

## Причины фрустрации магнитных связей в феррите NiFeCrO<sub>4</sub>

© Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Д.А. Чурсин

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

(Поступила в Редакцию 18 июня 2001 г.)

Впервые проведено исследование магнитострикции образца NiFeCrO<sub>4</sub>. Установлено, что фрустрация магнитных связей имеет место только в *B*-подрешетке феррита, тогда как в *A*-подрешетке магнитная структура носит обычный характер. Сделан вывод, что причиной фрустрации магнитных связей в *B*-подрешетке является не только прямой отрицательный *BB*-обмен  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ , но и косвенный положительный *AB*-обмен  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ .

На основе экспериментальных данных и анализа обменных взаимодействий в образце NiFeCrO<sub>4</sub> впервые показано, что в данном феррите имеет место отклонение магнитных моментов ионов  $\text{Fe}_A^{3+}$  от коллинеарности. Установлено, что при низких температурах ответственной за суммарный магнитный момент  $n_{\text{0exp}}$  данного феррита является *B*-подрешетка.

Ферриты со структурой шпинели являются наиболее подходящими объектами для образования фрустрированной магнитной структуры. Такая магнитная структура создается в них, как правило, путем разбавления обеих подрешеток феррита немагнитными ионами [1]. Известно однако, что для создания такой структуры достаточно наличия в ферритах-шпинелях нескольких обменных взаимодействий, различных как по знаку, так и по величине [2]. В последнее время появились работы [3,4], в которых фрустрированная магнитная структура обнаружена в ферритах-хромитах, содержащих достаточное количество ионов  $\text{Cr}_B^{3+}$ , присутствие которых, по мнению авторов, и приводит к фрустрации магнитных связей.

Недавно с помощью эффекта Мессбауэра было обнаружено, что фрустрированная магнитная структура имеет место в феррите-хромите NiFeCrO<sub>4</sub> [5]. Авторы этой работы считают, что причиной фрустрации является наличие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических узлах феррита. Представляло интерес выяснить, является ли наличие ионов  $\text{Cr}_B^{3+}$  единственной причиной возникновения фрустрированной магнитной структуры в феррите NiFeCrO<sub>4</sub>, или есть еще другие существенные причины, которые вызывают фрустрацию магнитных связей.

Ранее [6] при анализе аномальных температурных зависимостей спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$  у ферритов-хромитов нами был сделан вывод, что для возникновения аномальной зависимости *N*-типа (по Нелю) необходимо, чтобы хотя бы в одной из подрешеток феррита была фрустрированная магнитная структура. Поэтому представляло интерес выяснить, имеет ли место аналогичное явление у феррита NiFeCrO<sub>4</sub>, также имеющего точку компенсации [1].

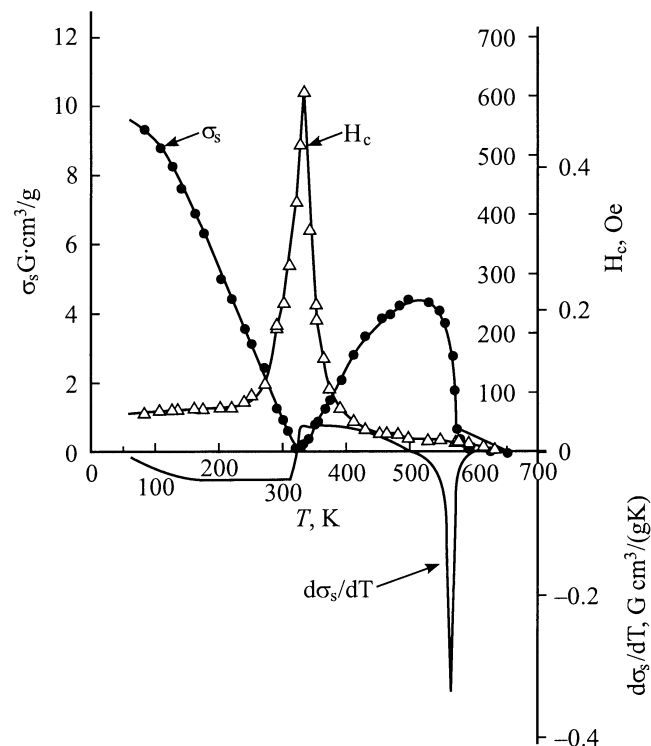
До сих пор в литературе остается открытым вопрос о том, какая из подрешеток феррита NiFeCrO<sub>4</sub> является ответственной за магнитный момент при 0 К. Например, в работе [7] предполагается, что ответственной за магнитный момент является *A*-подрешетка, а в работе [8,9] — *B*-подрешетка феррита. Известно, что данный феррит-хромит имеет катионное распределение  $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$ . В предположении неелевского спинового

упорядочения, учитывая, что все ионы имеют только спиновый магнитный момент  $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ ,  $\mu_{\text{Ni}^{2+}} = 2\mu_B$  и  $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu_B$  при  $T = 0$  К, феррит-хромит теоретически должен иметь магнитный момент  $n_{\text{0th}} = 0$  [9]. Однако экспериментально установлено, что при  $T = 0$  К магнитный момент этого образца составляет  $n_{\text{0exp}} = 0.4\mu_B$  [9]. Поскольку сильное прямое отрицательное обменное взаимодействие между ионами  $\text{Cr}_B^{3+}$  приводит к неколлинеарной магнитной структуре в *B*-подрешетке, не исключено, что при  $T = 0$  К ответственной за магнитный момент феррита-хромита NiFeCrO<sub>4</sub> может оказаться *A*-подрешетка. Таким образом, представляло интерес выяснить, почему у данного образца  $n_{\text{0th}} < n_{\text{0exp}}$  и какая из его подрешеток определяет магнитный момент при 0 К.

Для решения вопроса о природе магнитного момента у феррита-хромита NiFeCrO<sub>4</sub> проведено исследование поведения его намагниченности, коэрцитивной силы и магнитострикции.

Образец NiFeCrO<sub>4</sub> был приготовлен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре 1000°C в течение 4 ч, второй — при температуре 1350°C также в течение 4 ч. Оба отжига проводились на воздухе с последующим медленным охлаждением. Проведенные рентгеновские исследования показали, что образец является однофазной шпинелью. Намагниченность измерялась баллистическим методом в полях до 11 кОе в интервале температур 80–600 К. Остаточная намагниченность  $\sigma_r$  и коэрцитивная сила  $H_c$  были определены из измерения петли гистерезиса. Магнитострикция измерялась тензометрическим методом в полях до 12 кОе в интервале температур от 80 до 400 К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$ , коэрцитивной силы  $H_c(T)$  и производной спонтанной намагниченности  $(d\sigma_s/dT)(T)$ . Видно, что зависимость  $\sigma_s(T)$  является кривой типа *N*; температура компенсации составляет  $T_c = 325$  К, температура Кюри  $T_c = 575$  К. Экстраполяция зависимости  $\sigma_s(T)$  на 0 К дает величину  $\sigma_{0s}$ , из которой найдено, что  $n_{\text{0exp}} = 0.40 \pm 0.01 \mu_B$ , что хорошо согласуется с данными [9].



**Рис. 1.** Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$ , коэрцитивной силы  $H_c(T)$  и производной спонтанной намагниченности  $(d\sigma_s/dT)(T)$  для образца NiFeCrO<sub>4</sub>.

Из рис. 1 также видно, что в районе температуры Кюри  $T_c$  зависимость производной спонтанной намагниченности от температуры  $|(d\sigma_s/dT)(T)|$  имеет резкий максимум. Такое поведение зависимости  $(d\sigma_s/dT)(T)$  вблизи  $T_c$  характерно для обычного ферритмагнетика, имеющего зависимость  $\sigma_s(T)$  типа  $Q$ , и это доказывает, что при  $T > T_c$  ответственной за магнитный момент является А-подрешетка феррита, в которой фрустрированная магнитная структура отсутствует. Однако при  $T < T_c$  зависимость  $(d\sigma_s/dT)(T)$  практически постоянна, что обычно наблюдается у ферритов с фрустрированной магнитной структурой [10,11]. Таким образом, исходя из поведения зависимостей  $\sigma_s(T)$  ( $N$ -типа) и  $(d\sigma_s/dT)(T)$ , можно сделать предположение, что ответственной за магнитный момент феррита-хромита NiFeCrO<sub>4</sub> при 0 К является октаэдрическая подрешетка.

Нами впервые проведено исследование продольной  $\lambda_{||}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  магнитострикций образца NiFeCrO<sub>4</sub>. Используя данные  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$ , мы рассчитали величину объемной  $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$  магнитострикции. Известно, что для продольной  $\lambda_{||}$  и поперечной  $\lambda_{\perp}$  магнитострикций ферромагнетика с нефрустрированной магнитной структурой выполняется правило Акулова:  $\lambda_{||} = -2\lambda_{\perp}$ , в результате чего объемная магнитострикция  $\omega$  должна быть равна нулю.

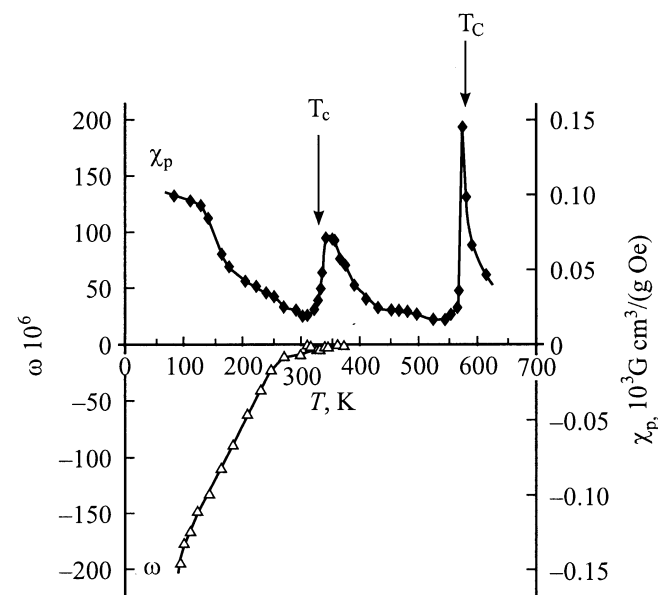
На рис. 2 приведены температурные зависимости объемной магнитострикции  $\omega(T)$ , рассчитанной в поле  $H = 12$  кОе, и восприимчивости парапроцесса  $\chi_p(T)$ , измеренной в поле  $H = 6-10$  кОе, для образца NiFeCrO<sub>4</sub>.

$H = 12$  кОе, и восприимчивости парапроцесса  $\chi_p(T)$ , измеренной в поле  $H = 6-10$  кОе. Обнаружено, что ниже температуры компенсации  $T_c$  величина  $\omega$ , будучи отрицательной, резко возрастает с понижением температуры, достигая при  $T = 93$  К значительной величины ( $\omega \approx -193 \cdot 10^{-6}$ ). Выше  $T_c$  магнитострикция  $\omega$  практически равна нулю, что согласуется с правилом Акулова и, таким образом, еще раз подтверждает, что в А-подрешетке магнитная структура не является фрустрированной. Из рис. 2 также видно, что резкий рост  $\omega(T)$  ниже температуры  $T_c$  сопровождается резким увеличением восприимчивости парапроцесса  $\chi_p(T)$ , свидетельствующим об увеличении истинной намагниченности образца в магнитном поле.

Нами установлено, что поведение продольной  $\lambda_{||}$ , поперечной  $\lambda_{\perp}$  и объемной  $\omega$  магнитострикций сильно отличается для температур ниже температуры компенсации  $T_c$  и выше ее.

На рис. 3 приведены изотермы намагниченности  $\sigma(H)$ , продольной  $\lambda_{||}(H)$ , поперечной  $\lambda_{\perp}(H)$  и объемной  $\omega(H)$  магнитострикций, измеренные при температуре  $T < T_c$ . Видно, что как  $\lambda_{||}(T)$ , так и  $\lambda_{\perp}(T)$ , будучи обе отрицательными, носят аномальный характер: величина  $\lambda_{||}$  почти в 10 раз больше, чем  $\lambda_{\perp}$ . Отсутствие насыщения на кривой  $\omega(H)$ , так же как и на зависимости  $\sigma(H)$ , свидетельствует о наличии парапроцесса, связанного с уменьшением степени неколлинеарности в В-подрешетке феррита при низких температурах.

На рис. 4 приведены аналогичные изотермы  $\sigma(H)$ ,  $\lambda_{||}(H)$ ,  $\lambda_{\perp}(H)$  и  $\omega(H)$ , снятые при температуре  $T > T_c$ . Что касается величин  $\lambda_{||}$  и  $\lambda_{\perp}$ , то во всех полях для них практически выполняется правило Акулова  $\lambda_{||} = -2\lambda_{\perp}$ ,



**Рис. 2.** Температурные зависимости объемной магнитострикции  $\omega(T)$ , рассчитанной в поле  $H = 12$  кОе, и восприимчивости парапроцесса  $\chi_p(T)$ , измеренной в поле  $H = 6-10$  кОе, для образца NiFeCrO<sub>4</sub>.

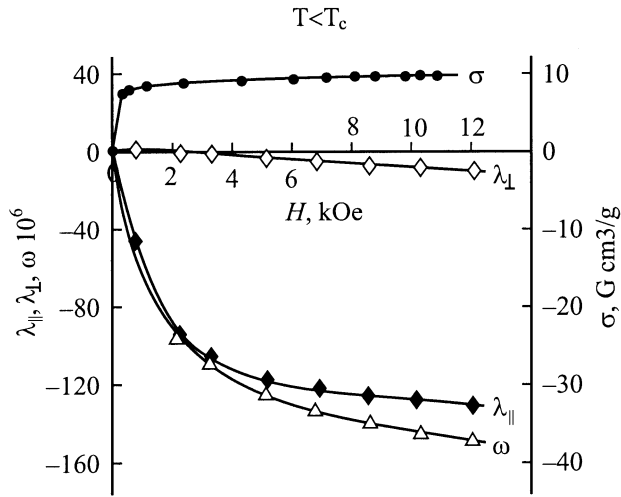


Рис. 3. Изотермы намагниченности  $\sigma(H)$ , а также произвольной  $\lambda_{\parallel}(H)$ , поперечной  $\lambda_{\perp}(H)$  и объемной  $\omega(H)$  магнитострикций для образца  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T = 123.5$  К.

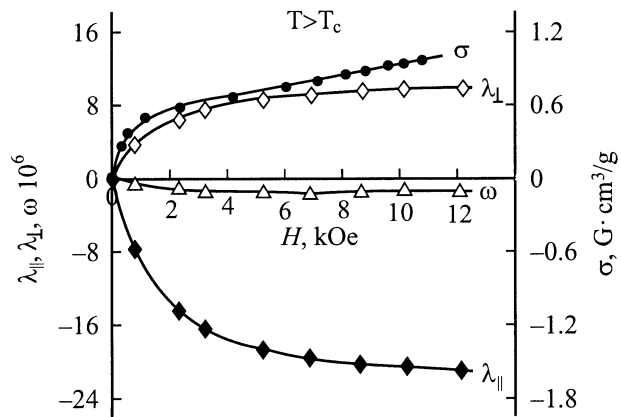


Рис. 4. Изотермы намагниченности  $\sigma(H)$ , а также продольной  $\lambda_{\parallel}(H)$ , поперечной  $\lambda_{\perp}(H)$  и объемной  $\omega(H)$  магнитострикций для образца  $\text{NiFeCrO}_4$  при  $T = 343.5$  К.

поэтому величина объемной магнитострикции  $\omega \approx 0$ . Также видно, что на зависимостях  $\sigma(H)$ ,  $\lambda_{\parallel}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  отсутствует насыщение. На основании этих результатов можно сделать вывод, что при  $T > T_c$  парапроцесс имеет другую природу, чем в случае  $T < T_c$ . По-видимому, парапроцесс при  $T > T_c$  обусловлен увеличением степени неколлинеарности в  $B$ -подрешетке феррита.

Таким образом, проведенные исследования магнитных и магнитострикционных свойств феррита  $\text{Fe}[\text{NiCr}]\text{O}_4$  позволили установить, что фрустрация магнитных связей имеет место только в  $B$ -подрешетке феррита, тогда как в  $A$ -подрешетке магнитная структура носит обычный характер. Также показано, что ответственной за магнитный  $n_{0 \text{ exp}}$  у данного феррита является  $B$ -подрешетка.

Подтверждением данного вывода может быть аналогичное поведение изотерм продольной  $\lambda_{\parallel}(H)$  и поперечной  $\lambda_{\perp}(H)$  магнитострикций при  $T < T_c$  феррита-

хромита  $\text{NiFe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_4$ , имеющего катионное распределение  $\text{Fe}[\text{NiFe}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}]\text{O}_4$ , у которого при низких температурах ответственной за магнитный момент является  $B$ -подрешетка феррита [12].

Представляло интерес выяснить причины появления фрустрированных связей в феррите-хромите  $\text{NiFeCrO}_4$ . Поскольку причиной возникновения фрустрированной магнитной структуры может быть либо разбавление феррита немагнитными ионами [1], либо наличие в образце различных по знаку и величине обменных взаимодействий [2], то следовало оценить обменные взаимодействия между ионами, входящими в состав этого феррита.

В исследуемом образце, согласно [13], могут иметь место следующие обменные взаимодействия: межподрешеточные косвенные обменные взаимодействия  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  и  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$ , внутрисеточные косвенные 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  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ . Внутрисеточными обменными взаимодействиями в  $A$ -подрешетке феррита со структурой шпинели как всегда можно пренебречь.

Ион  $\text{Fe}_A^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ), имея магнитной  $d_{z^2}$ -орбиталь, образует  $p_{\sigma}$ -связь с  $p$ -орбитой кислорода. В свою очередь ион  $\text{Cr}_B^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) имеет магнитными только  $t_{2g}$ -орбитали и образует с этой же орбитой кислорода  $p_{\pi}$ -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 [13]. Межподрешеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$  между ионами  $\text{Fe}_A^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) 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 (высокая температура Кюри исследуемого феррита:  $T_c = 575$  К).

Внутрисеточное  $BB$ -взаимодействие положительного знака между ионами  $\text{Ni}_B^{2+}$  в ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ), расположенными в октаэдрических узлах, образованное  $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связью, будет слабым. Поскольку у иона  $\text{Ni}_B^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) магнитной будет  $e_g$ -орбита, а у иона  $\text{Cr}_B^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) —  $t_{2g}$ -орбита, внутрисеточное обменное взаимодействие  $\text{Ni}_B^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$ , образованное  $p_{\sigma}-p_{\pi}$ -связью, будет отрицательным и сравнительно сильным. Внутрисеточный обмен  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$  между ионами  $\text{Cr}_B^{3+}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) будет прямым и сильным отрицательного знака. Отрицательное внутрисеточное косвенное обменное взаимодействие  $\text{Cr}_B^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  является очень слабым, и им, как правило, пренебрегают.

Таким образом, впервые показано, что в данном образце  $\text{NiFeCrO}_4$  сильному отрицательному косвенному  $AB$ -обмену  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}_B^{2+}$  противоборствует положительное косвенное  $AB$ -взаимодействие  $\text{Fe}_A^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}_B^{3+}$  достаточной силы, что приводит к отклонению магнитных моментов ионов  $\text{Fe}_A^{3+}$  от коллинеарности. Поэтому можно сделать вывод, что экспериментальный суммарный магнитный момент  $n_{0 \text{ exp}}$  феррита  $\text{NiFeCrO}_4$

будет обусловлен возникновением неколлинеарности в *A*-подрешетке.

Внутриподрешеточные отрицательные обменные взаимодействия  $Ni_B^{2+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$  и  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+}$ , являясь значительно слабее междошрешеточных *AB*-взаимодействий, играют меньшую роль в формировании суммарного магнитного момента образца, однако приводят к появлению неколлинеарной магнитной структуры в *B*-подрешетке. По-видимому, при низких температурах под действием внешнего магнитного поля происходит уменьшение неколлинеарности в *B*-подрешетке, в результате чего на изотермах намагниченности  $\sigma(H)$  и магнитострикций  $\lambda_{\parallel}(H)$  и  $\lambda_{\perp}(H)$  отсутствует насыщение.

Учитывая вышеизложенное, можно считать, что за создание фрустрированной магнитной структуры в *B*-подрешетке ответствен не только прямой отрицательный внутриподрешеточный обмен  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+}$ , но и косвенный положительный междошрешеточный обмен  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$ , роль которого будет больше, чем роль прямого обмена. Подтверждением данного предположения может служить тот факт, что в чистом никелевом хромите Ni[Cr<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> фрустрированная магнитная структура не обнаружена. Следовательно, большое количество ионов  $Cr_B^{3+}$  в отсутствие положительного *AB*-обмена  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$  не приводит к фрустрации магнитных связей в хромите NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Основываясь на полученных результатах по исследованию намагниченности и магнитострикции феррита-хромита NiFeCrO<sub>4</sub>, можно сделать вывод, что фрустрированная магнитная структура имеет место только в *B*-подрешетке этого образца.

## Список литературы

- [1] C.P. Poole, H.A. Farach. *Z. Phys.* **B47**, 55, (1982).
- [2] J.M.D. Coey. *J. Appl. Phys.* **49**, (3), 1646 (1978).
- [3] K. Muraleedharan, J.K. Srivastava, V.R. Marathe, R. Vijayaragharan. *J. Magn. Magn. Mater.* **49**, 333 (1985).
- [4] H. Mohan, I.A. Shaikh, R.G. Kulkarni. *Phys.* **B217**, 292 (1996).
- [5] J.K. Srivastava, K. Muraleedharan, R. Vijayaragharan. *Phys. Stat. Sol. (b)* **140**, K47 (1987).
- [6] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, В.В. Саньков. *ФТТ* **42**, 8, 1446 (2000).
- [7] 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).
- [8] J.K. Srivastava, K.Le. Dang, P. Veillet. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 599 (1986).
- [9] T.R. McGuire, S.W. Greenwald. *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications* (**3(1)**), 50 (1960).
- [10] Л.Г. Антошина, Е.Н. Кукуджанова. *ФТТ* **40**, 8, 1505 (1998).
- [11] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Е.Н. Кукуджанова, И.А. Фильгус. *ЖЭТФ* **111**, 5, 1732 (1997).
- [12] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Р.Р. Аннаев. *ФТТ* **42**, 11, 2048 (2000).
- [13] Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь. Металлургия, М.*, (1968).