

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.245

О МАГНИТНОМ МОМЕНТЕ ИОНА Cr^{3+}
В ФЕРРИТАХ-ХРОМИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

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

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучено поведение парамагнитной восприимчивости ряда образцов ферритов-хромитов с большим содержанием ионов Cr^{3+} . Обнаружено, что экспериментальное значение постоянной Кюри–Вейса значительно меньше теоретического. Основываясь на полученных результатах и привлекая результаты исследований по ЯМР в соединении MgO с примесью ионов Cr^{3+} , авторы впервые сделали предположение, что заниженные значения экспериментального магнитного момента ферритов-хромитов с большим содержанием ионов хрома могут быть обусловлены наряду с другими причинами также уменьшением магнитного момента ионов Cr^{3+} (t^3_{2g}, e^0_g) вследствие переноса спиновой плотности от ионов O^{2-} в пустые e_g -орбитали ионов Cr^{3+} .

Многочисленные исследования [1, 2] показывают, что у ферритов-хромитов со структурой шпинели с большим содержанием ионов Cr^{3+} в октаэдрических узлах магнитный момент $n_{0\text{exp}}$ всегда намного меньше $n_{0\text{theor}}$, рассчитанного из катионного распределения в предположении неелевского коллинеарного спинового упорядочения. Авторы [1, 2] считают, что это является следствием спиновой неколлинеарности в октаэдрической (B) подрешетке, которая обусловлена прямым отрицательным обменом $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$. Такой обмен, как впервые показал Гуденаф [3], происходит между октаэдрическими $3d$ -катионами вследствие непосредственного перекрытия их t_{2g} -орбиталей. В том случае, если у этих катионов t_{2g} -орбитали заполнены наполовину, обмен является достаточно сильным и может конкурировать с отрицательным межподрешеточным AB -взаимодействием. В работе [4] сделано предположение о возможности возникновения прямого обменного взаимодействия между октаэдрическими ионами Cr^{3+} в феррите-хромите CuFeCrO_4 .

Однако не исключено, что не только неколлинеарность может быть единственной причиной такого явления. В работе [5], где исследован ядерный магнитный резонанс с помощью изотопа O^{17} в соединении MgO с примесью ионов Cr^{3+} (t^3_{2g}, e^0_g), сделан вывод, что в данном соединении имеет место переход спиновой плотности от лигандов в пустые e_g -орбитали близлежащих ионов Cr^{3+} . Причем в работе [5] было установлено, что этот переход энергетически одинаков как для спина, сонаправленного с магнитным моментом иона Cr^{3+} , так и для спина, направленного противоположно. Таким образом, в первом случае происходит увеличение магнитного момента Cr^{3+} , а во втором — его уменьшение. Так как ферриты-хромиты со структурой шпинели относятся к классу соединений с достаточно большой примесью ковалентной связи, то переход спиновой плотности от лигандов к ионам Cr^{3+} также

может в них наблюдаться. По-видимому, этот переход будет со спином, направленным противоположно магнитному моменту иона Cr^{3+} , так как величина $n_{0\text{exp}}$ много меньше, чем $n_{0\text{theor}}$. Поскольку у октаэдрических ионов Cr^{3+} орбитальный момент полностью «заморожен» кристаллическим полем, то, следовательно, этот переход будет приводить только к уменьшению их спинового магнитного момента. Действительно, если такой факт имеет место у ферритов-хромитов, то у них в парамагнитной области теоретическое значение постоянной Кюри–Вейса s_{theor} должно быть больше экспериментального.

Исследуемые образцы были приготовлены по керамической технологии. Намагниченность σ измерялась баллистическим методом, а парамагнитная восприимчивость χ_m — методом Фарадея. Относительная ошибка при измерении намагниченности составляла 3%, а парамагнитной восприимчивости — 6%. Для всех образцов при комнатной температуре был проведен рентгеноструктурный анализ, который показал, что образцы представляют собой однофазные шпинели. Также нами были рассчитаны параметры решетки исследованных образцов.

Для выполнения поставленной задачи было исследовано несколько образцов ферритов-хромитов. Значения экспериментального магнитного момента $n_{0\text{exp}}$ определялись по формуле

$$n_{0\text{exp}} = \frac{M\sigma_{s0}}{N\mu_B},$$

где M — молекулярный вес, σ_{s0} — спонтанная намагниченность при 4,2 К, N — число Авогадро, μ_B — магнетон Бора.

Экспериментальные значения постоянной Кюри–Вейса $C_{s\text{exp}}$ определяли из температурных зависимостей величины χ_m^{-1} (где $\chi_m = C_s/T$) как тангенс угла наклона линейной части этих кривых.

Образец	$n_{0 \text{ exp}}, \mu_B$ (при 4,2 К)	$n_{0 \text{ theor}}, \mu_B$	$C_s \text{ exp}$	$C_s \text{ theor}$
$\text{Zn}^{2+}_{0,4}\text{Fe}^{3+}_{0,6}[\text{Ni}^{2+}_{0,6}\text{Cr}^{3+}_{1,4}]\text{O}^{2-}_4$	$1,33 \pm 0,04$	2,4	$2,2 \pm 0,1$	5,85
$\text{Ni}^{2+}_{0,4}\text{Fe}^{3+}_{0,6}[\text{Ni}^{2+}_{0,6}\text{Cr}^{3+}_{1,4}]\text{O}^{2-}_4$	$0,55 \pm 0,02$	1,6	$5,0 \pm 0,3$	6,25
$\text{Cu}^{2+}_{0,4}\text{Fe}^{3+}_{0,6}[\text{Ni}^{2+}_{0,6}\text{Cr}^{3+}_{1,4}]\text{O}^{2-}_4$	$1,34 \pm 0,04$	2,0	$4,2 \pm 0,3$	6,00
$\text{Cu}^{2+}_{0,7}\text{Fe}^{3+}_{0,3}[\text{Cu}^{2+}_{0,3}\text{Fe}^{3+}_{0,1}\text{Cr}^{3+}_{1,6}]\text{O}^{2-}_4$	$0,44 \pm 0,02$	3,4	$3,4 \pm 0,2$	5,11
$\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}^{3+}_2]\text{O}^{2-}_4$	$0,32 \pm 0,01$	5,0	$1,3 \pm 0,1$	4,11

В таблице приведены результаты экспериментальных исследований ферритов-хромитов, а также теоретические значения магнитного момента $n_{0 \text{ theor}}$ и константы Кюри–Вейса $C_s \text{ theor}$. Значения $n_{0 \text{ theor}}$ были рассчитаны нами исходя из катионного распределения в предположении неелевского коллинеарного спинового упорядочения. Величина $C_s \text{ theor}$ для каждого образца рассчитывалась как сумма вкладов от отдельных ионов в постоянную Кюри–Вейса. В свою очередь, значение C_s для каждого иона определялось по формуле

$$C_s = \frac{N\mu^2}{3k},$$

где k — постоянная Больцмана, μ — абсолютная величина магнитного момента. Оказалось, что $C_s = 4,38$ для иона Fe^{3+} ; 1,87 для иона Cr^{3+} ; 0,37 для иона Cu^{2+} и 1,00 для иона Ni^{2+} . Из таблицы видно, что у всех исследованных образцов не только магнитные моменты $n_{0 \text{ exp}}$, но также значения $C_s \text{ exp}$ намного меньше теоретических. То есть эти результаты подтверждают наше предположение о том, что у ферритов-хромитов величина магнитного момента иона Cr^{3+} $n_{0 \text{ exp}} < n_{0 \text{ theor}}$ вследствие переноса спиновой плотности от лигандов в пустые e_g -орбитали иона Cr^{3+} с направлением спина, противоположным направлению магнитного момента иона Cr^{3+} . Таким образом, величина магнитного момента иона Cr^{3+} будет уже не $3\mu_B$, а меньше.

Особенно интересный результат получается для медного хромита CuCr_2O_4 . У этого образца величина $C_s \text{ exp}$ значительно меньше $C_s \text{ theor}$. Однако, если предположить, что в данном соединении переход спиновой плотности осуществляется в обе e_g -орбитали иона Cr^{3+} со спинами, направленными противоположно магнитному моменту иона Cr^{3+} , то постоянная C_s для иона Cr^{3+} будет соответствовать спину $S = 1/2$, т.е. $C_s \text{ theor} = 0,37$. Тогда для соединения CuCr_2O_4 результирующая величина $C_s \text{ theor} \approx 1,1$, что достаточно близко к экспериментальному значению $C_s \text{ exp} = 1,3 \pm 0,1$. Следует

особо отметить, что в данном случае мы сравниваем величину $C_s \text{ theor}$ с $C_s \text{ exp}$, измеренной в области температур, где обменное взаимодействие отсутствует. Наше предположение о возможности перехода спиновой плотности в обе e_g -орбитали подтверждается также данными по магнитному моменту этого образца. В случае заполнения двух e_g -орбиталей у иона Cr^{3+} , его магнитный момент будет равен $1\mu_B$; соответственно магнитный момент хромита CuCr_2O_4 будет $n_{0 \text{ theor}} = 1\mu_B$. Учитывая тот факт, что магнитная структура хромита меди является неколлинеарной, можно ожидать, что величина $n_{0 \text{ exp}}$ будет меньше $1\mu_B$. Это подтверждается нашими экспериментальными результатами: $n_{0 \text{ exp}} = (0,32 \pm 0,01)\mu_B$ и соответствует данным нейтронографических исследований хромита CuCr_2O_4 , которые показали, что в октаэдрической подрешетке имеет место неколлинеарная магнитная структура и суммарный магнитный момент образца $n_0 \approx 0,5\mu_B$ [6].

Следовательно, проведенные исследования подтверждают выдвинутую впервые нами гипотезу о том, что у ферритов-хромитов с большим содержанием ионов Cr^{3+} $n_{0 \text{ exp}} < n_{0 \text{ theor}}$ не только вследствие неколлинеарности магнитных моментов в октаэдрической подрешетке, но и вследствие уменьшения спинового магнитного момента иона Cr^{3+} , обусловленного переходом спиновой плотности от лигандов в его пустые e_g -орбитали.

Литература

1. Круничка С. Физика ферритов. М., 1976.
2. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинели. М., 1968.
3. Гуденаф Д. Магнетизм и химическая связь. М., 1968.
4. Антошина Л.Г., Горяга А.Н. // ФТТ. 1992. 34, № 11. С. 3373.
5. Freund P., Owen J., Hann B.F. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1973. 6. P. L139.
6. Nathans R., Pickart S., Miller A. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1961. 6. P. 54.

Поступила в редакцию
21.02.97