

**ОБ АНОМАЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ  $\text{Cr}^{3+}$** 

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119890, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 мая 1996 г.

Проведено комплексное исследование магнитных свойств ферритов 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  $2.0$ ). Обнаружено, что у ферритов с  $x = 1.0, 1.4$  и  $1.6$  температурные зависимости  $\sigma_s(T)$  имеют аномальный характер; убывание намагнитченности  $\sigma_s$  имеет место при более низких температурах чем точка Кюри  $T_C$ . На основании полученных результатов и анализа обменных взаимодействий высказано предположение, что у ферритов с большим содержанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  могут иметь место магнитные переходы как во фрустрированную структуру, так и в состоянии кластерного спинового стекла.

Система медных ферритов-хромитов  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  изучается уже давно, однако экспериментальные исследования в основном связаны с кристаллографическими свойствами [1–3], а сведений об исследованиях магнитных и электрических свойств образцов данной системы в литературе имеется очень мало. Например, температуры Кюри  $T_C$  определены только для крайних образцов системы  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [4]. Поэтому представляло интерес провести комплексное исследование магнитных свойств (намагнитченности, коэрцитивной силы и магнитосопротивления) образцов системы  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .

В качестве объектов исследования были выбраны образцы системы  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  с  $x = 0.0, 0.2, 0.3$  (с искажением  $c/a > 1$ ),  $x = 1.0$  ( $c/a = 1$ ),  $x = 1.4, 1.6, 2.0$  ( $c/a < 1$ ) [3]. Образцы были приготовлены по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 20 ч, второй — при температуре  $900^\circ\text{C}$  также в течение 20 ч. Оба отжига образцов проводились на воздухе с последующим их медленным охлаждением. Проведенные при комнатной температуре рентгеновские исследования показали, что образцы являются однофазными шпинелями.

Для измерения намагнитченности был использован баллистический метод, а для измерения магнитосопротивления — мостовой метод, имеющий более высокую чувствительность по сравнению с потенциометрическим. Остаточная намагнитченность  $\sigma_r$  и коэрцитивная сила  $H_c$  были определены из измерения петли гистерезиса. Контакты на образцы были сделаны из индий-галлиевой пасты. Магнитные поля до 10 кЭ создавались электромагнитом.

В результате проведенных измерений было найдено, что во всем исследованном интервале температур у ферритов-хромитов меди в сильных полях на кривых  $\sigma(H)$  отсутствует насыщение, т. е. наблюдается парапроцесс (истинное намагничивание). В этом случае для каждой температуры величина спонтанной намагнитченности  $\sigma_s$  находилась путем экстраполяции линейной части кривой  $\sigma(H)$  к  $H = 0$ . Определив для всех исследованных образцов значения  $\sigma_s$ , мы построили их температурные зависимо-

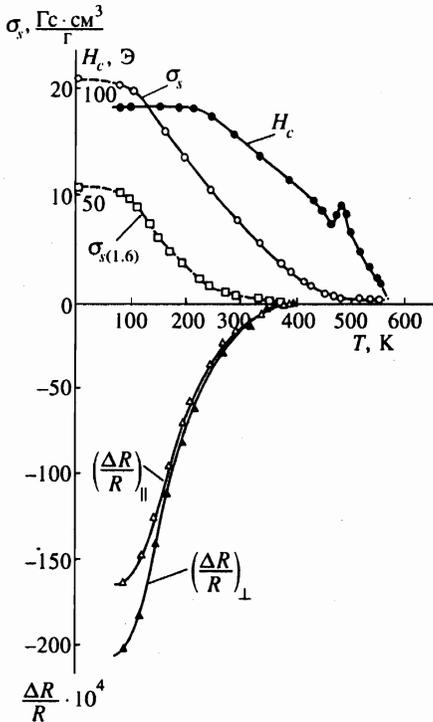


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , коэрцитивной силы  $H_c$ , продольного  $(\Delta R/R)_{\parallel}$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}$  магнитосопротивлений в поле  $H = 10.5$  кЭ для образца  $\text{CuFeCrO}_4$ . Для образца  $\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$  температурная зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_{s(1.6)}$  дана штриховой линией

сти  $\sigma_s(T)$ . Оказалось, что у образцов с большим содержанием хрома ( $x = 1.0, 1.4, 1.6$  и  $2.0$ ) температурные зависимости  $\sigma_s(T)$  имеют аномальный характер: при повышении температуры убывание величины  $\sigma_s$  происходит при температурах более низких, чем уменьшение коэрцитивной силы  $H_c$ .

На рис. 1 приведены результаты измерений спонтанной намагниченности  $\sigma_s$ , коэрцитивной силы  $H_c$ , продольного  $(\Delta R/R)_{\parallel}$  и поперечного  $(\Delta R/R)_{\perp}$  гальваномагнитных эффектов для образца  $\text{CuFeCrO}_4$  в зависимости от температуры. Видно, что когда спонтанная намагниченность становится малой величиной, коэрцитивная сила продолжает оставаться достаточно большой. Что касается гальваномагнитных эффектов, то их убывание приходится на ту же температуру, что и уменьшение намагниченности  $\sigma_s(T)$ . Тот факт, что оба гальваномагнитных эффекта, измеренных в поле  $H = 10.5$  кЭ, имеют отрицательный знак и приблизительно равны по величине, также свидетельствует о том, что у данного образца в сильных полях наблюдается парапроцесс. Аналогичные результаты были получены и для ферритов-хромитов с  $x = 1.4$  и  $1.6$ . Для образца  $\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$  температурная зависимость спонтанной намагниченности  $\sigma_{s(1.6)}$  приведена на рис. 1 штриховой линией.

На основании полученных результатов можно предположить, что у ферритов-хромитов с большим содержанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  имеются два фазовых магнитных перехода, т. е. кроме температуры Кюри  $T_C$  при более низких температурах происходит еще один магнитный переход при  $T \simeq T_t$ . Поэтому у этих образцов за температуру Кюри  $T_C$  бралась та температура, при которой намагниченность  $\sigma_s$  и коэрцитивная сила  $H_c$  обращались в нуль, а значения  $T_t$  находились путем экстраполяции линейного участка кривой  $\sigma_s(T)$  на ось температур.

Из рис. 2, где приведены кривые зависимости  $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$  для трех образцов,

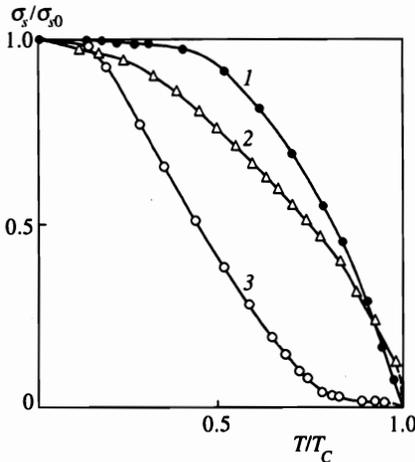


Рис. 2. Температурные зависимости относительной спонтанной намагниченности ( $\sigma_s/\sigma_{s0}$ ) ( $T/T_C$ ) для образцов: 1 —  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 2 —  $\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ , 3 —  $\text{CuFeCrO}_4$

видно, что для ферритов  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  эти кривые являются кривыми Q-типа (по Неелю), тогда как для образца  $\text{CuFeCrO}_4$  зависимость носит аномальный характер: убывание величины  $\sigma_s/\sigma_{s0}$  приходится на температуру, значительно меньшую, чем температура Кюри. Следует отметить, что зависимости ( $\sigma_s/\sigma_{s0}$ ) ( $T/T_C$ ) для образцов с  $x = 1.4$  и  $1.6$  на рис. 2 не представлены, так как практически совпадают с такой же зависимостью для образца с  $x = 1.0$ .

Проведенные измерения остаточной намагниченности  $\sigma_r$  для образцов с замещением  $x = 1.0, 1.4$  и  $1.6$  показали, что во всем исследованном интервале температур величина  $\sigma_r$  не изменяет знак. На основании этого мы считаем, что у данных образцов наблюдаемое уменьшение намагниченности не связано с температурой компенсации, а вызвано другой причиной.

В данной работе была предпринята попытка разобраться, чем обусловлено такое аномальное поведение магнитных свойств ферритов-хромитов меди с большим содержанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

В последнее время большое внимание уделяется исследованию материалов с фрустрированными магнитными структурами (сперо-, спери- и асперомагнетики) и со структурами типа спиновое стекло. Согласно выводам теоретической работы Ван-Хеммена [5, 6] о том, что если в магнитном соединении имеется переход парамагнетизм — спиновое стекло, то при дальнейшем понижении температуры должен возникать второй фазовый магнитный переход типа спиновое стекло — смешанная магнитная фаза. Например, такой фазой может быть либо ферромагнетизм + спиновое стекло, либо ферримагнетизм + спиновое стекло.

Идеальным спиновым стеклом является такая магнитная структура, когда при  $H = 0$  отсутствует спонтанная намагниченность. Однако в природе состояние идеального спинового стекла не осуществляется, а наблюдается кластерное спиновое стекло. В этом случае имеются отдельные спонтанно намагниченные области малого объема, которые образованы обменным взаимодействием на ближнем расстоянии, т. е. ближним магнитным порядком. Поэтому соединения, обладающие магнитной структурой типа кластерное спиновое стекло, имеют при  $H = 0$  спонтанную намагниченность  $\sigma_s$ , величина которой значительно меньше, чем у соединений с фрустрированными маг-

нитными структурами. Во фрустрированных магнитных структурах спонтанно намагниченные области достаточно велики и образованы дальним магнитным порядком. Согласно [7] необходимым условием для возникновения таких аномальных магнитных структур является наличие в них двух и более видов магнитных ионов, между которыми имеют место обменные взаимодействия, отличающиеся как по знаку, так и по величине.

Известно, что ферриты со структурой шпинели, как правило, состоят из двух и более магнитных катионов, между которыми наряду с косвенными обменными  $AB$ -,  $BB$ - и  $AA$ -взаимодействиями могут иметь место прямые  $BB$ -взаимодействия. На основании этого мы считаем, что вероятность возникновения в этих магнитных соединениях как фрустрированной магнитной структуры, так и кластерного спинового стекла достаточно высока.

Представляло интерес выяснить, есть ли в исследованных ферритах-хромитах меди предпосылки для образования таких аномальных магнитных структур. Основываясь на правилах Гуденафа-Канамори [8–10] и используя катионное распределение, полученное в работе [3] для системы медных ферритов-хромитов, нами была проведена качественная оценка обменных взаимодействий, которые могут иметь место у образцов  $CuFeCrO_4$ ,  $CuFe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$  и  $CuFe_{0.4}Cr_{1.6}O_4$ .

Согласно правилам Гуденафа-Канамори [8–10] отрицательный обмен между ионами  $Fe_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$  и  $Fe_B^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$  будет наиболее сильным, так как он происходит с участием наполовину заполненных  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталей. Вторым по силе будет положительный обмен между ионами  $Fe_A^{3+}(e_g^2 t_{2g}^3)$  и  $Cr_B^{3+}(t_{2g}^3 e_g^0)$ . Так как у ионов  $Cu_A^{2+}(e_g^4 t_{2g}^5)$  и  $Cu_B^{2+}(t_{2g}^6 e_g^3)$  имеются орбитали, заполненные более чем наполовину, то остальные косвенные  $AB$ -обмены (причем все они являются отрицательными) будут по величине слабее первых двух. В структуре шпинели наряду с отрицательными сильными косвенными  $BB$ -взаимодействиями  $Fe_B^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$  могут иметь место отрицательные прямые катион-катионные взаимодействия  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}-Fe_B^{3+}$ . Так как в структуре шпинели угол между катионами в  $A$ -узлах мал, то косвенные  $AA$ -взаимодействия являются слабыми и их, как правило, в расчет не принимают.

Из приведенных выше результатов следует, что у данных ферритов-хромитов могут возникать как фрустрированные магнитные структуры, так и структуры типа кластерного спинового стекла, поскольку в их состав входят три вида магнитных катионов ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ ), между которыми имеются обменные взаимодействия, разные по знаку и по величине.

Так как в ферритах со структурой шпинели ответственным за создание ферри-магнитной структуры является отрицательное межподрешеточное  $AB$ -взаимодействие, то положительное  $AB$ -взаимодействие и отрицательные  $BB$ -взаимодействия наоборот стремятся разрушить эту магнитную структуру. Поэтому мы предполагаем, что при нагревании образца переход в кластерное спиновое стекло при  $T \simeq T_t$  происходит вследствие того, что сильным отрицательным  $AB$ -взаимодействиям  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$  и  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Cu_B^{2+}$  противостоят отрицательные прямые  $Cr_B^{3+}-Cr_B^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}-Fe_B^{3+}$  и отрицательные косвенные  $Fe_B^{3+}-O^{2-}-Fe_B^{3+}$  и  $Fe_B^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$   $BB$ -обмены и положительный  $AB$ -обмен  $Fe_A^{3+}-O^{2-}-Cr_B^{3+}$ .

Таким образом, мы считаем, что в ферритах-хромитах меди с большим содержанием ионов  $Cr^{3+}$  при температуре Кюри  $T_C$  имеет место переход парамагнетизм — кластерное спиновое стекло, а при температуре  $T_t$  осуществляется переход в смешанную (ферримагнетизм + кластерное спиновое стекло) или только в ферримагнитную фазу.

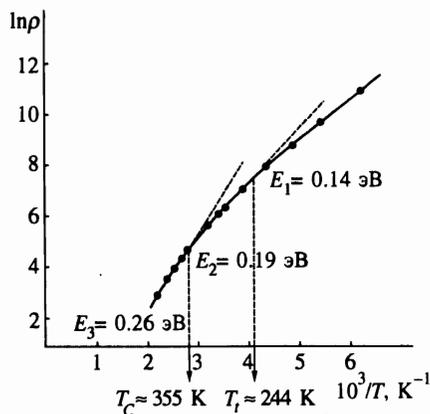


Рис. 3

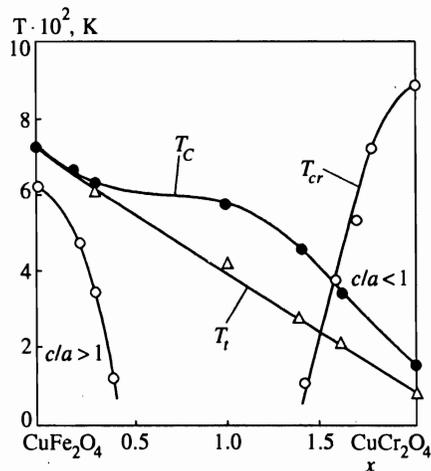
Рис. 3. Зависимость  $\ln \rho(1/T)$  для образца  $\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$ 

Рис. 4

Рис. 4. Зависимости температуры кристаллографического перехода  $T_{cr}$ , температуры Кюри  $T_C$  и температуры магнитного перехода  $T_t$  от состава системы  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 

Известно, что у магнитных соединений, находящихся в состоянии кластерного спинового стекла, гальваномагнитный эффект и магнитострикция (четные эффекты) отсутствуют. Поэтому мы считаем, что отсутствие при  $T > T_t$  гальваномагнитных эффектов  $(\Delta R/R)_{\parallel}$  и  $(\Delta R/R)_{\perp}$  у феррита  $\text{CuFeCrO}_4$  (рис. 1) также свидетельствует в пользу образования магнитной фазы типа кластерное спиновое стекло.

Хорошим подтверждением наличия двух фазовых переходов в исследованных ферритах-хромитах является изменение энергии активации, которое мы обнаружили у состава  $\text{CuFe}_{0.4}\text{Cr}_{1.6}\text{O}_4$ . Мы провели измерение электросопротивления данного образца и из кривой  $\ln \rho(1/T)$  установили, что при температуре  $\approx 244$  К происходит изменение энергии активации с 0.14 до 0.19 эВ, а при температуре  $\approx 355$  К происходит еще один скачок энергии активации: с 0.19 до 0.26 эВ (рис. 3). (См. зависимость  $\sigma_{s(1.6)}(T)$  для состава с  $x = 1.6$ , представленную на рис. 1.) К сожалению, у образца  $\text{CuFeCrO}_4$  температуры переходов  $T_t$  и  $T_C$  достаточно высоки для определения энергии активации с использованием индий-галлиевой пасты.

На рис. 4 для системы ферритов  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  приведены зависимости  $T_t(x)$ ,  $T_C(x)$  и  $T_{cr}(c)$ , где  $T_{cr}$  — температура тетрагонально-кубического перехода, взятая из работы [3]. Видно, что наибольшее различие между  $T_C$  и  $T_t$  наблюдается у образцов  $\text{CuFeCrO}_4$  ( $c/a = 1$ ) и  $\text{CuFe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$  ( $c/a < 1$ ), тогда как при дальнейшем увеличении ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , вплоть до состава  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  ( $c/a < 1$ ), это различие только уменьшается. Интересно отметить, что отношение температуры перехода  $T_t$  к температуре Кюри  $T_C$   $\gamma = T_t/T_C$  для образцов с  $x = 1.0, 1.4$  и  $1.6$  имеет одинаковую величину ( $\sim 0.71 \pm 0.03$ ).

Авторы выражают благодарность профессору П. Н. Стеценко за ценные замечания при обсуждении результатов данной работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-19684а).

## Литература

1. В. И. Николаев, Н. Н. Олейников, В. С. Русаков, А. М. Шипилин, ФТТ **29**, 1523 (1987).
2. Н. Т. Малафаев, А. А. Мураховский, Ю. А. Попков, В. В. Воробьев, УФЖ **29**, 286 (1984).
3. Н. Ohnishi and T. Teranishi, J. Phys. Soc. Jap. **16**, 35 (1961).
4. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, т. 1, Мир, Москва (1976).
5. J. L. Van Hemmen, Phys. Rev. Lett. **49**, 409 (1982).
6. A. C. D. Van Enter and J. L. Van Hemmen, Phys. Rev. A **29**, 355 (1984).
7. J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. **49**, 1646 (1978).
8. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
9. J. Kanamori, Phys. Chem. Sol. **10**, 87 (1959).
10. M. Kataoka and J. Kanamori, J. Phys. Sol. of Jap. **31**, 113 (1972).