

О НОВОМ МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ФЕРРИТАХ, СОДЕРЖАЩИЙ ИОН Mn^{3+}

К.П.Белов, А.Н.Горяга, Л.А.Скипетрова

Исследовано поведение температурных зависимостей электросопротивлений четырех образцов: $Cu_{0,8}Fe_{1,6}Mn_{0,6}O_4$, $Cu_{0,67}Fe_{1,34}Mn_{0,99}O_4$, $Cu_{0,4}Fe_{0,4}Cr_{0,4}Mn_{1,8}O_4$, $Cu_{3/8}Fe_{3/8}Cr_{3/8}Mn_{15/8}O_4$. Обнаружено, что для всех образцов в районе $100 + 150K$ наблюдается резкое изменение электросопротивления. Основываясь на результатах нашей работы и работ Бухенау и др., сделано предположение, что аномальное поведение электросопротивления обусловлено возникновением отрицательного катион-катионного взаимодействия $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ в В-узлах.

В настоящее время уделяется большое внимание вопросу о возможности в низких температурах прямого обмена между магнитными катионами в ионных оксидных соединениях, который может оказывать существенное влияние, как на характер магнитного упорядочения, так и на электросопротивление [1 – 3]. Например, недавно появились работы [2, 3], в которых авторы дали новое объяснение низкотемпературному превращению в магнетите. В своей работе они используют идею Гуденафа [4], согласно которой в ионных соединениях может иметь место низкотемпературное превращение, обусловленное образованием гомеоплярных связей в результате непосредственного перекрытия t_{2g} -орбиталей $3d$ -катионов, расположенных в октаэдрических узлах кристаллической решетки.

Одним из существенных признаков этого превращения является резкое изменение электросопротивления и типа проводимости в результате объединения большей части d -электронов низкотемпературной фазы в гомеоплярных связях.

Как известно, в ферритах со структурой шпинели прямой обмен может существовать между $3d$ -катионами, расположенными в В-узлах. Исходя из этого мы предполагаем, что в ферритах всегда будет наблюдаться низкотемпературное превращение, вызванное возникновением гомеоплярных связей катион – катион.

Для того, чтобы выяснить справедливость нашего предположения были проведены исследования образцов, следующих систем:

$$1. (1 - x)CuFe_2O_4 + xMn_3O_4 \quad (x = 0,20; 0,33),$$

$$2. (1 - x)CuFeCrO_4 + xMn_3O_4 \quad (x = 0,60; 5/8).$$

Согласно результатам работ [5, 6] в этих ферритах в В-узлах одновременно присутствуют ионы $Mn^{2+}(d^5)$ и $Mn^{3+}(d^4)$.

Исследуемые нами образцы были приготовлены по керамической технологии, режим спекания взят из работ [5, 6]. Электрические контакты наносились с помощью пасты $80\%In - 20\%Ga$.

Из рис. 1, где представлены температурные зависимости $\ln \rho(1/T)$ образцов системы 1 видно, что в области низких температур, также, как и в магнетите, наблюдается резкое изменение электросопротивления ρ и значительное изменение энергии активации E . Такое аномальное поведение величины ρ исследуемых ферритов, по-видимому, вызвано разрушением катион-катионного взаимодействия между ионами $Mn^{3+} - Mn^{3+}$, вследствие чего возрастает количество d -электронов участвующих в проводимости.

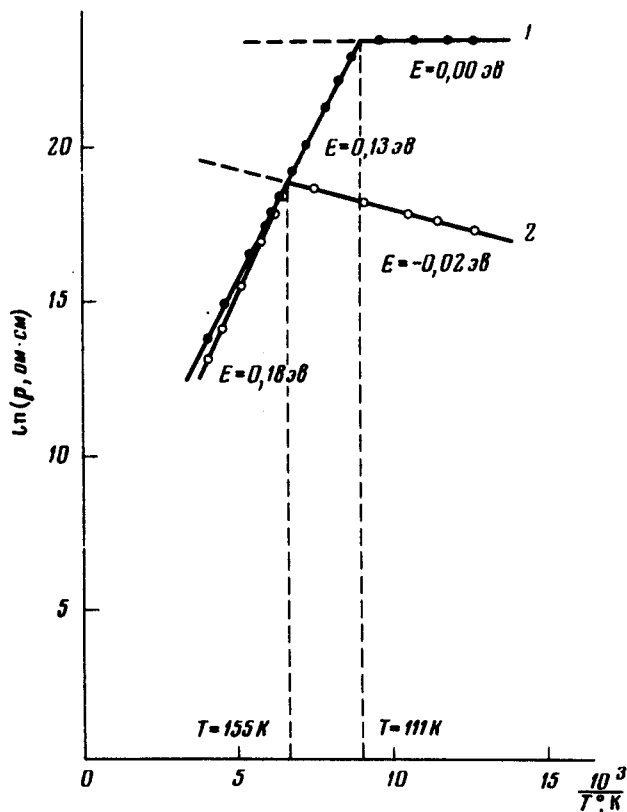


Рис. 1. Температурная зависимость $\ln \rho$ для образцов: 1 - $Cu_{0,8}Fe_{1,6}Mn_{0,6}O_4$; 2 - $Cu_{0,67}Fe_{1,34}Mn_{0,99}O_4$

Согласно правилам Гуденафа [4] 90° -катион-катионное взаимодействие между ионами $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ должно быть отрицательным, так как эти ионы имеют электронную конфигурацию $t_g^1 t_{2g}^3$, т. е. наполовину заполненную t_{2g} -орбиталь. Таким образом, мы получили, что в низких температурах в B -узлах существует отрицательное обменное взаимодействие между ионами Mn^{3+} , которое должно при $T < T_{пр}$ приводить к неколлинеарному магнитному упорядочению. Для проверки этого факта нами были измерены кривые намагниченности $\sigma(H)$ и магнитострикции $\lambda_{||}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$. Оказалось, что в полях выше полей технического намагничивания на кривых $\sigma(H)$ - нет насыщения, а магнитострикция носит изотропный характер. Такое поведение $\sigma(H)$, $\lambda_{||}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ свидетельствует о наличии в низких температурах парапроцесса. Что касается области $T > T_{пр}$, то там на кривых $\sigma(H)$, $\lambda_{||}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ наблюдается только насыщение.

Таким образом в исследуемых ферритах в результате образования гомеополярных связей катион-катион в В-узлах происходит резкое изменение электросопротивления и магнитной структуры, она становится неколлинеарной.

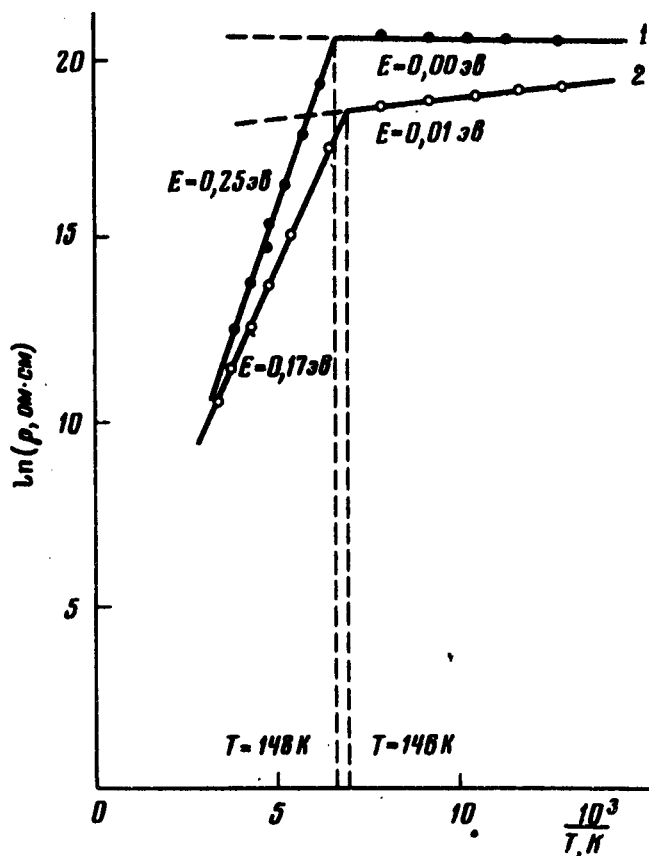


Рис. 2. Температурная зависимость $\ln \rho$ для образцов:
 1 - $\text{Cu}_{3/8}\text{Fe}_{3/8}\text{Cr}_{3/8}\text{Mn}_{15/8}\text{O}_4$
 2 - $\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$

Аналогичное поведение электросопротивления получено и для образцов системы 2 (рис. 2).

Московский
 государственный университет
 им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
 22 мая 1975 г.

Литература

- [1] K.Motida, S.Miyahara. J. Phys. Soc. Japan, 28, 1188, 1970.
- [2] U.Buchenau. Solid State Comm., 11, 1287, 1972.
- [3] U.Buchenau. МКМ. т. IV, М., изд. Наука, 1974.
- [4] Д. Гуденаф. Магнетизм и химическая связь. М., изд. Металлургия, 1968 г.
- [5] N.Baffier, H.Huber. Phys. Chem. Solid., 33, 737, 1972.
- [6] М.А.Зиновик, А.А.Щепеткин, Г.И.Чуфаров. Неорганические материалы, т. VII, №1, 132, 1971г.