

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ Fe^{3+}
В МАРГАНЦЕВОМ ФЕРРИТЕ

А. А. Шемяков, А. М. Котельва

В настоящей работе приводятся результаты измерений изотропных и анизотропных составляющих локальных полей на ядрах Fe^{3+} в тетраэдрических (А) и октаэдрических (В) узлах марганцевого феррита. Измерения проведены методом спинового эха при температуре 4.2 К на цилиндрическом монокристаллическом образце стехиометрического $MnFe_2O_4$, в котором одна из осей $\langle 110 \rangle$ совпадала с осью цилиндра. Направление

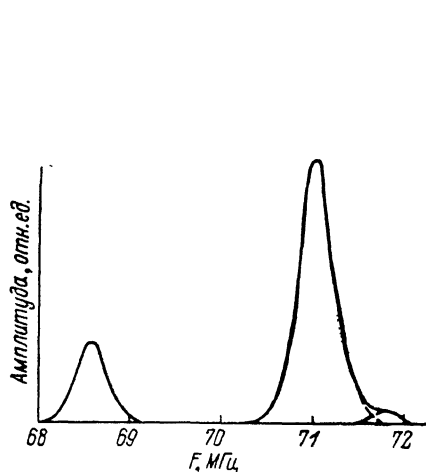


Рис. 1. Спектр ЯМР Fe^{3+} в $MnFe_2O_4$ при 4.2 К в нулевом внешнем магнитном поле.

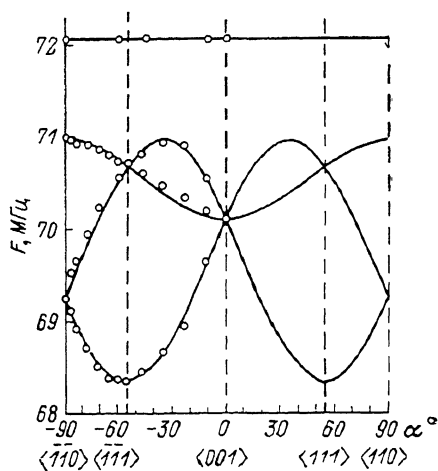


Рис. 2. Угловые зависимости частот ЯМР Fe^{3+} .

α — угол между M и $\langle 001 \rangle$. Вращение образца вокруг оси цилиндра в перпендикулярном насыщающем магнитном поле ($4 \cdot 10^4$ А/м) приводило к вращению намагниченности в плоскости (110) .

кристаллографических осей было определено рентгенографическим методом.

Спектр ЯМР Fe^{3+} в $MnFe_2O_4$ состоит из трех линий на частотах 68.6, 71.0 и 71.8 МГц (рис. 1). Для определения принадлежности этих линий к ионам в А- и В-узлах изучены зависимости резонансных частот ЯМР от величины внешнего магнитного поля. Поскольку в марганцевом феррите при гелиевых температурах осью легкого намагничивания являются оси $\langle 111 \rangle$, то для избежания спиновой переориентации внешнее магнитное поле направлялось по одной из этих осей. Линия на частоте 71.8 МГц во внешнем поле смещается в сторону более высоких частот, а линии на частотах 68.6 и 71.0 МГц — в сторону более низких частот с гиромагнитным отношением, близким к 1.73 Гц·м/А, что соответствует табличному значению гиромагнитного отношения для ядер Fe^{57} . Такое поведение частот ЯМР во внешнем магнитном поле свидетельствует о том, что линия на частоте 71.8 МГц относится к ионам Fe^{3+} в А-узлах, а линии на частотах 68.6 и 71.0 МГц — к ионам в В-узлах. Величины изотропных и анизотропных полей на ядрах железа в А- и В-узлах определены из измерений зависимостей резонансных частот ЯМР от угла между намагниченностью и кристаллографическими осями (рис. 2). Экспериментальные угловые зависимости частот ЯМР Fe^{3+} (А) характерны для ионов, имеющих куби-

ческую локальную симметрию, а частот ЯМР Fe^{3+} (В) — для ионов, имеющих аксиальную локальную симметрию с осями третьего порядка, направленными по осям $\langle 111 \rangle$ [1].

Из рис. 1 видно, что интегральная интенсивность линии ЯМР Fe^{3+} (А) значительно меньше суммарной интегральной интенсивности линий Fe^{3+} (В). Для исследуемого образца MnFe_2O_4 соотношение интегральных интенсивностей этих линий равно ~ 0.03 . Отсюда следует, что в А-узлах расположено не более 6 % ионов Fe^{3+} . Поэтому для ионов железа в А-узлах наиболее вероятно следующее ближайшее катионное окружение: 4Mn^{2+} (А) и 12Fe^{3+} (В), а для ионов Fe^{3+} (В): 6Mn^{2+} (А) и 4Fe^{3+} (В), т. е. локальная симметрия Fe^{3+} (А) кубическая, а Fe^{3+} (В) аксиальная [2]. Поэтому локальные поля на ядрах большинства ионов железа в А-узлах должны быть изотропны, а в В-узлах анизотропны [1], что и наблюдается на эксперименте. Выражение для локальных полей на ядрах Fe^{3+} (В) имеет вид

$$H_{\text{лок}} = H_{\text{из}} + H_{\text{ан}}(1 - 3 \cos^2 \theta),$$

где $H_{\text{из}}$ — изотропная, $H_{\text{ан}}$ — анизотропная составляющие локального поля, θ — угол между намагниченностью и локальной осью симметрии конкретного иона. Используя это выражение и экспериментальные значения резонансных частот ЯМР, вычислили величины изотропных и анизотропных составляющих локальных полей на ядрах Fe^{3+} (В): $H_{\text{из}} = -40.60 \cdot 10^6$, $H_{\text{ан}} = -5.17 \cdot 10^5$ А/м; Fe^{3+} (А): $H_{\text{из}} = -41.40 \cdot 10^6$ А/м, $H_{\text{ан}} = 0$. Видно, что в MnFe_2O_4 локальные поля по абсолютной величине на ядрах железа в В-узлах меньше, чем в А-узлах.

До настоящего времени считалось [3], что в ферритах абсолютные величины локальных полей на ядрах Fe^{3+} в А-узлах всегда меньше, чем в В-узлах. Это объяснялось большей ковалентностью химических связей ионов в А-узлах по сравнению с В-узлами. Согласно [4], заполнение $4s$ -орбиталей ионов Fe^{3+} в А- и В-узлах составляет 0.30284 и 0.29276 соответственно. Поскольку контактные поля Ферми на ядрах $3d$ -ионов имеют отрицательный знак, а $4s$ -электроны дают положительный вклад в поля, абсолютные величины локальных полей на ядрах Fe^{3+} в А-узлах будут меньше, чем в В-узлах. Такое рассмотрение различия в локальных полях на ядрах Fe^{3+} в А- и В-узлах не учитывает косвенных сверхтонких полей (КСП) на ядрах этих ионов. Известно, что в шпинелях КСП увеличивают абсолютные значения полей на ядрах ионов железа, т. е. вклады в локальные поля за счет эффектов ковалентности и косвенных сверхтонких взаимодействий противоположны. Величины КСП на ядрах Fe^{3+} в А- и В-узлах шпинелей обычно близки между собой [4], так что разность локальных полей на ядрах железа прежде всего определяется вышеуказанными ковалентными эффектами. Если же КСП на ядрах Fe^{3+} (А) окажутся значительно большими, чем КСП на ядрах Fe^{3+} (В), то и локальные поля на ядрах железа в А-узлах могут оказаться большими, чем в В-узлах. По-видимому, в MnFe_2O_4 реализуется эта ситуация.

Действительно, согласно [4], замещение иона Fe^{3+} (А) ионом Mn^{2+} (А) приводит к уменьшению КСП, приходящегося на одну связь Fe^{3+} (А)— O^{2-} — Fe^{3+} (В) на $4.8 \cdot 10^3$ А/м. Поэтому если бы в MnFe_2O_4 ионы Fe^{3+} (В) имели в первой А-сфере 6 ионов Fe^{3+} , то абсолютная величина локального поля на их ядрах составляла бы $43.5 \cdot 10^6$ А/м, т. е. имели бы величину, характерную для шпинелей. Что же касается локальных полей на ядрах Fe^{3+} (А), то они во всех шпинелях, включая MnFe_2O_4 , близки между собой, что указывает на близость КСП на их ядрах. Таким образом, меньшее значение локальных полей на ядрах железа в В-узлах по сравнению с А-узлами в марганцевом феррите обусловлено малой величиной КСП, создаваемых ионами Mn^{2+} (А) на ядрах ионов Fe^{3+} (В).

- [1] Boyd E. L., Slonczewski J. C. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 3. P. 1077—1078.
 [2] Смит Я., Вейн Х. Ферриты: физические свойства и практические применения. М., 1962. 504 с.
 [3] Ватсон Р., Фримен А. // Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. М., 1963. 536 с.
 [4] Van der Woude F., Sawatzky G. A. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 9. P. 3159—3165.

Донецкий физико-технический
 институт АН УССР
 Донецк

Поступило в Редакцию
 8 июня 1988 г.

УДК 669.234—1—74 : 537.62

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

ФЕРРО-АНТИФЕРРОМАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ГИГАНТСКИМИ МОМЕНТАМИ В СПЛАВАХ Pd(Fe, Mn)

А. К. Затопляев, А. З. Меньшиков

Разбавленные сплавы на основе палладия представляют собой специфический класс магнитных систем, где благодаря сильной корреляции d -электронов матрица приобретает спиновую плотность в пределах несколько координационных сфер вокруг примесных атомов Fe, Co, Mn. Такая спиновая флуктуация с ферромагнитным порядком выступает как гигантский локализованный магнитный момент (ГЛММ) величиной 8—12 μ_B [1, 2].

В начальной области концентраций все примеси в палладии действуют одинаково, приводя к образованию ферромагнитного порядка в сплаве с возрастающей по концентрации x точкой Кюри T_c . Однако свыше некоторого x_c из этой закономерности выпадает марганец. Точка Кюри PdMn сплавов начинает резко падать, а ферромагнитное состояние сменяется спин-стекольным [3, 4]. Причина такого явления до сих пор не установлена.

В настоящей работе вопрос о природе спинового стекла (SG) в разбавленных сплавах палладия рассматривается на примере примесных атомов Fe и Mn и выводы о характере взаимодействия гигантских моментов делаются на основе анализа магнитных фазовых диаграмм PdMn, PdMn(0.35Fe), Pd_{0.98-x}Mn_xFe_{0.02} сплавов.

Последнюю диаграмму изучали в данной работе. Для этого приготовили семь сплавов с $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.09, 0.11, 0.14$, которые, согласно анализу, имели отклонение от заданных x не более чем на 0.005. Сплавы выплавляли из чистых компонентов в индукционной печи в атмосфере очищенного аргона. Слитки гомогенизировали при 1300 К в гелии в течение 50 ч.

Особенности на магнитной фазовой диаграмме выявляли по результатам исследования динамической и статической восприимчивости, измеренной в интервале температур 1.5—300 К. Изучали как вещественную χ'_0 , так и мнимую χ''_0 части динамической восприимчивости. Ряд таких кривых представлен на рис. 1, из которого следует, что сплавы с $x=0.02$ и 0.04 являются ферромагнетиками (F), а в сплавах с $x=0.06$ и 0.08 обнаружены возвратные переходы F—SG, которые проявляются по наличию необратимых эффектов в статической восприимчивости. Наконец, сплавы с $x=0.09, 0.11$ и 0.14, характеризующиеся ярко выраженным каспом в $\chi'_0(T)$ (рис. 2), претерпевают фазовый переход парамагнетик (P)—SG при температурах $T_j=11.6, 14.4$ и 16.4 К соответственно. Кооперативный