

Магнитное упорядочение феррита-хромита никеля NiFeCrO_4 ниже температуры компенсации

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.И. Кокорев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: lantoshina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2006 г.)

Изучено поведение магнитосопротивления феррита-хромита NiFeCrO_4 в области температуры компенсации. Предложена модель магнитного упорядочения этого соединения. Установлено, что при $T = 0$ К за магнитное упорядочение исследуемого образца ответственна B -подрешетка.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки РФ (проект 1351).

PACS: 75.50.Gg, 75.47.-m, 75.30.Et

1. Введение

Несмотря на то что феррит-хромит NiFeCrO_4 исследуется уже давно, вопрос о том, какая подрешетка феррита является ответственной за его магнитный момент при $T = 0$ К, до сих пор оставался открытым.

Известно, что данный образец имеет катионное распределение $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$ [1]. В предположении Неелевского спинового упорядочения при $T = 0$ К, учитывая, что все ионы имеют только спиновый магнитный момент $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$, $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2\mu_B$ и $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu_B$, исследуемый феррит-хромит теоретически должен иметь магнитный момент $n_{0\text{ теор}} = 0\mu_B$ [2]. Однако экспериментально обнаружено, что при $T = 0$ К его магнитный момент составляет $n_{0\text{ эксп}} = 0.4\mu_B$ [2]. При этом в работе [3] предполагается, что ответственной за магнитный момент является тетраэдрическая (A) подрешетка, а в работах [2,4] — октаэдрическая (B) подрешетка феррита-хромита. Поскольку сильное прямое отрицательное обменное взаимодействие $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ создает неколлинеарную магнитную структуру в B -подрешетке [5], не исключено, что при $T = 0$ К ответственной за магнитный момент образца NiFeCrO_4 может оказаться A -подрешетка. Таким образом, представляло интерес выяснить, какая подрешетка ответственна за магнитный момент при 0 К и почему у данного образца $n_{0\text{ теор}} < n_{0\text{ эксп}}$.

Нами было установлено, что у феррита-хромита NiFeCrO_4 магнитный момент составляет $n_{0\text{ эксп}} = (0.4 \pm 0.1)\mu_B$, температура компенсации $T_c = 325$ К и температура Кюри $T_C = 575$ К [6], что совпадает с литературными данными [7]. Ранее на основании исследования магнитных и магнитострикционных свойств образца NiFeCrO_4 мы сделали предположение, что ответственной за магнитный момент при $T = 0$ К, возможно, является октаэдрическая подрешетка. Оценим обменные взаимодействия между ионами, входящими в состав этого феррита.

Согласно Гуденафу [8], в исследуемом образце $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$ могут иметь место следующие обменные взаимодействия: межподрешеточные косвенные обменные

взаимодействия $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ и $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$, внутривподрешеточные косвенные обменные взаимодействия $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$, $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ и $\text{Cr}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$, а также прямой обмен $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$. Внутривподрешеточными обменными взаимодействиями в A -подрешетке феррита со структурой шпинели можно пренебречь.

Ион $\text{Fe}_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$ образует p_σ -связь с p -орбитой кислорода. В свою очередь ион $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$ имеет магнитными только t_{2g} -орбитали и образует с этой же орбитой кислорода p_π -связь. Следовательно, межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$, образованное $p_\sigma-p_\pi$ -связью, будет положительного знака умеренной силы. Межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$ между ионами $\text{Fe}_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$ и $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ образовано $p_\sigma-p_\sigma$ -связью, поэтому следует ожидать, что оно является отрицательным и сильным, о чем свидетельствует высокая температура Кюри исследуемого феррита $T_C = 575$ К.

Внутривподрешеточное обменное BB -взаимодействие положительного знака между октаэдрическими ионами $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$, образованное $p_\pi-p_\pi$ -связью, будет слабым. У иона $\text{Ni}_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ магнитной будет e_g -орбиталь, а у иона $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$ — t_{2g} -орбиталь, поэтому внутривподрешеточное обменное взаимодействие $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$, образованное $p_\sigma-p_\pi$ -связью, будет отрицательным и сравнительно сильным. Внутривподрешеточный прямой обмен $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ между ионами $\text{Cr}_B^{3+}(t_{2g}^2 e_g^0)$ будет сильным и отрицательного знака. Отрицательное внутривподрешеточное косвенное обменное взаимодействие $\text{Cr}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ является очень слабым, и им, как правило, пренебрегают.

В работе [9] было установлено, что в данном образце NiFeCrO_4 сильному отрицательному косвенному AB -обмену $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$ противодействует положительное косвенное AB -взаимодействие $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ достаточной силы, что приводит к отклонению магнитных моментов ионов Fe_A^{3+} от коллинеарности и, как следствие, уменьшению магнитного момента A -подрешетки.

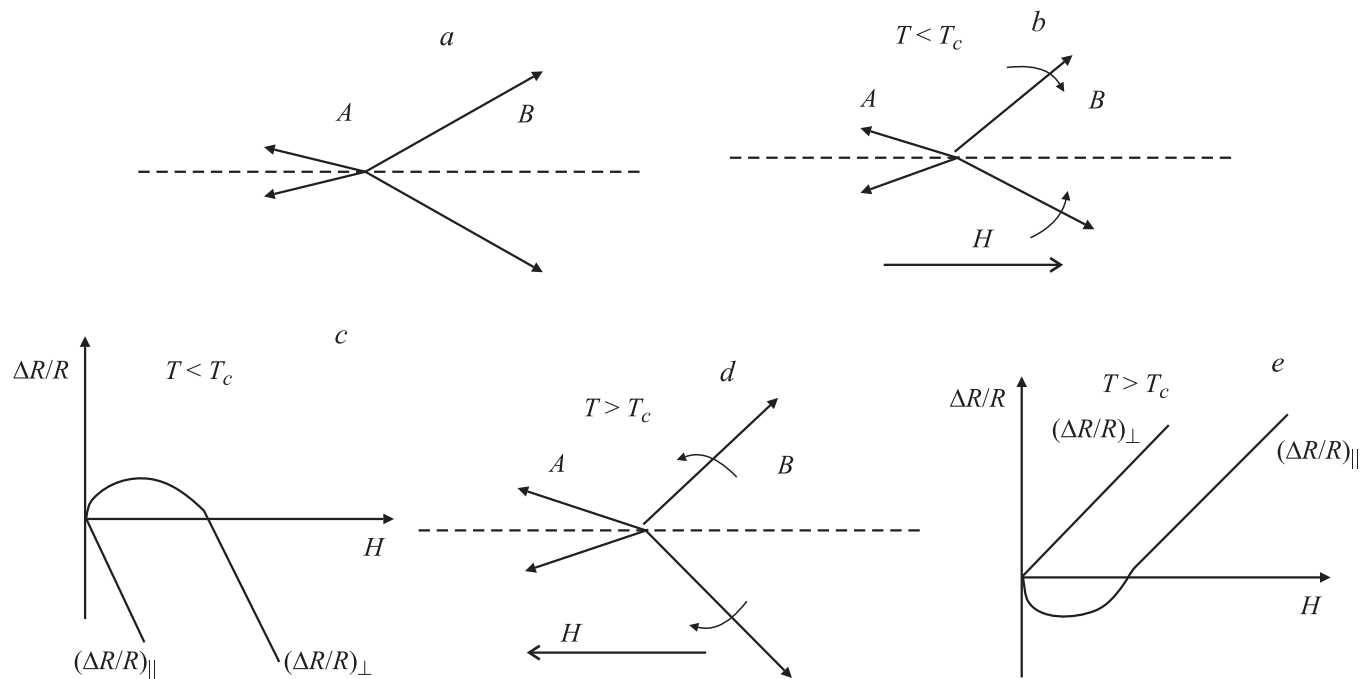


Рис. 1. Схематическое изображение. *a* — магнитной структуры феррита-хромита NiFeCrO_4 при температуре $T = 0 \text{ K}$; *b* — магнитного упорядочения при наложении внешнего магнитного поля ниже температуры компенсации T_c ; *c* — поведения изотерм магнитосопротивления $(\Delta R/R)(H)$ ниже температуры компенсации T_c ; *d* — магнитного упорядочения при наложении внешнего магнитного поля выше температуры компенсации T_c ; *e* — поведения изотерм магнитосопротивления $(\Delta R/R)(H)$ выше температуры компенсации T_c .

Поэтому можно сделать вывод, что экспериментальный суммарный магнитный момент $n_{0 \text{ exp}}$ феррита NiFeCrO_4 будет связан с возникновением неколлинеарности в *A*-подрешетке.

Внутриподрешеточные отрицательные обменные взаимодействия $\text{Ni}_B^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}_B^{3+}$ и $\text{Cr}_B^{3+} - \text{Cr}_B^{3+}$, будучи слабее межподрешеточных *AB*-взаимодействий, играют меньшую роль в формировании суммарного магнитного момента образца, однако приводят к появлению неколлинеарной магнитной структуры в *B*-подрешетке [9]. В этой работе сделано предположение, что при низких температурах под действием внешнего магнитного поля происходит уменьшение неколлинеарности в *B*-подрешетке.

На основании анализа обменных взаимодействий предполагаем, что у исследуемого состава NiFeCrO_4 магнитная структура при температуре $T = 0 \text{ K}$ имеет вид, схематически представленный на рис. 1, *a*, где магнитный момент *A*-подрешетки меньше, чем магнитный момент *B*-подрешетки; при этом следует отметить, что магнитная структура в обеих подрешетках неколлинеарна.

Однозначный ответ на вопрос какая подрешетка ответственна за магнитный момент феррита со структурой шпинели, могут дать только измерения магнитосопротивления. Рассмотрим, каким должно быть поведение магнитосопротивления феррита-хромита NiFeCrO_4 в области температуры компенсации T_c в соответствии с

предложенной нами моделью его магнитного упорядочения. На рис. 1, *c* схематически изображены изотермы продольного $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивлений при температуре $T < T_c$. Видно, что в этом случае при увеличении магнитного поля (рис. 1, *b*) происходит уменьшение степени неколлинеарности в *B*-подрешетке феррита, ответственной за магнитный момент образца ниже температуры T_c , что приводит в больших полях к уменьшению сопротивления исследуемого образца (рис. 1, *c*).

В свою очередь при температуре $T > T_c$ ответственной за магнитный момент является *A*-подрешетка феррита, и увеличение магнитного поля сопровождается увеличением степени неколлинеарности в *B*-подрешетке (рис. 1, *d*), в результате чего в больших полях сопротивление растет (рис. 1, *e*).

2. Результаты и обсуждение

Измерение магнитосопротивления проводилось мостовым методом в интервале температур 293–345 К в магнитном поле до 12 кОе.

На рис. 2 приведены изотермы продольного $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивлений состава NiFeCrO_4 , измеренные при температуре $T = 296 \text{ K}$, т.е. при $T < T_c$. Как и следовало ожидать, в полях $H \geq 2.5 \text{ kOe}$ зависимости $(\Delta R/R)_{\parallel}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ носят изотропный характер, при этом

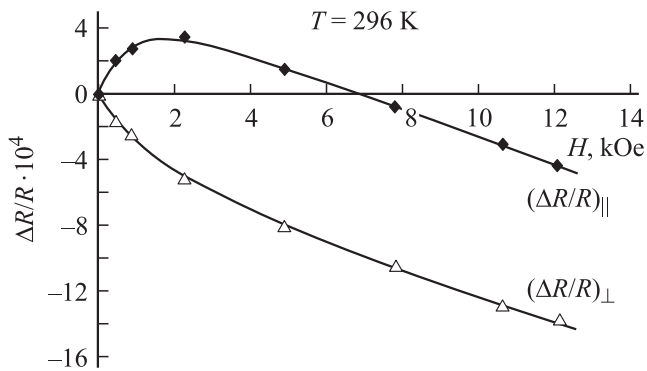


Рис. 2. Изотермы продольного $(\Delta R/R)_{||}(H)$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивления феррита-хромита NiFeCrO_4 при $T < T_c$.

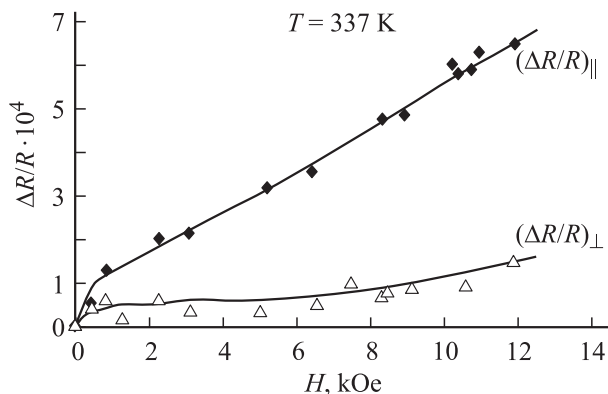


Рис. 3. Изотермы продольного $(\Delta R/R)_{||}(H)$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивления феррита-хромита NiFeCrO_4 при $T > T_c$.

увеличение магнитного поля сопровождается уменьшением магнитосопротивления образца, что связано с уменьшением степени неколлинеарности в B -подрешетке. На рис. 3 даны изотермы $(\Delta R/R)_{||}(H)$ и $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ исследуемого феррита-хромита при температуре $T = 337 \text{ K}$, т.е. при $T > T_c$. В данном случае увеличение магнитного поля сопровождается ростом магнитосопротивления образца, обусловленного увеличением степени неколлинеарности в B -подрешетке.

Таким образом, проведенное измерение магнитосопротивления феррита-хромита NiFeCrO_4 позволило доказать, что в этом образце за магнитное упорядочение при температуре $T = 0 \text{ K}$ ответственна B -подрешетка. Неколлинеарная магнитная структура в октаэдрической подрешетке обусловлена отрицательными внутривидовыми обменными взаимодействиями $\text{Cr}_B^{3+} - \text{Cr}_B^{3+}$ и $\text{Ni}_B^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}_B^{3+}$. В свою очередь межподрешеточное взаимодействие $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}_B^{2+}$ положительного знака также приводит к отклонению магнитных моментов A -подрешетки от коллинеарности.

На рис. 4 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, продольного $(\Delta R/R)_{||}(H)$, поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивления ($H = 10 \text{ kOe}$) и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$ ($H = 6 - 10 \text{ kOe}$) для феррита-хромита NiFeCrO_4 .

$(\Delta R/R)_{||}(T)$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(T)$ магнитосопротивлений, измеренных в поле $H = 10 \text{ kOe}$, а также восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, рассчитанной в поле от 6 до 10 kOe.

Следует отметить, что при нагревании образца в интервале температур от 200 до 325 K происходит уменьшение величины χ_{para} , что связано с уменьшением неколлинеарности в B -подрешетке, ответственной за намагниченность при $T < T_c$. При этом выше температуры T_c имеет место резкий рост величины χ_{para} и на зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ наблюдается максимум. Увеличение восприимчивости парапроцесса выше температуры T_c , по-видимому, обусловлено разворотом магнитного момента B -подрешетки к направлению поля, когда за магнитный момент становится ответственной A -подрешетка образца (рис. 1, d). Таким образом, поведение зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ подтверждает предложенную нами модель магнитного упорядочения феррита-хромита NiFeCrO_4 (рис. 1, a).

Из рис. 4 также видно, что значения как продольного $(\Delta R/R)_{||}$, так и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}$ магнитосопротивлений в точке компенсации T_c меняют знак с отрицательного на положительный. Изменение знака магнитосопротивления при температуре T_c подтверждает, что за магнитный момент при $T < T_c$ ответственна B -подрешетка. При этом уменьшение неколлинеарности в B -подрешетке сопровождается уменьшением магнитосопротивления, тогда как при $T > T_c$, когда за магнитный момент становится ответственной A -подрешетка, увеличение неколлинеарности в B -подрешетке приводит к росту магнитосопротивления.

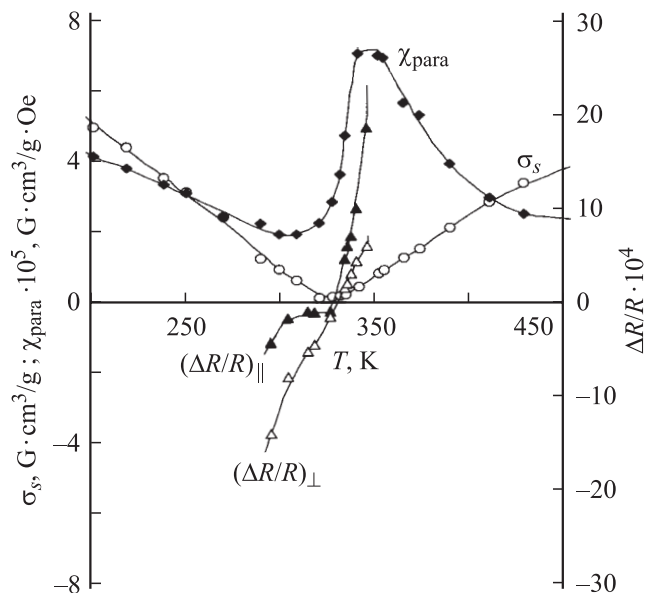


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, продольного $(\Delta R/R)_{||}(H)$, поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}(H)$ магнитосопротивления ($H = 10 \text{ kOe}$) и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$ ($H = 6 - 10 \text{ kOe}$) для феррита-хромита NiFeCrO_4 .

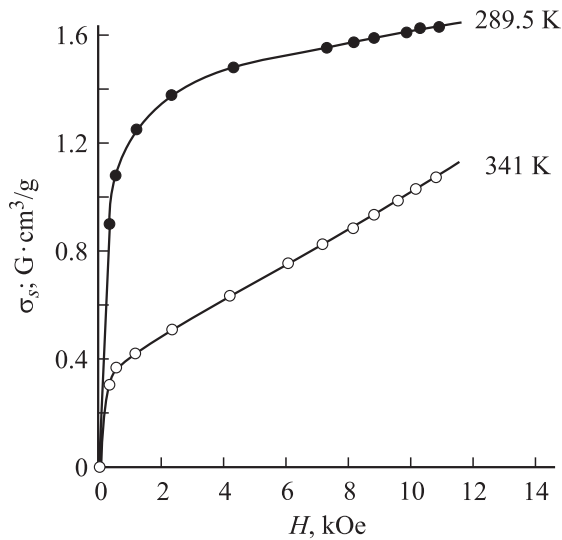


Рис. 5. Изотермы намагниченности $\sigma_s(H)$ феррита-хромита NiFeCrO_4 при $T < T_c$ и $T > T_c$.

На рис. 5 приведены изотермы намагниченности $\sigma(H)$ выше и ниже температуры компенсации. Видно, что во всех полях величина σ возрастает с увеличением внешнего магнитного поля, что, очевидно, связано с наличием неколлинеарности магнитной структуры как при $T < T_c$, так и при $T > T_c$. Однако бóльшая величина $\chi_{\text{рага}}$ при температуре $T = 341$ К, чем при $T = 289.5$ К, еще раз свидетельствует об увеличении степени неколлинеарности в B -подрешетке при $T > T_c$, когда за магнитный момент образца ответственна A -подрешетка.

Таким образом, предложенная нами модель магнитного упорядочения феррита-хромита NiFeCrO_4 (рис. 1, a) экспериментально подтверждена измерением продольного $(\Delta R/R)_{\parallel}$ и поперечного $(\Delta R/R)_{\perp}$ магнитосопротивлений, а также поведением восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{рага}}$.

На основании этой модели можно считать, что именно наличие неколлинеарной магнитной структуры в A -подрешетке, обусловленной положительным обменом $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$, приводит к тому, что теоретический момент $n_{0\text{теор}}$, рассчитанный в предположении Неелевского упорядочения, меньше, чем экспериментальный $n_{0\text{экр}}$.

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе установлено, что изменение магнитного упорядочения феррита-хромита NiFeCrO_4 при температуре компенсации T_c сопровождается изменением характера поведения магнитосопротивления феррита.

На основе полученных экспериментальных данных поведения полевых и температурных зависимостей продольного и поперечного магнитосопротивлений феррита-хромита NiFeCrO_4 в области температуры T_c

сделан вывод о том, что ответственной за магнитный момент образца NiFeCrO_4 при $T = 0$ К является B -подрешетка феррита.

Из анализа поведения намагниченности, магнитосопротивления и восприимчивости парапроцесса предложена модель магнитного упорядочения феррита-хромита никеля NiFeCrO_4 .

Список литературы

- [1] F.G. Santibanez, T.A. Carison. Phys. Rev., B **12**, 965 (1975).
- [2] T.R. McGuire, S.W. Greenwald. Solid State Physics in electronics and telecommunications. V. 3. Magnetic and optical properties. Pt I / Eds M. Desirant, J.L. Michiels. Academic Press, London—N. Y. (1960). P. 50.
- [3] J.A. Kulkarni, K. Muraleedharan, J.K. Srivastava, V.R. Marathe, V.S. Darshane, C.R.K. Murty, R. Vijayaraghavan. J. Phys. C.: Solid State Phys. **18**, 2593 (1985).
- [4] Ж. Бляссе. Кристаллохимия феррошпинелей. Металлургия, М. (1968). 148 с.
- [5] K. Motida, S. Miyahara. J. Phys. Soc. Jap. **28**, 1188 (1970).
- [6] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, В.В. Саньков. ФТТ **42**, 1446 (2000).
- [7] В.И. Николаев, И.А. Дубовцев, Г.Г. Угодников, С.С. Якимов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **XXX**, 949 (1966).
- [8] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М. (1968).
- [9] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Д.А. Чурсин. ФТТ **44**, 720 (2002).