

УДК 621.315.592

ПРИРОДА МАГНЕТИЗМА В $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Э.А.ЭЙВАЗОВ^а, С.М.АТАКИШИЕВ^б, Я.М.АББАСОВ^а, С.Ш.ГУРБАНОВ^а

*Азербайджанский Педагогический Университет
370000, Баку, ул. Уз.Гаджибекова 34^а,*

*Азербайджанский Технический Университет
370000, Баку, пр.Г.Джавида 25^б*

Экспериментально исследована температурная зависимость парамагнитной восприимчивости ферримагнитного материала $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_c \sim 354\text{K}$) и методом молекулярного поля оценены внутри- и межподрешеточные обменные интегралы. Показано, что численные величины этих интегралов одного порядка. На основании полученных результатов сделан вывод о неколлинеарности магнитной структуры $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

В настоящее время принято, что обменное взаимодействие в шпинелях, в основном, носит косвенный характер; теория находится в начальной стадии развития и не может быть использована для количественного изучения сложных подрешеточных взаимодействий в шпинелях. Часто для этой цели используется теория молекулярного поля нееля [1]. Несмотря на свою приближенность, она является хорошим инструментом для анализа обменных взаимодействий в различных шпинелях. В литературе имеются работы по исследованию обменных взаимодействий, в основном, для магнитных полупроводников (МП) с одним (преимущественно, октаэдрическим) магнитоактивным ионом [2,3]. В частности, установлено, что в таких мп внутриподрешеточные обмены А–А и В–В значительно слабее межподрешеточного А–В-обмена [4]. Такое соотношение обменных интегралов приводит к коллинеарной магнитной структуре.

Интенсивность косвенного обмена сильно зависит от сорта аниона. Так, например, анионное замещение типа S–Se в МП с одним магнитоактивным ионом приводит к увеличению температуры Кюри [5]. При аналогичном анионном замещении температура Кюри МП с магнитными ионами в окта- и тетрапозициях уменьшается [6,7]. Механизм обмена и соотношения внутри- и межподрешеточных обменов в таких мп почти не исследованы

Необходимость настоящего исследования определяется еще и тем, что в МП с двумя и более магнитными ионами антиферромагнитное А–В-взаимодействие является преобладающим и вызывает коллинеарное упорядочение магнитных моментов только в том случае, если катионы в В-узлах имеют наполовину заполненные 1_g - орбитали, а катионы в А-узлах наполовину заполненные 2_g -орбитали [8]. В случае, когда 2_g -орбитали катионов в В-узлах заполнены наполовину или содержат один-два электрона, 90° -ные В–В-взаимодействия имеют достаточную силу и антиферромагнитны, поэтому может иметь место определенная неколлинеарность.

В $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ внутриподрешеточные обмены могут быть значительными, так как для заполнения электронами орбиталей ионов А(Co^{2+}) и В(Cr^{3+}) соответственно имеем $1_g^4 t_g^3$ и $2_g^3 1_g^0$. Поэтому, согласно приведенным выше правилам, в $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ внутриподрешеточные обмены должны иметь значительную силу.

В связи с внешесказанным, с целью выявления характера магнитного упорядочения в $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$, нами исследовалась температурная зависимость парамагнитной восприимчивости, и основываясь на теории молекулярного поля, были вычислены интегралы внутри- и межподрешеточных обменов.

Однородные и однофазные поликристаллические образцы были получены по ранее описанной методике [9]. Однофазность была установлена дифференциально-термическим и рентгенофазным анализами. Контроль состава осуществлялся спектрофотометрически и рентгеноспектральным анализатором VRA-2. При спектрометрическом исследовании концентрации кобальта, меди и хрома определялись после растворения навески (30-70 мг) в концентрированной азотной кислоте. Концентрация серы определялась по окраске золя, образовавшегося после восстановления раствора гидразинсульфатом. Парамагнитная восприимчивость исследовалась в вакууме $\sim 10^{-3}$ Торр на мелко растертых порошках в интервале 340-900К методом Фарадея.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости имеет вид гиперболы, вогнутой к температурной оси, что характерно для ферромагнитных материалов. Согласно теории Нееля, эту гиперболу можно описать уравнением

$$1/\chi = 1/\chi_0 + T/C - \sigma/(T - \theta), \quad (1)$$

где χ_0^{-1} , c , θ и σ - температурно-независимые постоянные. Эти постоянные нами были определены из экспериментальной кривой $\chi_m^{-1} = f(T)$. Оказалось, что $\theta=200,5$; $\sigma=4624$ и $C=3,19$.

Определив C , θ и σ с помощью уравнения гиперболы (1) и экспериментальных значений χ^{-1} при разных температурах, вычисляли χ_0^{-1} . При этом было взято некоторое количество точек на кривой $\chi^{-1} = f(T)$, разделенных равными промежутками, и на

основе найденных значений χ_{0i}^{-1} в каждом промежутке вычисляли среднюю: $\chi_0^{-1} = -2,026$, точность определения $\sim 10^{-3}$. Вычисленная, по найденным значениям θ , σ , c и χ_0^{-1} зависимость $\chi^{-1} = f(T)$ на рисунке показана сплошной кривой. Наблюдается достаточно хорошее согласие с экспериментом.

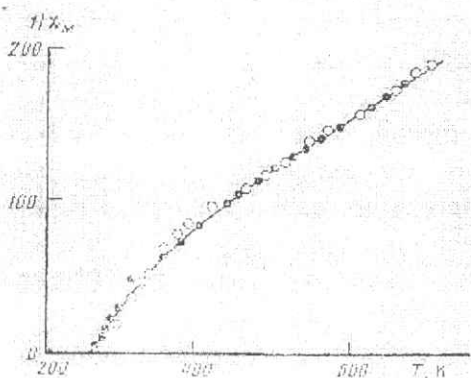


Рис.1.

Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr_2S_4$.

Согласно двухрешеточной модели ферромагнетизма, постоянные χ_0^{-1} , σ и θ в общем случае задаются выражениями [12]:

$$\begin{aligned} \chi_0^{-1} &= (1/C^2) (2C_A C_B \lambda_{AB} - C_A^2 \lambda_{AA} - C_B^2 \lambda_{BB}), \\ \sigma &= [(C_A C_B)/C^2] [C_A (\lambda_{AB} + \lambda_{AA}) - C_B (\lambda_{BB} + \lambda_{AB})]^2, \\ \theta &= [(C_A C_B)/C] (2\lambda_{AB} + \lambda_{AA} + \lambda_{BB}) \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь C_A и C_B - постоянные Кюри подрешеток А и В соответственно, $C \approx (C_A + C_B)$, λ_{ik} - коэффициенты пропорциональности между эффективным молекулярным полем и намагниченностью соответствующих подрешеток.

Если учесть, что в большинстве ферритов $C_B \approx 2C_A$, и ввести обозначения: $\lambda_{AA} = n\alpha$, $\lambda_{BB} = n\beta$ и $\lambda_{AB} = -n$ (n , α и β - константы молекулярного поля), то после простых преобразований из (2) получим

$$\begin{aligned} n &= (K_3 - 2K_1 - K_2)/9, \\ \alpha &= [4(K_3 + K_1) - K_2]/(K_3 - 2K_1 - K_2), \\ \beta &= (K_1 - 2K_3 - K_2)/(K_3 - 2K_1 - K_2), \end{aligned} \quad (3)$$

где $K_1 = 9\theta/2C$, $K_2 = 9/\chi_0$ и $K_3 = (9/C) (\sigma/2)^{1/2}$.

По найденным значениям θ , χ_0^{-1} и σ с помощью (3) были вычислены константы молекулярного поля: $n = -27, 36$; $\sigma = -7,527$ и $\beta = -0,784$.

Исходя на молекулярной теории ферримагнетизма можно показать, что

$$(\alpha + \beta) = -2[\theta/\theta_a - 1],$$

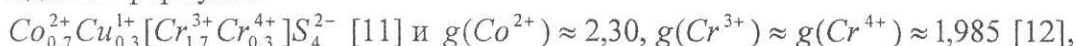
(θ - параметр, входящий в (1), θ_a - асимптотическая температура Кюри). Это соотношение в нашем случае удовлетворительно выполняется, что свидетельствует о приемлемости найденных нами значений молекулярных констант ($\theta_a = 64,63$ для $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$).

Согласно [10], интегралы обмена непосредственно связаны с константами молекулярного поля следующими соотношениями:

$$J_{AA} = [N_A g_A^2 \mu_B^2 / 8] n \alpha; \quad J_{BB} = [(N_A g_B^2 \mu_B^2) / 6] n \beta, \\ J_{AB} = [N_A g_A g_B \mu_B^2 / 12] n, \quad (4)$$

Здесь N_A - число Авогадро, g_i ($i=A, B$) - фактор Ланде соответствующего иона.

Поскольку в исследованном материале распределения ионов и их валентность можно задавать формулой:



то с помощью (4) можно вычислить соответствующие интегралы обмена. Оказалось, что $J_{AA} \approx 59,52 \text{ K}$; $J_{BB} \approx 6,16 \text{ K}$; $J_{AB} \approx -4,32 \text{ K}$. Как видно, в $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ преобладающим является ферромагнитный обмен между тетраэдрическими ионами кобальта. Однако, J_{BB} и J_{AB} обмены также значительны, т.е. ими нельзя пренебречь. Поэтому естественно полагать, что упорядочение магнитных моментов в $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ должно отличаться от коллинеарного.

Таким образом, согласно результатам настоящего исследования ферримагнетизм в $\text{Co}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ обусловлен одновременным действием внутри- и междоузельных обменов, что естественно, должно привести к неколлинеарному упорядочению магнитных моментов.

Конкретный вид магнитного упорядочения может быть установлен только непосредственными (например, нейтрографическим) экспериментальными методами.

1. Д.Смарт, *Эффективное поле в теории магнетизма*, М.Мир (1968) 150.
2. К.П.Белов, А.Н.Горяга, А.В.Педько, Т.Корайем, *ФТТ*, 17, (1975), 2765.
3. Т.Корайем, *Indian J. Phys.*, 54A (1980), 338.
4. Р.К.Балтзер, Р.Ж.Востович, *Phys. Rev.*, 151, (1966) 367.
5. Н.А.Браун, *J.Phys. Chem. Solids*, 30, (1969) 203.
6. Г.Нааске, Л.С.Бегле, *Ibid*, 28 (1967) 1699.
7. Р.Гибарт, М.Роббинс, *Ibid*, 34 (1973) 1363.
8. Д.Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, М., (1968) 187.
9. Э.А.Эйвазов, А.Ф.Сафаров, *Изв.АН СССР, Неорг. матер.*, 14 (1978) 1533.
10. К.П.Белов, *Ферриты в сильных магнитных полях*, М., Наука, (1972) 113.
11. Ковтун, В.К.Прокопенко, Э.А.Эйвазов и др., *Тезисы докладов V Всесоюзной конф. по химии и физике халькогенидов*, Баку (1979) 29.
12. Абрагам, Б.Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, М.Мир (1972) 135.

Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄ –DƏ MAQNÉTİZMİN TƏBİƏTİ

E.A.EYVAZOV, S.M.ATAKISHIYEV, Y.M.ABBASOV, S.Ş.QURBANOV

Təcrübi olaraq ferrimaqnit Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄ (T_c≈354K) maddəsinin maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığı tədqiq edilmiş, molekulyar sahə metodundan istifadə etməklə alt qəfəslərarası və qəfəsdaxili mübadilə inteqralları hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, bu inteqrallar kəmiyyətcə eyni tərtiblidirlər. Alınan nəticələr göstərir ki, altqəfəslər daxili və altqəfəslərarası mübadilə qarşılıqlı tə'sirləri birlikdə Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄-də qeyri-kollinear maqnit quruluşlu ferrimaqnitizmin yaranmasına gətirir.

THE NATURE of MAGNETISM in Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄

E.A.EYVAZOV, S.M.ATAKISHIYEV, Y.M.ABBASOV, S.Sh.GURBANOV

The temperature dependence of magnetic susceptibility in ferromagnetic material of Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄ was experimentally investigated. The intersublattice and amongst sublattice exchange integrals were estimated by the molecular field method.

Value of these integrals was shown to be the same quantity of order.

Exchange interaction both inside and amongst sublattice in Co_{0,7}Cu_{0,3}Cr₂S₄ was established to create the ferrimagnetism with noncellinearity structure.

Редактор: А.Халилова