

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ МАЛОГО ВКЛАДА В МАГНИТОСТРИКЦИЮ ИОНОВ Fe^{2+} В ФЕРРИТАХ-ШПИНЕЛЯХ

К.П.Белов, А.Н.Горяга, В.Н.Шереметьев, О.А.Наумова.

Изучено поведение магнитострикции λ феррита-хромита Fe_2CrO_4 и проведено сравнение с магнетитом Fe_3O_4 . Обнаружено, что Fe_2CrO_4 обладает аномально большой магнитострикцией. Сделано предположение о существенной роли электронных перескоков $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ на величину вклада в магнитострикцию от ионов Fe^{2+} .

Принято считать¹, что ответственными за большие вклады в магнитную анизотропию и магнитострикцию ферритов являются ионы Co^{2+} и Fe^{2+} , обладающие в октаэдрических позициях (В-узлы) частично незамороженными орбитальными моментами (триплетные состояния). Однако известно, что если в ферритах-шпинелях с ионами Co^{2+} действительно наблюдается большая магнитострикция, то у ферритов с ионами Fe^{2+} она невелика². Поэтому представляло интерес выяснить, в чем причина малого вклада в магнитострикцию ионов Fe^{2+} .

В ферритах-шпинелях, содержащих ионы Fe^{2+} , как правило, одновременно присутствуют в В-узлах и ионы Fe^{3+} , а это приводит к электронным перескокам: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Поэтому в таких ферритах ионы железа в В-узлах должны иметь промежуточную валентность. Мы предполагаем, что это обстоятельство и является главной причиной малой величины магнитострикции и анизотропии.

С целью проверки этого предположения в качестве объектов исследования были взяты магнетит, у которого в В-узлах присутствуют в равных количествах ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} : $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ и феррит-хромит Fe_2CrO_4 , в В-узлах которого ионы Fe^{3+} отсутствуют: $Fe^{3+}[Fe^{2+}Cr^{3+}]O_4$. Представляло интерес исследовать их магнитные и электрические свойства и провести сравнение полученных результатов. Поскольку образец Fe_2CrO_4 имеет только кубическую решетку, то сравнение надо проводить с данными по магнетиту, когда он также находится в кубической фазе, т.е. выше температуры перехода Вервея.

Синтез образцов Fe_3O_4 и Fe_2CrO_4 был проведен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре $1100^\circ C$ в течение двух часов в среде $CO_2 + H_2$. Окончательное спекание осуществлялось в той же среде при температуре $1300^\circ C$ в течение четырех часов. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные образцы являются однофазными шпинелями. Измерения магнитострикции в интервале температур $80 \div 295 K$ проводились тензометрическим способом в полях до 10 кЭ.

Для того, чтобы убедиться в том, что у образца Fe_2CrO_4 роль перескокового механизма в проводимости мала, было измерено удельное электросопротивление этого феррита. Оказалось, что при 120 К для него $\rho \cong 3,39 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, в то время как у магнетита $\rho \cong 1,45 \cdot 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

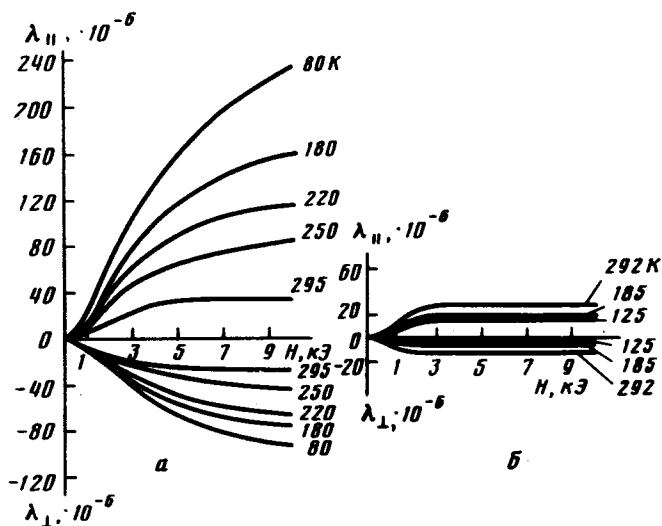


Рис. 1. а – Изотермы магнитострикции поликристаллического образца Fe_2CrO_4 , б – изотермы магнитострикции поликристаллического образца магнетита

На рис. 1, а, б приведены изотермы магнитострикции для обоих образцов. Видно, что магнитострикция у образца Fe_2CrO_4 почти на порядок превышает магнитострикцию магнетита. При этом следует учесть, что у магнетита уже в малых полях магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} достигают насыщения, в то время как у образца Fe_2CrO_4 даже в больших полях магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} носят анизотропный характер, т.е. отсутствует насыщение. Это свидетельствует о том, что исследуемый образец Fe_2CrO_4 имеет большую величину магнитной анизотропии. Проведенные измерения петель гистерезиса показали, что при $T = 120 K$ у Fe_2CrO_4 коэрцитивная сила $H_c = 279 \text{ Э}$, тогда как у магнетита $H_c = 10 \text{ Э}$. Большая величина магнитострикции и значительная магнитная анизотропия могут иметь место только у тех ферритов-шпинелей с кубической кристаллической решеткой, в которых имеются магнитные ионы с неполностью замороженным орбитальным моментом.

На рис. 2 приведены температурные зависимости продольной магнитострикции $\lambda_{\parallel}(T)$ (в поле $H = 10 \text{ кЭ}$) для образцов Fe_3O_4 и Fe_2CrO_4 . Видно, что если при понижении температуры у магнетита магнитострикция практически не меняется, то у образца Fe_2CrO_4 имеет место сильный рост величины λ_{\parallel} .

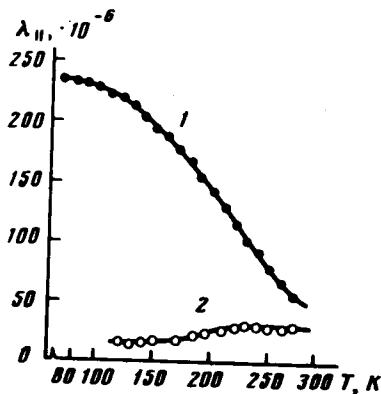


Рис. 2. Температурная зависимость продольной магнитострикции λ_{\parallel} ($H = 10 \text{ кЭ}$) для образцов Fe_2CrO_4 (1) и Fe_3O_4 (2)

Таким образом, полученные результаты подтверждают наше предположение о роли перескокового механизма $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ на величину вклада в магнитострикцию от октаэдрических ионов Fe^{2+} в ферритах-шпинелях.

Литература

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им соединений, М.: Мир, 1976, 2, 29.
2. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им соединений, М.: Мир, 1976, 2, 77.
3. Robbins G.L. et al. J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 717.

Московский
государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
1 июля 1985 г.