} . Поскольку данный образец при 80 K обладал коэрцитивной силой $H_c \approx 0.2\text{ kOe}$, то

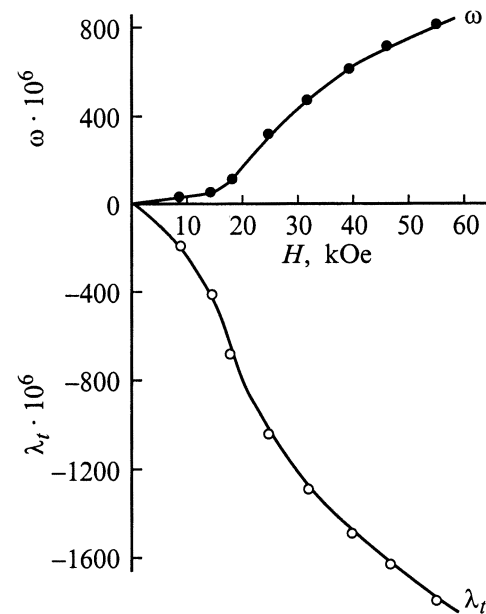


Рис. 2. Изотермы объемной $\omega(H)$ и анизотропной $\lambda_r(H)$ магнитострикций для феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ($T = 4.2\text{ K}$).

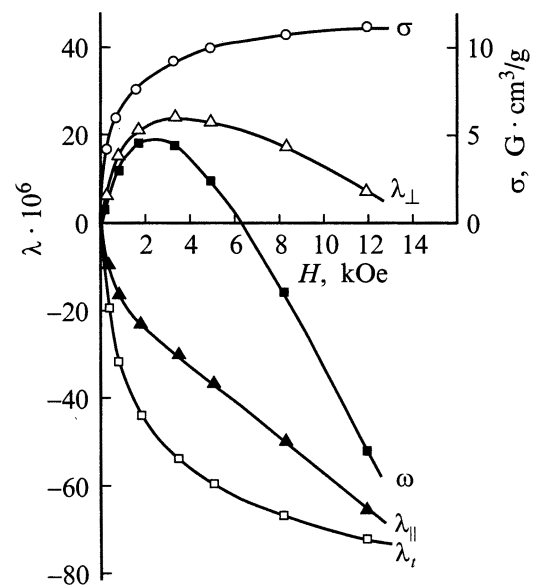


Рис. 3. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$, продольной $\lambda_{\parallel}(H)$, поперечной $\lambda_{\perp}(H)$, объемной $\omega(H)$ и анизотропной $\lambda_r(H)$ магнитострикций для феррита $\text{NiFe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_4$, полученные при $T = 80\text{ K}$.

для изучения характера продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитоотрицательности было вполне достаточно магнитных полей до 12 кОе. Видно, что у данного образца магнитоотрицательность λ_{\parallel} на порядок меньше, чем у образца $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, а парапроцесс сопровождается отрицательной изотропной магнитоотрицательностью, т.е. $\Delta\lambda_{\parallel p} < 0$ и $\Delta\lambda_{\perp p} < 0$. Этот парапроцесс имеет обменную природу и обусловлен неколлинеарностью магнитной структуры в B -подрешетке, возникшей вследствие сильного отрицательного прямого обмена $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$. На этом рисунке приведены рассчитанные изотермы объемной $\omega(H)$ и анизотропной $\lambda_r(H)$ магнитоотрицательности. Оказалось, что при $H = 12 \text{ кОе}$ $\omega \approx -52 \cdot 10^{-6}$, а $\lambda_r \approx -73 \cdot 10^{-6}$.

Авторы теоретической работы [1] установили, что если в ионных магнитных соединениях имеются $3d$ -ионы, связанные сверхобменом, основным состоянием которых является орбитальный триплет, то должно происходить упорядочение не только их спиновых моментов S , но и орбитальных L . Это в свою очередь приводит к возникновению новых упорядоченных магнитных фаз. Ими также показано, что фазовые переходы, обусловленные упорядочением орбитальных моментов L , должны наблюдаться при температурах, меньших, чем температура спинового упорядочения. Выводы, полученные в работе [1], можно с успехом применить для объяснения аномального поведения магнитных и магнитоотрицательных свойств данного феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, так как в его состав входят магнитные ионы Ni_A^{2+} , участвующие в сверхобмене и имеющие в кристаллическом поле кубической симметрии основным состоянием орбитальный триплет.

Парапроцесс в ферритах-хромитах со структурой шпинели за счет изменения степени неколлинеарности в подрешетках феррита в больших полях должен сопровождаться изотропными восприимчивостями парапроцесса $\Delta\lambda_{\parallel}$ и $\Delta\lambda_{\perp}$. Поэтому представляло интерес выяснить, чем обусловлен анизотропный характер восприимчивости магнитоотрицательности $\Delta\lambda_{\parallel p} < 0$ и $\Delta\lambda_{\perp p} > 0$ в сильных полях у образца $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, содержащего $3d$ -ионы, основным состоянием которых является орбитальный триплет в A -подрешетке, не ответственной за суммарный магнитный момент феррита.

Однако если уменьшение степени неколлинеарности в B -подрешетке должно происходить в более слабых полях, так как отрицательное межподрешеточное AB -взаимодействие способствует этому процессу, то увеличению степени неколлинеарности в A -подрешетке отрицательное межподрешеточное AB -взаимодействие будет противоборствовать. Следовательно, можно считать, что в феррите $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ в слабых полях протекает парапроцесс в B -подрешетке, а в более сильных полях — парапроцесс в A -подрешетке. При этом следует принять во внимание, что если $3d$ -ион обладает орбитальным моментом, то смещение l под действием поля будет отражаться на расположении анионов O^{2-} в кристаллической решетке вследствие эффекта Штарка ($\mathbf{E} \times \mathbf{l}$). На основании этого мы предполагаем, что значительная

магнитоотрицательность и анизотропный характер ее восприимчивостей $\Delta\lambda_{\parallel p} < 0$ и $\Delta\lambda_{\perp p} > 0$ в сильных полях обусловлен смещением анионов O^{2-} .

Проведенный нами расчет энергии эффективного спин-орбитального взаимодействия λ/S для иона Ni^{2+} в поле кубической симметрии дает величину $\lambda/S = (230 \pm 15) \text{ см}^{-1}$, так как $\lambda = -(230 \pm 15) \text{ см}^{-1}$, $S = 1$, $l = 1$ [2]. Поэтому у данного феррита ниже 300 К должен иметь место кристаллографический переход, обусловленный спин-орбитальным взаимодействием тетраэдрических ионов Ni^{2+} . Известно, что ионы Ni_A^{2+} в феррите $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ вследствие спин-орбитального взаимодействия вызывают искажения кристаллической решетки с $c/a < 1$ при $T \approx 200 \text{ К}$ [3].

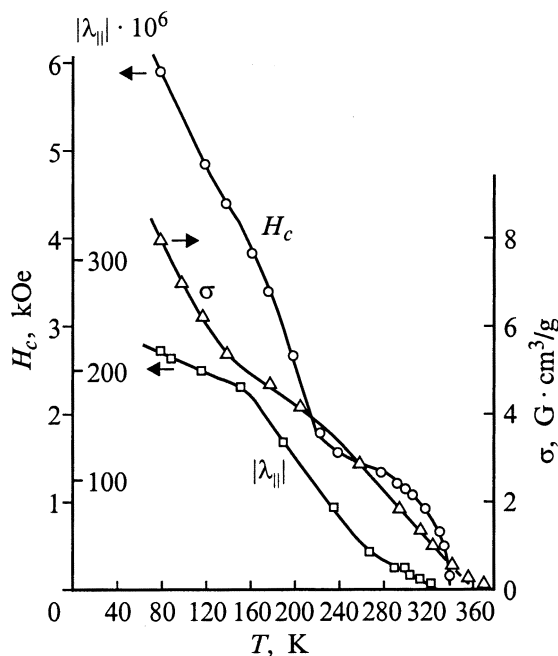


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ и продольной магнитоотрицательности $\lambda_{\parallel}(T)$ (по модулю), полученные в поле $H = 12.7 \text{ кОе}$, а также coercивной силы $H_c(T)$ для феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$.

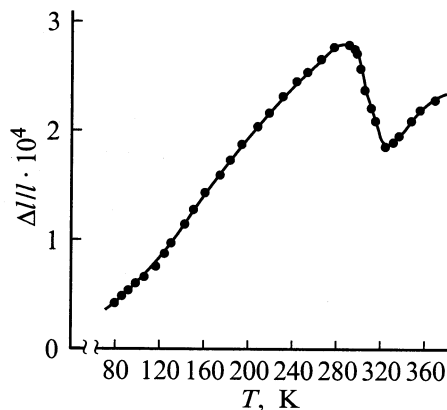


Рис. 5. Температурная зависимость теплового линейного расширения $\Delta l/l(T)$ для феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$.

На рис. 4 приведены температурные зависимости $\sigma(T)$, $\lambda_{\parallel}(T)$ (по модулю), снятые в поле $H = 12.7$ кОе, и $H_c(T)$ для феррита $\text{NiFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$. Видно, что рост магнитострикции λ_{\parallel} и коэрцитивной силы H_c начинается при температуре ≤ 280 К. На основании этого предполагается, что искажения кристаллической решетки вследствие спин-орбитального взаимодействия тетраэдрических ионов Ni^{2+} , также должны наблюдаться при $T \leq 280$ К. Проведенные нами исследования температурной зависимости теплового линейного расширения полностью подтверждают этот факт (рис. 5). Оказалось, что при $T \leq 320$ К коэффициент линейного расширения меняет знак с положительного на отрицательный, а при $T \leq 280$ К коэффициент α снова становится положительным. Не исключено, что интервал температур 280–320 К является переходной областью. Таким образом, исходя из полученных экспериментальных результатов, можно предположить, что у данного феррита температура перехода составляет 300 ± 20 К, что хорошо согласуется с рассчитанной нами для ионов Ni_A^{2+} величиной энергии эффективного спин-орбитального взаимодействия $\lambda_1 S = (320 \pm 20)$ К.

Список литературы

- [1] Норпе., L.L. Hirst. J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1919 (1983).
- [2] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 2. Мир, М. (1972). 651 с.
- [3] T.R. McGuire, S.W. Greenwald. Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Vol. 3. Magnetism and Optical Properties. Part I. Academic, London–N.Y. (1) (1960). P. 50.