

## Магнитная структура никелевого хромита $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

© А.Н. Горяга, Л.Г. Антошина, А.И. Кокорев, Д.А. Чурсин

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

(Поступила в Редакцию 16 апреля 2001 г.  
В окончательной редакции 25 июля 2001 г.)

Исследования магнитных свойств хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и сравнение их с аналогичными свойствами феррита-хромита  $\text{NiFe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_4$  позволили впервые установить, что у данного хромита ответственной за его суммарный магнитный момент является тетраэдрическая ( $A$ ) подрешетка. Обнаружено, что хромит  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  при 4.2 К в полях до  $\sim 50$  кОе обладает аномально большой магнитострикцией парапроцесса ( $\lambda_{\text{para}} \sim 200 \cdot 10^{-6}$ ) и объемной магнитострикцией ( $\omega \sim 500 \cdot 10^{-6}$ ). Высказано предположение, что этот парапроцесс обусловлен увеличением степени неколлинеарности магнитных моментов в октаэдрической ( $B$ ) подрешетке хромита внешним магнитным полем.

Несмотря на то что ферромагнитный никелевый хромит  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  изучается давно [1–4], до сих пор остается до конца не выясненной природа его магнитных свойств при низких температурах. Например, неясно, какая из его подрешеток (тетраэдрическая  $A$  или октаэдрическая  $B$ ) является ответственной за его экспериментальный магнитный момент  $n_{0\text{exp}}$  при 0 К и почему  $n_{0\text{exp}} \ll n_{0\text{теор}}$ . Авторы работ [3,4] предполагают, что в случае если за магнитный момент ответственной является  $B$ -подрешетка, то заниженное значение  $n_{0\text{exp}}$  обусловлено спиновой неколлинеарностью в этой подрешетке вследствие значительного отрицательного обменного  $BB$ -взаимодействия между катионами  $\text{Cr}_B^{3+}$ .

В настоящей работе мы приводим наши экспериментальные данные по изучению магнитных свойств хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и делаем попытку выяснить характер его магнитной структуры.

Впервые в работе Делорме [1] было установлено, что у данного хромита при комнатной температуре кристаллическая решетка является тетрагонально-искаженной с отношением параметров решетки  $c/a = 1.04$ . Было высказано предположение, что эти искажения структуры шпинели вызваны ян-теллеровскими ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , находящимися в ее тетраэдрических узлах. Поэтому следует ожидать, что вследствие указанных искажений никелевый хромит должен обладать значительной магнитной анизотропией. Также необходимо учитывать, что его температура Кюри  $T_C$  находится в области температуры жидкого азота. Например, Лотгеринг в работе [2] установил, что в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$   $T_C = 80 \pm 5$  К.

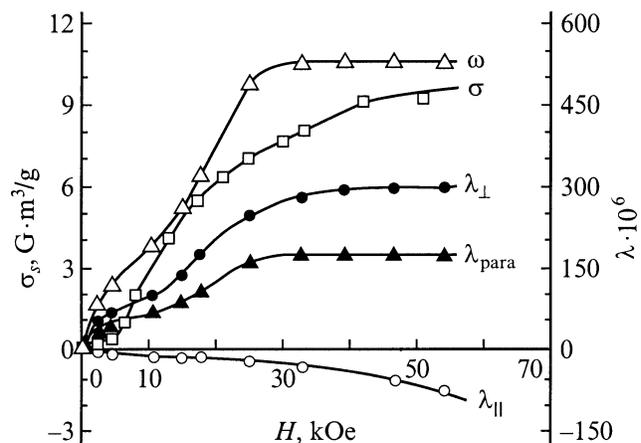
Принимая во внимание указанные выше факты, мы провели измерения магнитных свойств никелевого хромита при 4.2 К в полях до 50 кОе. Очевидно, что только такие измерения помогут получить достоверные значения его спонтанной намагниченности  $\sigma_{s,0}$  и, следовательно, достаточно правильно рассчитать магнитный момент  $n_{0\text{exp}}$ .

Синтез образца  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  был проведен по керамической технологии. Рентгеновские исследования установили, что при 293 К образец обладает тетрагонально-искаженной структурой с величиной отношения  $c/a = 1.025$ .

Измерения намагниченности  $\sigma$  и коэрцитивной силы  $H_c$  проводились при 4.2 К на вибрационном магнетометре. Продольная  $\lambda_{\parallel}$  и поперечная  $\lambda_{\perp}$  магнитострикции измерялись тензометрическим методом. В обоих случаях постоянное магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом.

На рис. 1 приведены результаты измерений при 4.2 К намагниченности  $\sigma$  и магнитострикций  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$   $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Видно, что в больших полях на изотерме  $\sigma(H)$  отсутствует насыщение. Мы полагаем, что такое поведение намагниченности не связано с недостаточностью магнитных полей для преодоления сил магнитной анизотропии никелевого хромита, так как при 4.2 К его коэрцитивная сила  $H_c$  составляла всего 12.7 кОе. Поэтому можно с уверенностью считать, что характер поведения намагниченности свидетельствует о наличии парапроцесса  $\sigma_i$ . Поскольку этот парапроцесс не является линейным, невозможно получить точное значение спонтанной намагниченности лишь путем линейной экстраполяции кривой  $\sigma(H)$  к  $H = 0$ .

Для определения значения  $\sigma_s$  был применен метод термодинамических коэффициентов [5]. В этом случае



**Рис. 1.** Изотермы намагниченности  $\sigma$ , магнитострикций  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ , а также рассчитанные изотермы магнитострикции парапроцесса  $\lambda_{\text{para}}$  и объемной магнитострикции  $\omega$  при 4.2 К хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

поведение намагниченности описывается уравнением

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

где  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  — термодинамические коэффициенты, зависящие от температуры и давления. Это уравнение можно записать в виде

$$\alpha + \beta\sigma^2 = H/\sigma. \quad (2)$$

Результаты эксперимента представляют в виде графиков  $H/\sigma(\sigma^2)$  и путем экстраполяции к  $H = 0$  находят значения  $\sigma_s^2$ .

Этот метод обычно применяется для обработки результатов по намагниченности ферро- и ферриманетиков, измеренной в области температуры Кюри. Однако он также используется для описания намагниченности слабых зонных ферромагнетиков в области низких температур (ниже их температуры Кюри), так как они обладают малой намагниченностью  $\sigma$  [6]. Поэтому мы считаем, что и в нашем случае этот метод может быть использован, так как при 4.2 К у никелевого хромита намагниченность  $\sigma$  тоже мала.

Построив зависимость  $H/\sigma(\sigma^2)$ , мы нашли, что у никелевого хромита при 4.2 К спонтанная намагниченность  $\sigma_s \approx 1.51 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ . Это значение  $\sigma_s$ , полученное нами при 4.2 К, можно с достаточной степенью точности считать величиной  $\sigma_{s0}$  при 0 К. Используя  $\sigma_s$ , мы рассчитали экспериментальный магнитный момент:  $n_{0\text{exp}} \approx 0.06 \mu_B$ . Такое малое значение  $n_{0\text{exp}}$  свидетельствует о том, что магнитные моменты А- и В-подрешеток хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  близки по абсолютной величине.

Значения  $n_{0\text{exp}}$ , полученные в [3,4] и в нашей работе, составляют 0.2, 0.35 и  $0.06 \mu_B$  соответственно. Видно, что найденная нами величина  $n_{0\text{exp}}$  намного меньше, чем величины  $n_{0\text{exp}}$ , взятые из указанных работ. По-видимому, данный результат обусловлен тем, что авторы [3,4] проводили линейную экстраполяцию кривой  $\sigma(H)$  к нулевому полю от достаточно больших полей, и, следовательно, они получили значения не  $\sigma_s$ , а  $\sigma = \sigma_s + \sigma_i$ , т.е. добавлялась величина намагниченности парапроцесса  $\sigma_i$ .

Теоретическое значение магнитного момента  $n_{0\text{теор}}$ , рассчитанное из катионного распределения  $\text{Ni}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$  в предположении коллинеарного спинового упорядочения в обеих подрешетках, составляет  $3 \mu_B$ , если считать, что у входящих в его состав катионов  $\text{Ni}_A^{2+}(3d^8)$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в  $(3d^3)$  магнитные моменты при  $T = 0 \text{ K}$  равны  $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 3 \mu_B$  и  $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3 \mu_B$  соответственно. Следует отметить, что магнитный момент ионов  $\text{Ni}_A^{2+}$ , находящихся в тетраэдрических узлах, обусловлен не только спиновым, но и не полностью замороженным орбитальным магнитным моментом. При этом ответственной за суммарный магнитный момент никелевого хромита является октаэдрическая подрешетка.

Поскольку из полученных результатов по намагниченности нельзя сделать вывод о том, какая из подрешеток является ответственной за измеряемый суммарный магнитный момент хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , были выполнены

измерения его продольной  $\lambda_{\parallel}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  магнитострикций, а затем проведено сравнение с аналогичными характеристиками феррита-хромита  $\text{Fe}[\text{NiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}]\text{O}_4$ , у которого, согласно данным [3,4], ответственной за суммарный магнитный момент  $n_{0\text{exp}}$  является октаэдрическая подрешетка.

Измерение магнитострикций  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  было проведено также при 4.2 К в полях до 55 кОе (рис. 1). Оказалось, что изотермы  $\lambda_{\parallel}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  имеют аномальный характер. Видно, что величина  $\lambda_{\perp}$  намного больше величины  $|\lambda_{\parallel}|$ , т.е. полностью нарушено правило Акулова для технической магнитострикции  $\lambda_{\text{techn}}$

$$\lambda_{\parallel\text{techn}} = -2\lambda_{\perp\text{techn}}. \quad (3)$$

Используя экспериментальные значения  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ , мы рассчитали величину магнитострикции парапроцесса  $\lambda_{\text{para}}$  по формулам

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_{\parallel\text{techn}} + \lambda_{\text{para}}, \quad (4)$$

$$\lambda_{\perp} = \lambda_{\perp\text{techn}} + \lambda_{\text{para}} \quad (5)$$

и построили изотерму  $\lambda_{\text{para}}(H)$  (рис. 1). Из этого рисунка видно, что данный хромит обладает аномально большой положительной магнитострикцией парапроцесса ( $\lambda_{\text{para}} \sim 200 \cdot 10^{-6}$  при  $H = 54 \text{ кОе}$ ). Мы считаем, что значительная величина  $\lambda_{\text{para}}$  и является причиной того, что  $|\lambda_{\parallel}|$  существенно меньше, чем  $\lambda_{\perp}$ . Следовательно, данный никелевый хромит должен обладать также значительной объемной магнитострикцией  $\omega$ . Используя формулу

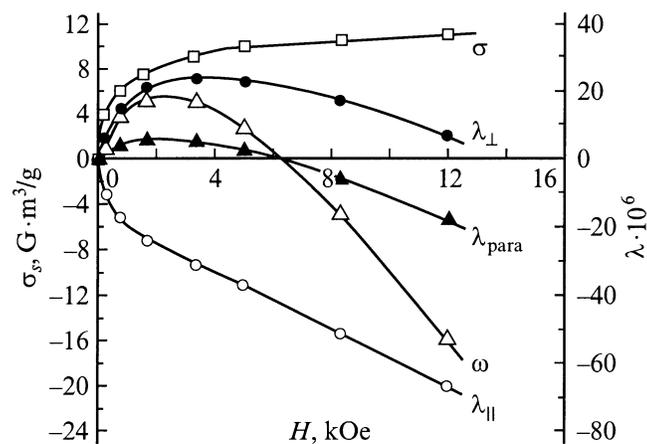
$$\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}, \quad (6)$$

мы рассчитали величину  $\omega$  и построили изотерму  $\omega(H)$  (рис. 1). Как мы и предполагали, этот хромит начиная с малых полей обладает достаточно большой объемной магнитострикцией положительного знака ( $\omega \sim 5 \cdot 10^{-4}$  в поле  $H = 54 \text{ кОе}$ ).

Следовательно, если предположить, что у  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  ответственной за суммарный магнитный момент является октаэдрическая подрешетка, то наложение внешнего магнитного поля должно привести к уменьшению спиновой неколлинеарности в этой подрешетке, что в свою очередь будет сопровождаться отрицательными магнитострикциями  $\lambda_{\text{para}}$  и  $\omega$ . Таким образом, если у феррита-хромита  $\text{Fe}[\text{NiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}]\text{O}_4$  будет наблюдаться аналогичное поведение магнитострикций  $\lambda_{\text{para}}$  и  $\omega$ , то можно с уверенностью считать, что у хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  октаэдрическая подрешетка является ответственной за его суммарный магнитный момент.

Поскольку феррит-хромит  $\text{Fe}[\text{NiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}]\text{O}_4$  обладает высокой температурой Кюри ( $\sim 570 \text{ K}$ ) и сравнительно небольшой магнитной анизотропией, было вполне достаточно исследовать поведение его магнитострикции  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$  при 80 К в полях до 12 кОе.

На основе значений  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ , приведенных на рис. 2, были рассчитаны изотермы  $\lambda_{\text{para}}(H)$  и  $\omega(H)$ . Видно, что полученные результаты для феррита-хромита



**Рис. 2.** Изотермы намагниченности  $\sigma$ , магнитострикций  $\lambda_{\parallel}$  и  $\lambda_{\perp}$ , а также рассчитанные изотермы магнитострикции парапроцесса  $\lambda_{\text{para}}$  и объемной магнитострикции  $\omega$  при 80 K феррита-хромита  $\text{NiFe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_4$ .

$\text{Fe}[\text{NiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}]\text{O}_4$  находятся в противоречии с результатами для хромита  $\text{Ni}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$ . Например, у феррита-хромита в больших полях магнитострикции  $\lambda_{\text{para}}$  и  $\omega$  имеют отрицательный знак и значительно меньше по абсолютной величине, чем у хромита. Из сравнения этих результатов можно сделать вывод, что в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  приложение внешнего магнитного поля приводит к увеличению спиновой неколлинеарности в октаэдрической подрешетке, а это может быть только в том случае, если у него ответственной за суммарный магнитный момент является тетраэдрическая подрешетка.

Таким образом, нами обнаружено, что у хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  магнитный момент тетраэдрической подрешетки  $M_A$  больше, чем магнитный момент октаэдрической подрешетки  $M_B$ .

Проведенный анализ обменных взаимодействий позволил установить, что у хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  возникновение неколлинеарной магнитной структуры в  $B$ -подрешетке вызвано отрицательным прямым обменным взаимодействием  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ , которое противодействует отрицательному косвенному  $AB$ -взаимодействию  $\text{Ni}_A^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ . Наблюдаемый большой парапроцесс обусловлен тем, что внешнее магнитное поле помогает отрицательному  $BB$ -взаимодействию увеличить степень неколлинеарности в  $B$ -подрешетке. Поскольку у хромита  $|M_A| > |M_B|$ , в этом случае его суммарный магнитный момент  $M_s$  будет возрастать.

Заполнение орбиталей у тетраэдрических катионов  $\text{Ni}_A^{2+}$  имеет вид  $e_g^4 t_{2g}^4$ , а у октаэдрических катионов  $\text{Cr}_B^{3+}$  —  $t_{2g}^3 e_g^0$ , поэтому косвенное межподрешеточное взаимодействие  $\text{Ni}_A^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  у хромита  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  может осуществляться только через слабые  $\pi$ -связи. По-видимому, данное обстоятельство и является одной из главных причин того, что  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  обладает сравнительно низкой температурой Кюри.

## Список литературы

- [1] C. Delorme. *Comp. Rend.* **241**, 1588 (1955).
- [2] F.K. Lotgering. *Phil. Res. Rep.* **11**, 218 (1956).
- [3] T.K. Mc Guire, W. Greenwald. *Solid State Physics in Electr. and Telecommunication*. Academic Press, N.Y. (1960). V. 13.
- [4] J.S. Jacobs. *J. Phys. Chem. Sol.* **15**, 54 (1960).
- [5] К.П. Белов, А.Н. Горяга. *ФММ* **2**, 1, 3 (1956).
- [6] E.P. Wohlfarth. *Phys. Stat. Sol. (a)* **25**, 1, 285 (1974); *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2**, 1, 68 (1969).