

Влияние ионов Cr^{3+} на магнитный момент ферритов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$

© Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Е.Н. Кукуджанова

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

(Поступила в Редакцию 23 апреля 1997 г.)

Впервые исследована зависимость магнитного момента $n_{0\text{exp}}$ образцов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.3, 1.0, 1.4, 1.6$ и 2.0) от содержания в них ионов Cr^{3+} . Обнаружено, что экспериментальные значения магнитного момента $n_{0\text{exp}}$ много меньше, чем $n_{0\text{теор}}$, рассчитанные из катионного распределения, полученного ранее. Сделано предположение, что соотношение $n_{0\text{теор}} > n_{0\text{exp}}$ обусловлено уменьшением магнитных моментов ионов Cr^{3+} как в результате спаривания t_{2g} -орбиталей этих катионов в октаэдрической подрешетке, так и в результате переноса спиновой плотности от лигандов в e_g орбитали этих ионов. У составов с $x > 1.0$ неколлинеарная магнитная структура также приводит к увеличению разницы между $n_{0\text{теор}}$ и $n_{0\text{exp}}$.

Данная работа посвящена исследованию зависимости магнитных моментов ферритов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ от содержания в них ионов Cr^{3+} . В литературе таких сведений не имеется. Как правило, в ферритах-хромитах наблюдается заниженное значение экспериментальных магнитных моментов $n_{0\text{exp}}$ по сравнению с теоретическими $n_{0\text{теор}}$. Обычно это связывают с наличием неколлинеарной магнитной структуры в В-подрешетке, которая является ответственной за магнитный момент ферритов-хромитов. Однако не исключено, что соотношение $n_{0\text{exp}} < n_{0\text{теор}}$ может быть обусловлено и другими причинами.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ с замещением $x = 0.0, 0.2, 0.3, 1.0, 1.4, 1.6$ и 2.0 . Образцы были приготовлены по керамической технологии. Выяснено, что при $T = 293\text{ К}$ составы с замещением $x = 0.0, 0.2, 0.3$ имеют тетрагонально-искаженную структуру шпинели с $c/a > 1$, с $x = 1.6; 2.0$ — $c/a < 1$, а образцы с $x = 1.0$ и 1.4 находятся в кубической фазе, что согласуется с результатами работы [1]. Нами впервые было проведено исследование намагниченности при температуре 4.2 К в полях до 12 кОе баллистическим методом. Относительная ошибка измерения намагниченности составляла 3% .

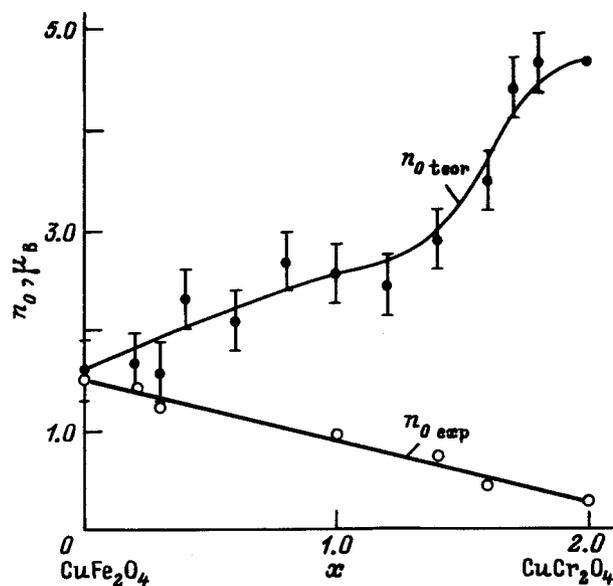
Путем экстраполяции к $H = 0$ линейной части изотерм $\sigma(H)$, снятых при температуре 4.2 К , находилась величина спонтанной намагниченности σ_s , из которой рассчитывалось значение $n_{0\text{exp}}$. Величина $n_{0\text{теор}}$ была рассчитана с использованием катионного распределения в ферритах-хромитах меди, предложенного в работе [1]. При этом мы предполагали, что магнитные моменты ионов, входящих в состав этих ферритов, имеют только спиновое происхождение и что имеет место коллинеарное упорядочение по А- и В-подрешеткам.

На рисунке приведены значения магнитных моментов $n_{0\text{exp}}$ и $n_{0\text{теор}}$ в зависимости от содержания ионов Cr^{3+} в системе $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$. Ошибки на кривой $n_{0\text{теор}}(x)$ соответствуют ошибкам катионного распределения [1]. Видно, что зависимость $n_{0\text{exp}}(x)$ заметно отличается от зависимости $n_{0\text{теор}}(x)$: если величина $n_{0\text{exp}}$ с увеличением

x только уменьшается, то величина $n_{0\text{теор}}$, наоборот, сильно растет. При этом оказалось, что величина $n_{0\text{exp}}$ значительно меньше, чем $n_{0\text{теор}}$. Например, у образца CuFeCrO_4 $n_{0\text{теор}}$ больше, чем $n_{0\text{exp}}$, в 2.5 раза, тогда как у медного хромита — на порядок.

Ранее нами было установлено [2], что магнитная структура образца CuFeCrO_4 , имеющего кубическую структуру, является коллинеарной, т.е. наблюдаемое большое различие в значениях $n_{0\text{exp}}$ и $n_{0\text{теор}}$ у данного образца нельзя связывать с уменьшением магнитного момента В-подрешетки вследствие неколлинеарного упорядочения. В то же время у образца $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, согласно нейтронографическим данным, наоборот, имеет место неколлинеарная магнитная структура в В-подрешетке.

Согласно Гуденафу [3], в ферритах-хромитах, кроме косвенных обменных взаимодействий, могут иметь место прямые обменные взаимодействия между магнитными



Зависимость экспериментального $n_{0\text{exp}}$ и теоретического $n_{0\text{теор}}$ магнитных моментов от содержания ионов Cr^{3+} в образцах системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$.

катионами в В-подрешетке, так как расстояния между В-катионами сравнимы с R_{Cr} , при котором возможно непосредственное перекрытие t_{2g} -орбиталей у 3d-катионов. Поскольку у иона $\text{Cr}^{3+}(t_{2g}^3, e_g^0)$ на t_{2g} -орбиталях находится по одному электрону, то в результате такого перекрытия может произойти спаривание их спинов, а следовательно, уменьшение магнитного момента.

Известно, что ферриты-хромиты со структурой шпинели относятся к классу соединений с достаточно большой примесью ковалентной связи, поэтому в них, согласно результатам работы [4], возможен перенос спиновой плотности от лигандов в пустые e_g -орбитали близлежащих ионов Cr^{3+} . Авторы работы [4] считают, что такой переход энергетически одинаков как для спина, сонаправленного с магнитным моментом иона Cr^{3+} , так и для спина, направленного противоположно его магнитному моменту.

Поскольку величина $n_{0 \text{exp}}$ много меньше, чем $n_{0 \text{teor}}$, мы предполагаем, что перенос спиновой плотности у ионов Cr^{3+} в системе $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ будет происходить со спином, направленным противоположно магнитному моменту иона Cr^{3+} . Поскольку у октаэдрических ионов Cr^{3+} орбитальный момент полностью заморожен кристаллическим полем, этот переход будет приводить только к уменьшению их спинового магнитного момента. В этом случае у ферритов-хромитов в парамагнитной области теоретическое значение постоянной Кюри–Вейсса $C_{s \text{teor}}$ должно быть больше экспериментального. Этот факт был установлен нами для образцов $\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$ и CuCr_2O_4 . Оказалось, что для образца с $x = 1.6$ экспериментальное значение $C_{s \text{exp}} = 3.4 \pm 0.2$, тогда как теоретическое значение $C_{s \text{teor}} = 5.11$; для состава с замещением $x = 2.0$ $C_{s \text{exp}} = 1.2 \pm 0.2$, а $C_{s \text{teor}} = 4.11$.

Мы считаем, что большое различие между значениями $n_{0 \text{teor}}$ и $n_{0 \text{exp}}$ для образцов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ в первую очередь связано с уменьшением магнитных моментов ионов Cr^{3+} как в результате спаривания t_{2g} -орбиталей у катионов в октаэдрической подрешетке, так и в результате переноса спиновой плотности от лигандов в e_g -орбитали этих ионов. Однако следует учитывать, что у образцов с замещением $x > 1.0$ неколлинеарная магнитная структура будет также приводить к еще большей разнице между их теоретическими и экспериментальными значениями магнитных моментов медных ферритов-хромитов.

Список литературы

- [1] Н. Ohnishi, Т. Teranishi. J. Phys. Soc. Jap. **16**, 1, 35 (1961).
- [2] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга. ФТТ **34**, 11, 3373 (1992).
- [3] J.B. Goodenough. Phys. Rev. **117**, 1442 (1960).
- [4] P. Freund, J. Owen, B.F. Hann. J. Phys. **C6**, L139 (1973).