

УДК 538.245

© 1990

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$

К. П. Белов, А. Н. Горяга, Р. Р. Аннаев, А. Н. Лямзин

Обнаружено, что в данных ферритах переход в состояние орбитальный триплет ионов Co^{2+} при 330 К и Fe^{2+} при 230 К приводит к возникновению неколлинеарной магнитной структуры, изменение которой при наложении большого внешнего магнитного поля сопровождается парапроцессом и анизотропными магнитострикциями $\lambda_{\parallel \text{пара}}$ и $\lambda_{\perp \text{пара}}$. Интерпретация полученных результатов основана на выводах Хоппа и Хирста.

Из $3d$ -ионов наиболее сильным спин-орбитальным взаимодействием обладают ионы Fe^{2+} ($3d^6$) и Co^{2+} ($3d^7$), находящиеся в октаэдрических B междуузлиях, когда кристаллическое поле имеет кубическую симметрию. В этом случае основным состоянием данных ионов является орбитальный триплет, т. е. они обладают неполностью «замороженным» орбитальным моментом (эффективный орбитальный момент $l=1$). Поэтому ферриты со структурой шпинели, в состав которых входят ионы Fe^{2+} и Co^{2+} , являются не только высокоанизотропными, но и магнитными материалами с большой магнитострикцией. Однако если в октаэдре кристаллическое поле имеет тригональную симметрию, эти ионы будут иметь основным состоянием орбитальный синглет (полностью заморожен орбитальный момент). В синглетном состоянии магнитный момент иона Fe^{2+} равен $4 \mu_B$, а в триплетном — $5 \mu_B$. В случае иона Co^{2+} его магнитный момент в синглетном состоянии равен $3 \mu_B$, а в триплетном — $4 \mu_B$.

Представляло интерес выяснить, как орбитальное состояние ионов Co_B^{2+} и Fe_B^{2+} влияет на магнитные и магнитострикционные свойства ферритов-шпинелей, содержащих эти ионы. Для этого необходимо было провести исследование магнитных свойств этих ферритов при тех температурах, когда ионы Co_B^{2+} и Fe_B^{2+} находятся в синглетном и триплетном состояниях соответственно.

В качестве объектов исследования были выбраны поликристаллические образцы ферритов CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ с катионными распределениями $\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}_{1.5}^{2+}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_4^{2-}$. Синтез образцов CoFe_2O_4 и $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ проводился по керамической технологии. Образец CoFe_2O_4 приготовлен на воздухе, а образец $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ в атмосфере H_2-CO_2 . Первый отжиг образца CoFe_2O_4 проводился при 800°C , а второй при 1000°C . Для образца $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ первый отжиг 1000°C , второй — 1300°C .

Измерения намагниченности σ , коэрцитивной силы H_c , магнитострикций λ_{\parallel} и λ_{\perp} были проведены в электромагните, в полях до 13 кЭ и интервале температур $80-350$ К.

Ранее [1] нами было установлено, что у поликристаллического образца CoFe_2O_4 в районе 330 К наблюдается аномальное поведение магнитных свойств и линейного теплового расширения. На рис. 1 приведены результаты, взятые из работы [1]. Видно, что при охлаждении образца в районе 330 К наблюдается резкий рост как коэрцитивной силы H_c ,

так и магнитострикции λ_{\parallel} , тогда как на кривой $\sigma_s(T)$ изменений не имеется. Однако при исследовании монокристаллического образца феррита CoFe_2O_4 в направлении легкого намагничения [100] нами было обнаружено, что в районе 330 К имеет место скачок величины σ_s на 10 % [2]. На основании этих результатов было высказано предположение, что наблюдаемое в районе 330 К резкое изменение свойств у феррита CoFe_2O_4 обусловлено переходом ионов Co^{2+} из синглетного состояния в триплетное. Для того чтобы выяснить, как орбитальное состояние ионов Co^{2+} влияет на характер изотерм $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ феррита CoFe_2O_4 , были проведены измерения при 294 К (триплетное состояние иона Co^{2+}) и 336 К (синглетное состояние). Оказалось, что изотермы при этих температурах носят различный характер (рис. 2, а, б). При 294 К на изотерме $\sigma(H)$ отсутствует насыщение, тогда как при 336 К оно наблюдается. Отсутствие насыщения на кривой $\sigma(H)$ не связано с преодолением сил магнитной анизотропии, так как при 294 К коэрцитивная сила не превышала 300 Э. Этот результат свидетельствует о наличии парапроцесса у данного феррита. Следовательно, можно считать, что в случае, когда ионы Co^{2+} имеют основным состоянием орбитальный триплет, магнитная структура кобальтового феррита носит неколлинеарный характер.

При 336 К на изотермах магнитострикций $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ наблюдается насыщение, тогда как при 294 К имеет место аномальное поведение маг-

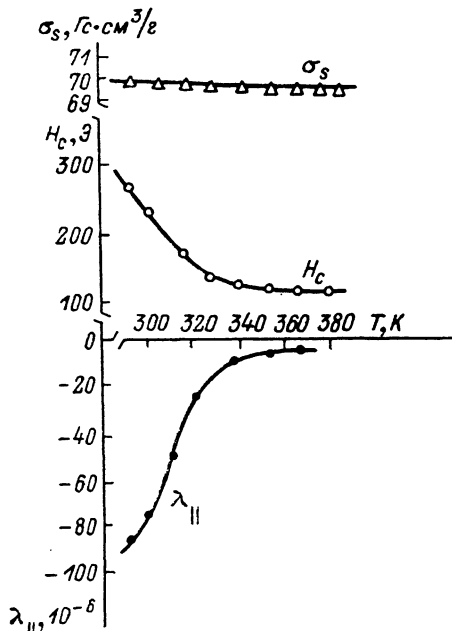


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , коэрцитивной силы H_c и магнитострикции λ_{\parallel} (в поле $H=5$ кЭ) образца CoFe_2O_4 .

нитострикции. Если при 336 К правило четных эффектов ($\lambda_{\parallel} = -2\lambda_{\perp}$) почти выполняется, то при 294 К оно сильно нарушено, т. е. $|\lambda_{\parallel}| \approx \approx |\lambda_{\perp}|$.

Особенно интересным является поведение измеряемых магнитострикций λ_{\parallel} и λ_{\perp} в области парапроцесса, в полях $H \geq 5$ кЭ начинается заметное уменьшение величин $|\lambda_{\parallel}|$ и λ_{\perp} . На основании полученных результатов можно сделать вывод, что магнитострикция парапроцесса имеет анизотропный характер — вдоль поля образец удлиняется, а поперек сокращается. Следовательно, природа неколлинеарной магнитной структуры феррита CoFe_2O_4 при $T \leq 294$ К не является обменной, поскольку в этом случае магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} за счет парапроцесса имели бы одинаковый знак.

Представляло интерес выяснить, как изменение орбитального состояния ионов Fe^{2+} отразится на характере изотерм $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ феррита $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$. Из [2, 3] известно, что феррит $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ обладает большой положительной магнитострикцией ($\lambda_{100} = 990 \cdot 10^{-6}$). Поскольку ионы Fe^{2+} дают положительный вклад в продольную магнитострикцию, то следует ожидать, что в области парапроцесса у данного феррита будет наблюдаться только рост величин λ_{\parallel} и $|\lambda_{\perp}|$.

Для того чтобы выяснить, при какой температуре происходит переход у ионов Fe^{2+} из синглетного орбитального состояния в триплетное для феррита $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$, были сняты температурные зависимости σ , H_c и λ_{\parallel} . Из результатов измерений видно (рис. 3), что при понижении темпера-

туры эти свойства испытывают аномальное поведение в районе 230 К: имеются скачок намагниченности σ_s , резкое возрастание магнитострикции и коэрцитивной силы. Таким образом, не исключено, что переход ионов

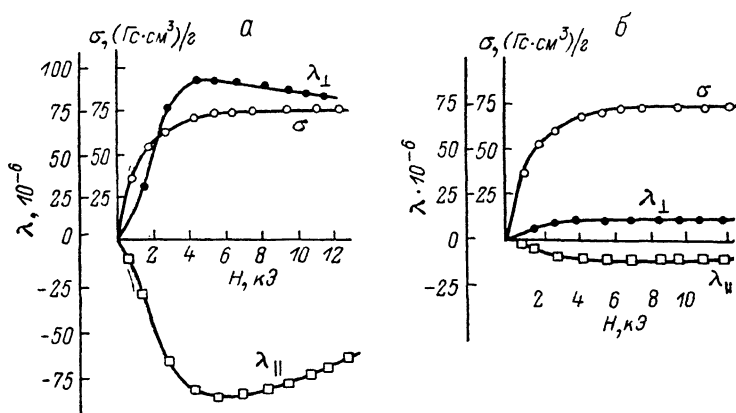


Рис. 2. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$ и магнитострикций $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ образца CoFe_2O_4 при $T = 294$ (а) и 336 K (б).

$\text{Fe}_{\text{B}}^{2+}$ из синглетного орбитального состояния в триплетное осуществляется в районе 230 К. Чтобы выяснить, как орбитальное состояние ионов $\text{Fe}_{\text{B}}^{2+}$ влияет на характер изотерм $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ феррита $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$, были проведены измерения при 294 К (синглетное состояние) и 80 К

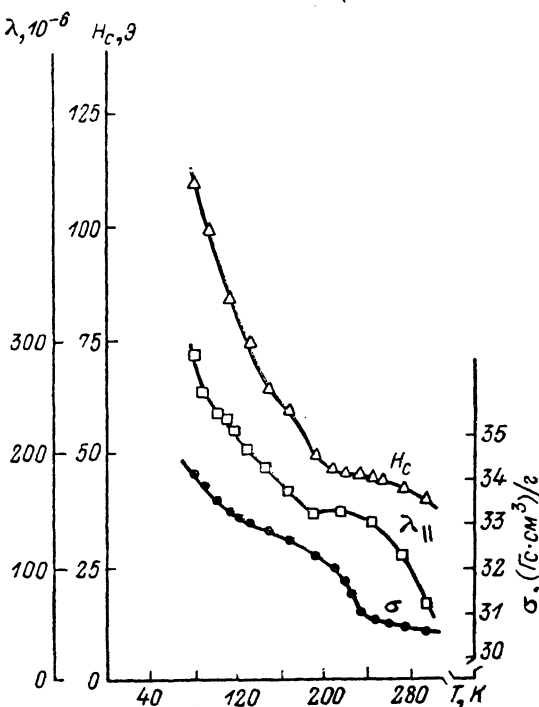


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , коэрцитивной силы H_c и магнитострикции λ_{\parallel} образца $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$.

(триплетное) соответственно (рис. 4, а, б). Видно, что если ион $\text{Fe}_{\text{B}}^{2+}$ имеет основное состояние орбитальный синглет (294 К), то на этих изотермах имеет место насыщение и почти выполняется правило четных эффектов для магнитострикции. В случае триплетного состояния на изотерме $\sigma(H)$ отсутствует насыщение. Учитывая тот факт, что у данного образца при

этой температуре коэрцитивная сила порядка 100 Э , можно с уверенностью сказать, что рост намагниченности в больших полях свидетельствует в пользу неколлинеарной магнитной структуры, а не связан с преодолением сил магнитной анизотропии. В больших полях магнитострикция парапроцесса имеет также анизотропный характер, но в отличие от кобальтового феррита наблюдается только рост величин λ_{\parallel} и $|\lambda_{\perp}|$, т. е. так, как было предсказано нами выше.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что в ферритах-шпинелях переход октаэдрических ионов Co^{2+} и Fe^{2+} в триплетное орбитальное состояние приводит к возникновению неколлинеарной магнитной структуры, изменение которой при наложении большого внешнего магнитного поля сопровождается парапроцессом и анизотропными магнитострикциями λ_{\parallel} пара и λ_{\perp} пара.

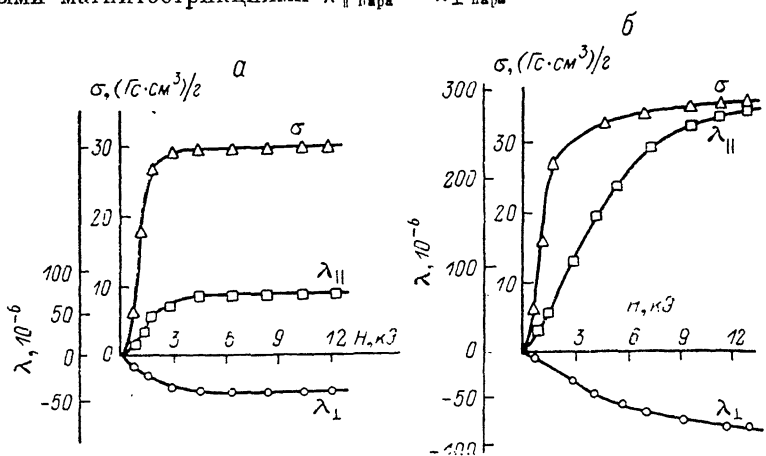


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ , магнитострикций λ_{\parallel} и λ_{\perp} образца $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ при $T=294$ (а) и 80 K (б).

Представляло интерес разобраться в природе аномальных явлений, наблюдаемых в ферритах-шпинелях, содержащих $3d$ -ионы с основным состоянием орбитальный триплет.

Сравнительно недавно появилась теоретическая работа [4], в которой авторы установили, что если в ионных магнитных соединениях $3d$ -ионы с основным состоянием орбитальный триплет связаны сверхобменом, то в таких системах должно происходить упорядочение не только спиновых, но и орбитальных моментов, что в свою очередь приведет к возникновению новых упорядоченных фаз и фазовых переходов. Показано, что орбитальные фазовые переходы должны наблюдаться при температурах, меньших температуры Нееля для спинового упорядочения.

Мы считаем, что выводы, полученные в работе [4], можно с успехом применить для объяснения аномального поведения магнитных и магнито-стрикционных свойств в ферритах-шпинелях CoFe_2O_4 ($T_c=780 \text{ K}$) и $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ($T_c=520 \text{ K}$), так как в их состав входят магнитные ионы Co^{2+} и Fe^{2+} , участвующие в сверхобмене и имеющие в кристаллическом поле кубической симметрии основным состоянием орбитальный триплет. Поэтому не исключено, что наблюдаемый в исследованных ферритах фазовый переход из коллинеарной магнитной структуры в неколлинеарную переход (порядок—порядок) является следствием упорядочения орбитальных магнитных моментов M_L ионов Co^{2+} и Fe^{2+} относительно их спиновых магнитных моментов. В этом случае в октаэдрической подрешетке суммарные магнитные моменты этих $3d$ -ионов располагаются под углом к спиновым магнитным моментам других ионов в А- и В-подрешетках соответственно. Наблюдаемый в сильных полях рост намагниченности (парапроцесс) у данных ферритов обусловлен увеличением проекции магнитных моментов $M_{L\text{Co}^{2+}}$ и $M_{L\text{Fe}^{2+}}$ на направление внешнего магнитного поля.

Мы предполагаем, что анизотропные магнитострикции парапроцесса λ_{\parallel} пара и λ_{\perp} пара вызваны смещением анионов кислорода, поскольку вследствие эффекта Штарка орбитальные моменты ионов Co^{2+} и Fe^{2+} взаимодействуют с кристаллическим полем лигандов.

Список литературы

- [1] Белов К. П., Горяга А. Н., Лямзин А. Н. // Деп. в ВИНТИ. 1987. № 33632В-87.
- [2] Белов К. П., Горяга А. Н., Лямзин А. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 28.
- [3] Syono Y. // Jap. J. Geophysics. 1965. V. 4. N 1. P. 71.
- [4] Норре В., Hirst L. L. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 1919—1932.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
16 апреля 1990 г.