

Влияние ковалентности $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ на магнитострикцию ферритов-шпинелей

© Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга

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

(Поступила в Редакцию 17 октября 2000 г.)

Измерена магнитострикция ряда медьсодержащих ферритов-шпинелей. Обнаружено, что для всех исследованных ферритов ниже комнатной температуры происходит уменьшение величины $|\lambda_{\parallel}|$. Сделано предположение, что такое уменьшение $|\lambda_{\parallel}|$ связано с увеличением степени ковалентности между ионами $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$, что в свою очередь понижает спин-орбитальное взаимодействие этих ионов.

В ферритах-шпинелях большая величина магнитострикции обусловлена спин-орбитальным взаимодействием $3d$ -катионов, входящих в состав феррита, у которых основным состоянием в кристаллическом поле кубической симметрии является орбитальный триплет. При этом рост магнитострикции может возникать только при температурах, сравнимых с энергией спин-орбитального взаимодействия.

Вместе с тем значительная магнитострикция может быть и у ферритов, имеющих в своем составе $3d$ -ионы, основным состоянием которых является орбитальный дублет, в случае если к низшему дублетному орбитальному состоянию катиона может примешиваться верхнее триплетное состояние [1]. Такое примешивание было установлено с помощью ЭПР для ионов Cu^{2+} , расположенных в октаэдрических узлах решетки шпинели [1].

Образование ковалентной связи, благодаря которой спин электрона больше не локализован на центральном ионе, не влияет на величину спинового момента [2], но с орбитальным моментом дело обстоит иначе. В [2] показано, что наличие ковалентной связи приводит к уменьшению матричных элементов орбитального момента, что изменяет при учете ковалентности вид спектра спин-орбитального взаимодействия. Поэтому не исключено, что изменение степени ковалентности между лигандом O^{2-} и $3d$ -катионом, приводящее к изменению орбитального состояния катиона, должно отражаться на вкладе в магнитострикцию от этих $3d$ -катионов.

Согласно рентгеновским исследованиям, проведенным в работе [3], было установлено, что феррит CuFe_2O_4 обладает наибольшей степенью ковалентности среди

простых ферритов: CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 и MnFe_2O_4 .

Ранее нами для поликристаллического тетрагонально-искаженного феррита CuFe_2O_4 было обнаружено аномальное поведение магнитострикции: при понижении температуры ниже 350 К магнитострикции λ_{\perp} и $|\lambda_{\parallel}|$ сначала резко возрастают, а при $T \leq 250$ К наблюдается их значительное уменьшение [4]. Основываясь на этих результатах, мы предположили, что для медного феррита при $T_{i2} = 240 \pm 5$ К имеет место фазовый переход, вызванный увеличением степени ковалентности между ионами Cu^{2+} и O^{2-} , что в свою очередь приводит к более сильному сжатию кристаллической решетки [5].

В настоящей работе для проверки этого предположения мы исследовали поведение магнитострикции ряда медьсодержащих ферритов со структурой шпинели. В таблице приведены составы изученных нами ферритов. Все образцы были приготовлены по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре 750°C , а второй — при температуре 900°C с последующим медленным охлаждением. Оба отжига были проведены на воздухе. Рентгеноструктурный анализ, выполненный при комнатной температуре, показал, что все образцы являются однофазными, параметры решетки и отношение тетрагональных осей указаны в таблице. Намагниченность измерялась баллистическим методом в интервале температур 80–650 К, а магнитострикция — тензометрическим методом в магнитных полях до 12 кОе в интервале температур от 80 до 100 К. Максимальная величина продольной магнитострикции каждого образца λ_{\parallel} также приведена в таблице.

Параметры образцов

Образец	$c, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	c/a	b/a	$\lambda_{\parallel} \cdot 10^6$
CuFe_2O_4	8.536	—	8.260	1.034	—	–27.6
$\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	8.570	8.328	8.085	1.060	1.030	–4.67
$\text{CuFe}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$	8.504	8.332	8.124	1.047	1.027	–4.15
$\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$	8.488	8.312	8.180	1.038	1.016	–10.2
$\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$	8.579	—	8.259	1.038	—	–16.0
$\text{CuFe}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_4$	8.568	—	8.259	1.037	—	–6.6
$\text{CuGa}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	8.599	8.221	8.211	1.047	1.001	–5.2
$\text{CuGa}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$	—	—	8.299	—	—	–11.25

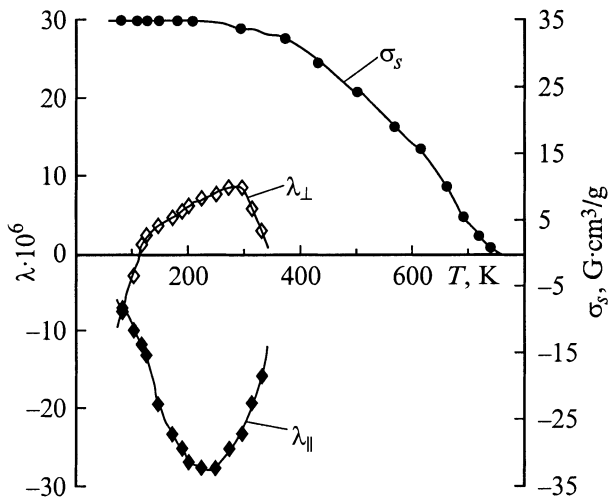


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для феррита CuFe_2O_4 , снятые в поле $H = 10.25$ кОе.

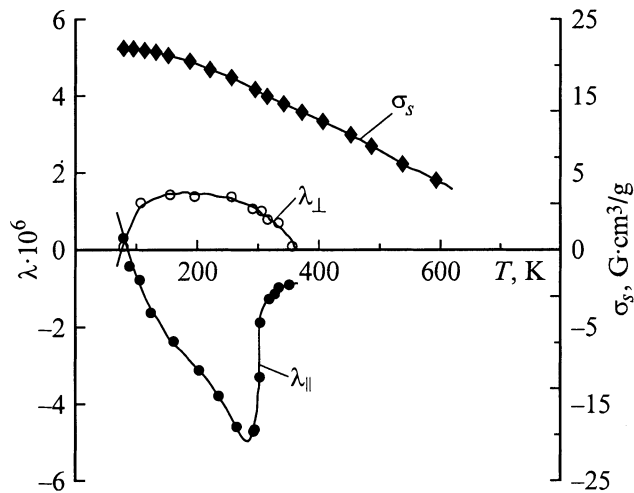


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для феррита $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$, снятые в поле $H = 12$ кОе.

На рис. 1 представлены температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для CuFe_2O_4 (данные взяты из работы [5]). Видно, что ниже комнатной температуры продольная магнитострикция $|\lambda_{\parallel}|$ резко возрастает по величине, однако с дальнейшим понижением температуры величина $|\lambda_{\parallel}|$ уменьшается.

Поскольку ион Ge^{4+} обладает большой энергией предпочтения к занятию тетраэдрических узлов, катионное распределение германийзамещенного феррита меди должно быть $\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}[\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}]\text{O}_4$. Таким образом, введение четырехвалентного иона Ge^{4+} вместо трехвалентных ионов Fe^{3+} в состав образца CuFe_2O_4 приводит к увеличению количества двухвалентных ионов Cu_B^{2+} в

октаэдрических узлах феррита $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$. На рис. 2 приведены температурные зависимости σ_s , λ_{\parallel} и λ_{\perp} для данного феррита. Видно, что в районе 300 К магнитострикции $|\lambda_{\parallel}|$ и λ_{\perp} резко возрастают по величине, однако с дальнейшим понижением температуры величина $|\lambda_{\parallel}|$ уменьшается. Интересно отметить, что на температурной зависимости $\sigma_s(T)$ никаких аномалий обнаружено не было. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что у образца $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ характер поведения $\sigma_s(T)$, $\lambda_{\parallel}(T)$ и $\lambda_{\perp}(T)$ ($H = 12$ кОе) аналогичен поведению этих характеристик для феррита меди CuFe_2O_4 .

Следует отметить, что параметр решетки a для образца с германием значительно меньше, чем у чистого медного феррита CuFe_2O_4 . Поэтому отношение тетрагональных осей c/a для $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ больше, чем для CuFe_2O_4 (см. таблицу), тогда как абсолютная величина магнитострикции $|\lambda_{\parallel}|$ для образца, у которого увеличено количество ионов Cu^{2+} в узлах В-узлах решетки шпинели, стала в 6 раз меньше. При этом в районе 300 К максимальная величина производной магнитострикции по температуре $|\Delta\lambda_{\parallel}|/\Delta T$ для феррита $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ составляет $\approx 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для CuFe_2O_4 $|\Delta\lambda_{\parallel}|/\Delta T \approx 0.21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что почти в 7 раз меньше. На основании этого мы считаем, что резкое уменьшение абсолютного значения магнитострикции $|\lambda_{\parallel}|$ у феррита $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ может быть связано только с увеличением степени ковалентности при понижении температуры.

Аналогичные результаты были получены нами при измерении магнитострикции феррита $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$, для которого ранее были измерены параметры решетки в интервале температур от 10 до 290 К [6]. Рентгенографическое исследование образцов $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ и $\text{Cu}_{1.2}\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$, проведенное в работе [6], показало, что они имеют орторомбически искаженную структуру шпинели (см. таблицу). Было установлено, что у феррита $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ поведение параметров решетки с изменением температуры имеет анизотропный характер: наиболее сильное изменение длины происходит вдоль оси a , в то время как по оси c в исследованном интервале температур никаких изменений не наблюдается. Анизотропия теплового расширения приводит к тому, что степень отклонения кристаллической структуры от кубичности c/a и b/a также является функцией температуры, причем если отношение c/a монотонно уменьшается при повышении температуры, то отношение b/a начинает заметно уменьшаться лишь выше 150 К. На основании этого также можно сделать вывод о том, что у феррита $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ усиление ковалентной связи катион-анион приводит к более сильному сжатию кристаллической решетки.

Температурные зависимости продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для феррита $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$, снятые в поле $H = 12$ кОе, приведены на рис. 3. Видно, что, как и в случае чистого медного феррита CuFe_2O_4 , резкий рост абсолютного значения $|\lambda_{\parallel}|$ прекращается

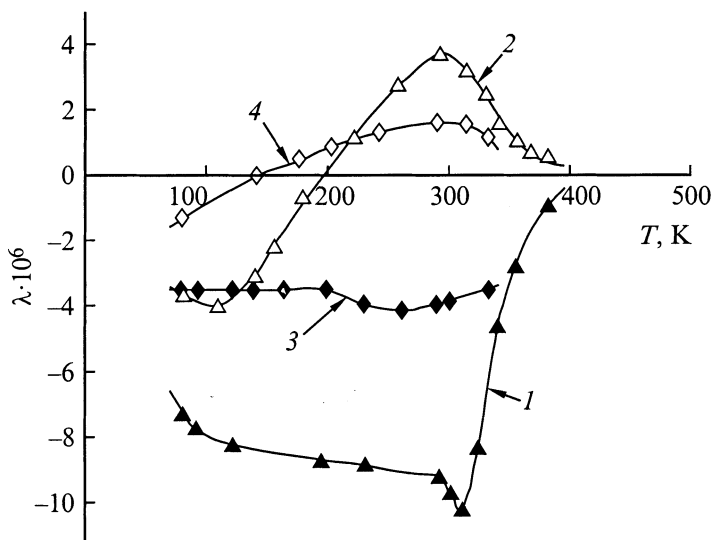


Рис. 3. Температурные зависимости продольной λ_{\parallel} (1, 3) и поперечной λ_{\perp} (2, 4) магнитострикций для ферритов $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ (1, 2) и $\text{CuFe}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ (3, 4), снятые в поле $H = 12 \text{ kOe}$.

при охлаждении образца ниже комнатной температуры. Аналогичное поведение температурных зависимостей продольной $|\lambda_{\parallel}|$ и поперечной λ_{\perp} магнитострикций было обнаружено нами и для феррита $\text{CuFe}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ (рис. 3). Однако абсолютное значение $|\lambda_{\parallel}|$ для этого состава стало в 2 раза меньше, чем у феррита $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$. При этом из таблицы видно, что по мере замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} параметры c и b и отношения осей c/a и b/a уменьшаются.

Следует заметить, что величина максимального абсолютного значения продольной магнитострикции $|\lambda_{\parallel}|$ находится в прямой зависимости от степени тетрагонального искажения решетки образцов. Так, для составов CuFe_2O_4 , $\text{CuFe}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ и $\text{CuFe}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ отношения c/a при комнатной температуре соответственно равны 1.034, 1.038 и 1.047, величины же $|\lambda_{\parallel}|_{\text{max}}$ составляют $27.6 \cdot 10^{-6}$, $10.2 \cdot 10^{-6}$ и $4.15 \cdot 10^{-6}$.

Полученные результаты подтверждают сделанное нами предположение о влиянии степени ковалентности на величину магнитострикции медьсодержащих ферритов. Очевидно, что при увеличении степени искажения решетки происходит большее перекрытие e_g -орбиталей (а именно $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей) иона Cu^{2+} , приводящее к усилению ковалентной связи, что в свою очередь понижает спин-орбитальное взаимодействие этих ионов.

Аналогичные зависимости продольной и поперечной магнитострикций от температуры получены при исследовании ферритов-хромитов меди $\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{CuFe}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_4$. Для галлатов-алюминатов меди $\text{CuGa}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$ и $\text{CuGa}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ также наблюдается уменьшение величины $|\lambda_{\parallel}|_{\text{max}}$ с увеличением степени искажения параметров решетки (см. таблицу) [7].

В состав всех исследованных медьсодержащих ферритов входят октаэдрические ионы Cu_B^{2+} , у которых

орбитальный дублет расщепляется на два синглета ниже температуры ян-теллеровского перехода в медном феррите ($T_c \approx 630 \text{ K}$). Поэтому в первом приближении орбитальные моменты у ионов Cu_B^{2+} должны быть полностью заморожены кристаллическим полем, и, следовательно, спин-орбитальное взаимодействие практически отсутствует. Однако, как показывают данные ЭПР [1], у ионов Cu_B^{2+} спин-орбитальная связь подмешивает к основному дублетному состоянию некоторые из триплетных состояний. Это вызывает не только отклонение g -фактора от чисто спинового значения, но и его анизотропию: так, $g_{\perp} \sim 2.1$, а $g_{\parallel} \sim 2.4$. Следовательно, основываясь на данных ЭПР, можно считать, что у иона Cu_B^{2+} орбитальный момент заморожен не полностью, т. е. спин-орбитальное взаимодействие не равно нулю.

Известно, что ферриты со структурой шпинели являются ионными соединениями с достаточной примесью ковалентной связи катион-анион. В ионных соединениях образование ковалентной связи не влияет на величину его спинового магнитного момента, в то время как его орбитальный момент уменьшается [2]. Следовательно, изменение степени ковалентности должно оказывать влияние на величину спин-орбитального взаимодействия. Основываясь на полученных результатах по магнитострикции, мы предположили, что у медного феррита при $T \leq T_{I2}$ происходит увеличение степени ковалентности между ионами Cu_B^{2+} и O^{2-} , что в свою очередь понижает спин-орбитальное взаимодействие этих ионов.

На основании полученных экспериментальных результатов по исследованию магнитострикций медьсодержащих ферритов можно сделать вывод о том, что для получения материалов с большой величиной магнитострикции надо подбирать такие составы, у которых степень ковалентности $3d$ -ионов с кислородом незначительна.

Список литературы

- [1] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Наука, М. (1972). Т. 1.
- [2] А. Абрагам, Б. Блини. Там же. Т. 2.
- [3] V. Sahastabudhe, A.S. Vaingahar. *Solid State Commun.* **43**, 4, 299 (1982).
- [4] К.П. Белов, А.Н. Горяга, Л.Г. Антошина. *ФТТ* **15**, 10, 2895 (1973).
- [5] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Е.А. Камзолов, Е.Н. Кукуджанова. *ЖЭТФ* **110**, 6(12), 2087 (1996).
- [6] К.П. Белов, Л.Г. Антошина, А.С. Маркосян. *ФТТ* **25**, 9, 2791 (1983).
- [7] Л.Г. Антошина, Е.Н. Кукуджанова. *ФТТ* **40**, 8, 1505 (1998).