

## СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В МАГНЕТИТЕ КАК ПРИМЕР СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В МАГНИТНОЙ СИСТЕМЕ

К.П.Белов, А.Н.Горяга, В.Н.Пронин, Л.А.Скипетрова

Проведено изучение характера спин-переориентационного перехода  $\Phi <100> \rightleftharpoons \Phi <111>$  в магнетите в низких температурах. Предполагается, что данный магнитный фазовый переход протекает через спинодальный распад.

В магнетике в узком интервале температур имеют место три фазовых перехода (ФП): а) в окрестности  $115 \div 119\text{ К}$  происходит структурный ФП, при котором симметрия кристаллической решетки изменяется с ромбической на кубическую<sup>1</sup>; б) в интервале  $122 \div 128\text{ К}$  – спин-переориентационный переход  $\Phi <100> \rightleftharpoons \Phi <111>$ <sup>2</sup>; в) в интервале  $135 \div 140\text{ К}$  – ФП, обусловленный непосредственным перекрытием  $t_{2g}$ -орбиталей катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в октаэдрических узлах, то есть прямой обмен  $\text{Fe}_B^{3+} - \text{Fe}_B^{3+}$ <sup>3</sup>.

Наличие этих трех ФП в магнетите вызывает аномальное поведение его электрических и магнитных свойств. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению низкотемпературных свойств магнетита, их интерпретация вызывает большие трудности. В частности, до сих пор не выяснена природа аномального поведения магнитокалорического эффекта (МКЭ) –  $\Delta T$ -эффекта. Согласно измерениям Красовского и Факидова<sup>4</sup>, в низких температурах МКЭ магнетита имеет максимум отрицательного знака и наблюдается  $\Delta T$ -эффект первого измерения. Суть этого явления заключается в том, что первоначальное наложение магнитного поля приводит к необратимому изменению температуры образца, а при последующих включениях поля наблюдается обратимый МКЭ.

Наличие отрицательного МКЭ в магнетите находится в противоречии с результатами, приведенными в работе<sup>5</sup>, согласно которым в низких температурах магнитосопротивление

(МС) имеет максимум отрицательного знака. Поэтому представляло интерес выяснить, чем вызвано аномальное поведение МКЭ магнетита в низких температурах.

Измерения  $\Delta T$ -эффекта, намагниченности  $I$ , магнитной проницаемости  $\mu$  и магнитосопротивления  $\Delta R/R$  были проведены на синтетическом поликристаллическом образце магнетита стехиометрического состава  $Fe_3O_4$ . Синтез образца был проведен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре  $1100^{\circ}C$  в течении двух часов в среде  $CO_2 + H_2$ , а окончательное спекание – при температуре  $1300^{\circ}C$  в той же среде. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что образец представляет собой однофазовую шпинель с параметром решетки  $a = 8,392 \text{ \AA}$ .

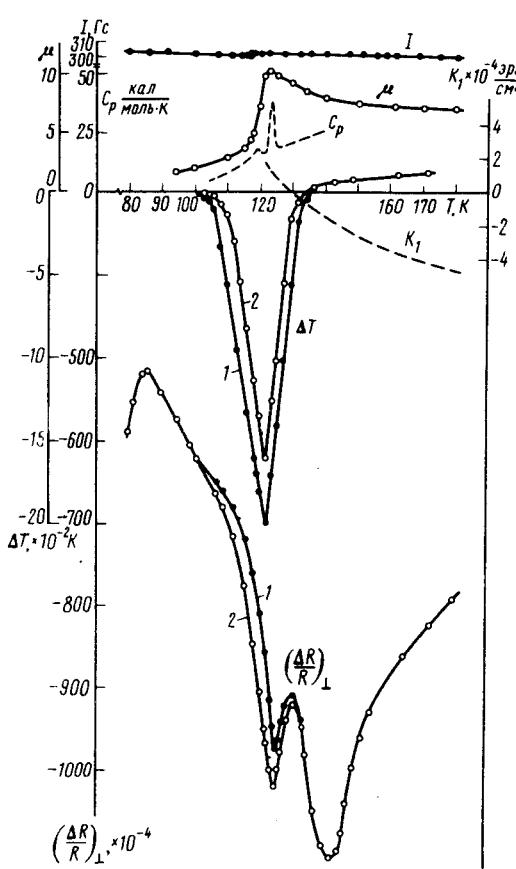


Рис. 1

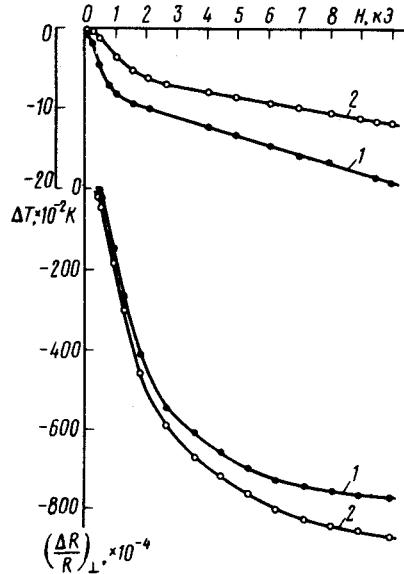


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости  $\Delta T$ -эффекта, поперечного магнитосопротивления  $(\Delta R/R)_\perp$ , снятые в поле  $10 \text{ kE}$ , намагниченности  $I$ , магнитной проницаемости  $\mu$ , первой константы магнитной анизотропии  $K_1$  и теплоемкости магнетита  $C_p$  (1 – первое измерение), (2 – второе измерение)

Рис. 2. Изотермы  $\Delta T$ -эффекта и магнитосопротивления, снятые при  $120 \text{ K}$

На рис. 1 сплошными линиями приведены результаты наших измерений, а пунктирными линиями нанесены температурные зависимости первой константы магнитной анизотропии  $K_1$  и теплоемкости  $C_p$  (синтетического образца магнетита), взятые из работ <sup>2</sup> и <sup>6</sup>. Видно, что максимум отрицательного МКЭ наблюдается там, где проницаемость  $\mu$  имеет максимум, то есть где величина  $K_1$  меняет знак. Это означает, что аномальное поведение МКЭ приходится на область спин-переориентационного перехода. Так же установлено, что эффекты первого измерения имеют место не только у МКЭ но и у МС. Причем температурные области существования эффектов первого измерения, определенные из кривых  $\Delta T(T)$  и  $\frac{\Delta R}{R}(T)$ , совпадают. Впервые обнаружено, что в области спин-переориентационного перехода имеется раздвоение максимума на кривой  $\frac{\Delta R}{R}(T)$ . Такое поведение МС является вполне закономерным, так как ранее в области спин-переориентационного перехода в гексаферритах <sup>7</sup>, гадолинии <sup>8</sup> и феррите меди <sup>9</sup> было найдено, что оба эффекта  $(\Delta R/R)_\parallel$  и  $(\Delta R/R)_\perp$  за счет процессов технического намагничивания становятся положительного знака

В работе <sup>10</sup> теоретически было показано, что в магнетиках с кубической кристаллической структурой спиновая система в районе спин-переориентационного перехода  $\Phi < 100 > \rightleftharpoons \Phi < 111 >$  должна находиться в метастабильном состоянии. Вместе с тем из изотерм  $\Delta T(H)$  и  $\frac{\Delta K}{R}(H)$  (рис. 2), снятых при 120 К, видно, что эффекты первого измерения МС и МКЭ существуют уже в слабых магнитных полях. Следовательно, спиновая система магнетита в районе спин-переориентационного перехода является неустойчивой уже к слабым внешним возмущениям. Состояние системы, которое неустойчиво не только к сильным, но и к слабым внешним возмущениям называется лабильным, а кривая, ограничивающая область лабильных состояний — спинодалью. Спинодаль разделяет область положительных и отрицательных значений производной  $\partial S / \partial T$  ( $S$ -энтропия), а на самой спинодали эта производная равна нулю <sup>11</sup>. Поэтому, теплоемкость  $C = T(\partial S / \partial T)$  так же будет менять свой знак с положительного на отрицательный. Такой ФП, когда систему удается предварительно перевести в лабильное состояние, носит название спинодального распада (СР). В настоящее время СР обнаружен в различных молекулярных системах. Вместе с тем авторы <sup>11</sup> предполагают, что СР может иметь место и в магнитных системах. Анализируя поведение МКЭ и МС можно сделать вывод, что спин-переориентационный переход в магнетите является примером СР в магнитной системе.

Функцией, характеризующей отклик магнитной системы на внешнее возмущение является теплоемкость  $C_H = T(\partial I / \partial T)_H$ , которая при переходе через спинодаль должна менять свой знак с положительного на отрицательный. Так как теплоемкость  $C_H$  входит в формулу для МКЭ

$$dT = -(T/C_H)(\partial I / \partial T)_H dH,$$

то, следовательно, в магнитоупорядоченных веществах, находящихся в лабильном состоянии, знак МКЭ должен совпадать со знаком производной  $(\partial I / \partial T)_H$ . Из рис. 1 видно, что в области аномального поведения МКЭ производная  $(\partial I / \partial T)_H$  всюду имеет отрицательный знак. Поэтому в магнетите в области спин-переориентационного перехода, протекающего через СР МКЭ должен быть отрицательного знака, что согласуется с экспериментальными результатами.

Измеряемая на опыте теплоемкость  $C_p$  магнитоупорядоченных веществ состоит, главным образом, из решеточной теплоемкости  $C_{\text{реш}}$  и магнитной теплоемкости  $C_{\text{магн}}$ , характеризующей состояние спиновой системы. Провал, наблюдаемый на кривой  $C_p(T)$  (рис. 1) указывает на то, что  $C_{\text{магн}}$  в данной области температур стремится стать отрицательной. Таким образом, можно считать, что результаты работы <sup>6</sup> также подтверждают возникновение в магнетите лабильного состояния магнитной системы в районе спин-переориентационного перехода  $\Phi < 100 > \rightleftharpoons \Phi < 111 >$ .

#### Литература

1. *Bickford L.R. Phys. Rev.*, 1949, 76, 137.
2. *Bickford L.R., Penoyer R.F. Proc. I.E.É.*, 1957, 104B, 238.
3. Белов К.П., Горяга А.Н., Скипетрова Л.А. Вестник МГУ, 1980, 21, 77.
4. Красовский В.П., Факидов И.Г. ЖЭТФ, 1960, 39, 2356.
5. Белов К.П., Никитин С.А. Кристаллография, 1960, 5, 726.
6. Rigo M.O., Kleinclauss J. Phil Mag. 1980, B 42, 393.
7. Королева Л.И. ФММ, 1966, 22, 574.
8. Ергин Ю.В. Кандидатская диссертация, МГУ, 1965.
9. Белов К.П., Горяга А.Н., Антошина Л.Г. ФТТ, 1974, 16, 2446.
10. Белов К.П., Звездин А.К., Левитин Р.З. ЖЭТФ, 1966, 70, 1363.
11. Скрипов В.П., Скрипов А.В. УФН, 1979, 128, 193.