

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548:537.611.46

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ТЕРМОБАРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2011 г. Л. С. Лобановский, С. В. Труханов

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск

E-mail: Lobanov@physics.by

Поступила в редакцию 22.03.2010 г.

Исследована кристаллическая структура и магнитные свойства сверхстехиометрического по кислороду соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ в температурном интервале 5–300 К и интервале магнитных полей 0 ± 10 Тл. Установлено большее значение объема элементарной ячейки этого соединения относительно исходного стехиометрического CaFe_2O_4 . Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности, а также магнитной восприимчивости указывает на формирование ферри-магнитного упорядочения в соединении $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ ниже температуры Нееля, равной 180 К.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные соединения, содержащие ионы железа, широко используются для практических приложений. В частности, ферриты применяются как магнитные материалы для электро- и радиотехники. В настоящее время широко исследуются магнитные и транспортные свойства ферросодержащих соединений со структурой перовскита из-за наличия в них таких эффектов, как зарядовое диспропорционирование, спиновая поляризация носителей заряда, магниторезистивный эффект [1–3].

Для описания свойств этих соединений исследователи часто оперируют углами и длинами связи между ионами железа и кислорода. В качестве объектов исследований также выступают параметры кислородных октаэдров и их взаимная ориентация, устанавливается влияние этих параметров на свойства соединений и твердых растворов.

В то же время одной из структур, отличной от структуры перовскита, в которой все ионы железа окружены кислородными октаэдрами, является структура CaFe_2O_4 [4]. В этой структуре кислородные октаэдры соединены друг с другом как вершинами, так и ребрами в отличие от структуры перовскита, где октаэдры соединены друг с другом только вершинами.

Для стехиометрического соединения CaFe_2O_4 в [4] проводились исследования магнитных свойств, исходя из которых авторы предположили антиферромагнитный характер магнитных взаимодействий. Позднее [5] были выполнены исследования магнитной структуры этого соединения методами нейтронной дифракции. Расшифровка нейтронограмм в модели антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов дала хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных. Однако ориента-

ция магнитных моментов ионов железа, принадлежащих одним и тем же кристаллографическим позициям, в [4, 5] была различной.

Были проведены исследования CaFe_2O_4 методами γ -резонансной спектроскопии [6]. Из вычислений градиента тензора электрического поля установлено, что ось максимума градиента поля перпендикулярна оси c для обеих структурных позиций ионов железа в кристаллической решетке. В свою очередь проекция компонентов тензора на ось c для этих ионов имеет противоположный знак. Таким образом, их суммарный вклад может компенсировать друг друга.

По данным магнитных, нейтронографических и γ -резонансных измерений разных авторов температура магнитного упорядочения в CaFe_2O_4 сильно разнится и варьируется в диапазоне 180–200 К.

Известно, что соединение CaFe_2O_4 слабо подвержено изменению кислородной стехиометрии [6]. Однако представляет интерес изучение магнитных свойств сверхстехиометрического по кислороду соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, поскольку в перовскитоподобных системах, содержащих разновалентные ионы железа, могут наблюдаться эффекты зарядового диспропорционирования, связанные с упорядочением разновалентных ионов железа, аналогичного обнаруженным в шпинели Fe_3O_4 [7] и перовските $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_{3-\delta}$ [1]. Одним из методов получения сверхстехиометрического по кислороду соединения может служить термобарический метод синтеза с использованием окислителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ был синтезирован в два этапа из оксидов и карбонатов соответствующих

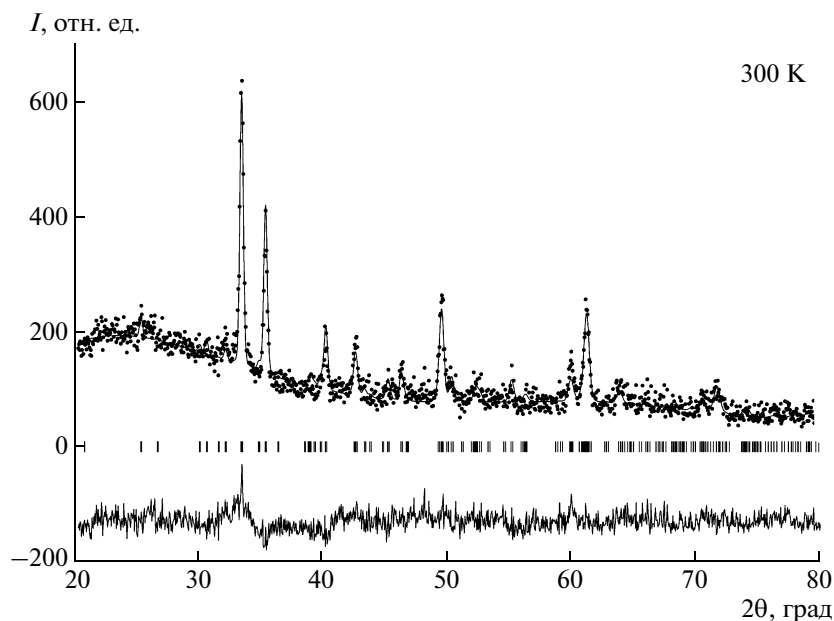


Рис. 1. Рентгенограмма соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, при комнатной температуре. Рентгенограмма обработана с помощью программы Fullprof: точки – экспериментальные данные, сплошная кривая – теоретический расчет. Сплошная линия в отрицательной области интенсивности представляет собой разностную кривую между экспериментальными и теоретическими данными. Вертикальные черточки показывают брегговские позиции структурных рефлексов.

элементов высокой чистоты. На первом этапе синтезировался прекурсор $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита. Прекурсор $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ был получен методом твердофазовой реакции в воздушной среде из CaCO_3 и Fe_2O_3 , взятых в стехиометрическом по катионному составу соотношении. Далее в полученный прекурсор добавлялось стехиометрическое количество оксида Fe_2O_3 . Полученная шихта перетиралась на планетарной мельнице. Затем шихта, отделенная от окислителя пористой перегородкой, упаковывалась в капсулу из фольги нержавеющей стали и помещалась в контейнер аппарата высокого давления. В качестве окислителя использовался перманганат калия KMnO_4 . Навеска перманганата калия выбиралась такой, чтобы после его разложения содержание кислорода в образце составляло 4.01. Синтез образца $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ проводился термобарическим методом при температуре 1373 К и давлении ~ 10 ГПа. Давление создавалось с помощью прессы ДО-130 усилием 500 т на аппаратах высокого давления типа “трапеция”. При нагревании выше 550 К перманганат калия разлагается на манганат калия, оксид марганца и кислород, который, проникая через пористую перегородку, взаимодействует с шихтой. Капсула обеспечивает герметичность в процессе химической реакции, исключая взаимодействие компонентов шихты с графитовым нагревателем контейнера высокого давления.

Исследования кристаллической структуры проводились на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3М в CuK_α -излучении, монохроматизированном графитовым фильтром.

Исследования магнитных свойств были выполнены на вибрационном магнитометре фирмы Cryogenic (Лондон) в температурном интервале 5–300 К и интервале магнитных полей 0 ± 10 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллическая структура. Исследование кристаллической структуры соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ методом рентгенофазового анализа (рис. 1) показало, что $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ кристаллизуется в структуру, изоморфную CaTi_2O_4 и CaV_2O_4 (рис. 2), с орторомбической симметрией элементарной ячейки (пр. гр. $Pbnm$). Расчет параметров проводился методом полнопрофильного анализа рентгенограммы. Параметры элементарной ячейки полученного соединения составляют $a = 10.695$, $b = 9.245$, $c = 3.023$ Å. Объем элементарной ячейки сверхстехиометрического по кислороду соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ ($V = 298.90$ Å³) несколько больше объема элементарных ячеек, вычисленных по экспериментальным данным [4], [6]. Параметры элементарной ячейки исследованного соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ представлены в таблице.

Магнитные свойства. Исследования магнитных свойств, выполненные в зависимости от температуры и внешнего магнитного поля, показали,

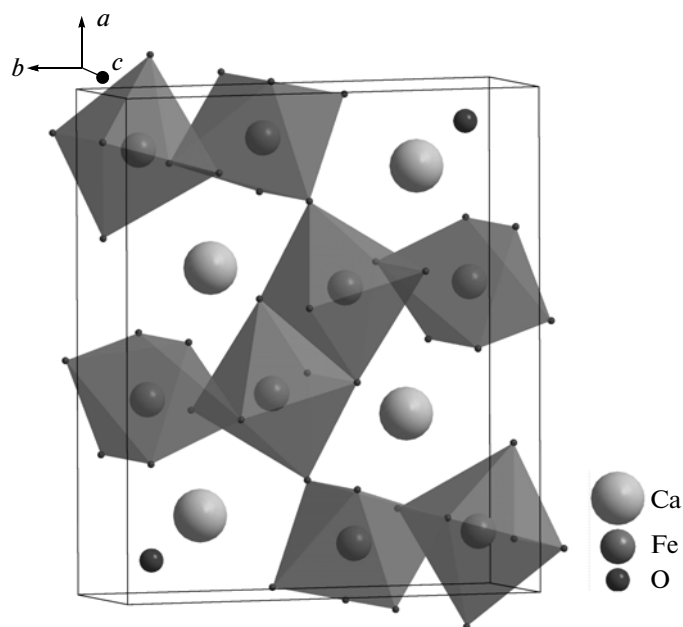


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. Выделены кислородные октаэдры, сформированные вокруг ионов железа.

что магнитная структура не является чисто антиферромагнитной. На зависимости намагниченности образца $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ от температуры обнаружено резкое возрастание величины намагниченности ниже температуры ~ 180 К (рис. 3). Однако при понижении температуры ниже 140 К наблюдается постепенный спад намагниченности, и даже смена знака величины намагниченности ниже температуры 55 К. Такое поведение намагниченности от температуры не присуще антиферромагнетикам.

Из измерений полевых зависимостей намагниченности при температурах 160 и 5 К можно видеть (рис. 4), что в образце $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ существует небольшой спонтанный магнитный момент; в сильных магнитных полях ярко выражен

парапроцесс и наблюдается линейная зависимость намагниченности от поля.

Температурная зависимость восприимчивости, снятая в парамагнитной области, представлена на рис. 5. Экстраполяция линейной части парамагнитной восприимчивости пересекается с осью абсцисс в парамагнитной точке Кюри $\sim (-80)$ К, что может указывать на преимущественно антиферромагнитный характер обменных взаимодействий.

ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание кислорода в исследованном твердом растворе вычислялось косвенным методом в предположении изменения параметров элемен-

Параметры элементарной ячейки соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, синтезированного термобарическим методом

Тип атома	Атомная позиция	Координаты			Заполнение атомной позиции
		x/a	y/b	z/c	
Ca	$4c$	0.345	0.233	0.25	1
Fe1	$4c$	0.108	0.059	0.25	1
Fe2	$4c$	0.602	0.079	0.25	1
O1*	$4c$	0.647	0.306	0.25	1
O2	$4c$	0.980	0.381	0.25	1
O3	$4c$	0.219	0.473	0.25	1
O4	$4c$	0.920	0.088	0.25	1

* Для ионов кислорода параметр "заполнение позиции" рентгенографическими методами не уточнялся из-за малой отражающей способности этих ионов и, как следствие, возникающих больших погрешностей вычисления этого параметра.

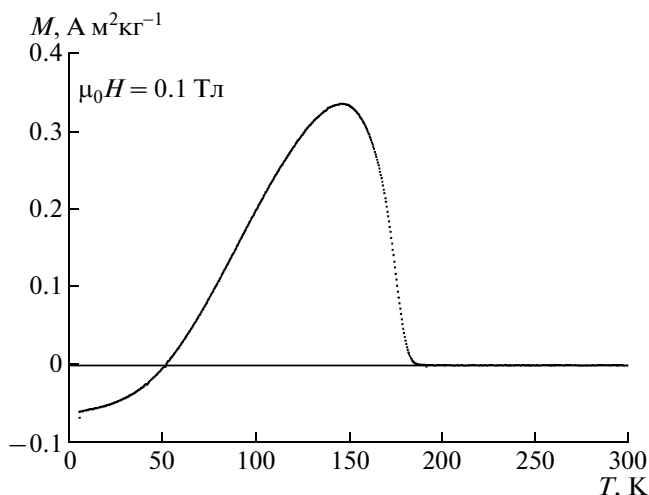


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, измеренная в режиме охлаждения во внешнем магнитном поле индукцией 0.1 Тл.

тарной ячейки по закону Вегарда, принимая во внимание результаты [4, 6]. Из экспериментальных данных [4, 6] следует, что объем твердого раствора $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ возрастает с ростом концентрации кислорода. Полученная величина объема элементарной ячейки окисленного образца $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ укладывается в эту зависимость. Однако значение коэффициента при кислороде, вычисленное путем линейной экстраполяции ($\delta \sim 0.002$), значительно ниже ожидаемой величины ($\delta \sim 0.01$), заложенной в условия химической реакции. Вероятно, в данном случае следует учитывать влияние способа получения образца термобарическим методом. Несколько меньший объем элементарной ячейки соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, чем ожидается из зависимости Вегарда, связан с дополнительным уменьшением объема элементарной ячейки вследствие влияния внешнего давления при синтезе.

Более существенными оказались изменения в поведении магнитных свойств. В частности, поведение температурной зависимости намагниченности (рис. 3) указывает на формирование ферримагнитного состояния в сверхстехиометрическом по кислороду $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. Причем на температурной зависимости намагниченности наблюдается точка компенсации вблизи 55 К, при которой две магнитные подрешетки компенсируют друг друга. Предположение о ферримагнитном упорядочении подтверждается полевыми измерениями намагниченности и измерениями магнитной восприимчивости. Наличие на полевой зависимости намагниченности петли гистерезиса и выраженного парапроцесса укладывается в предположение о ферримагнитном характере обменных взаимодействий. Отрицательная тем-

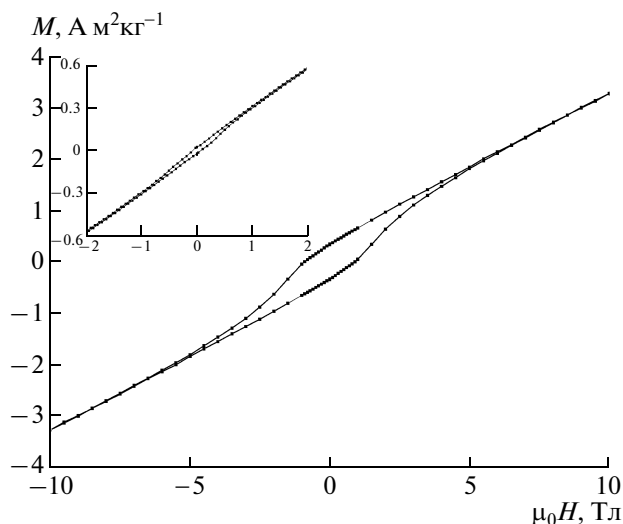


Рис. 4. Полевая зависимость удельной намагниченности соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, измеренная при температуре 160 К. На вставке показана зависимость при 5 К.

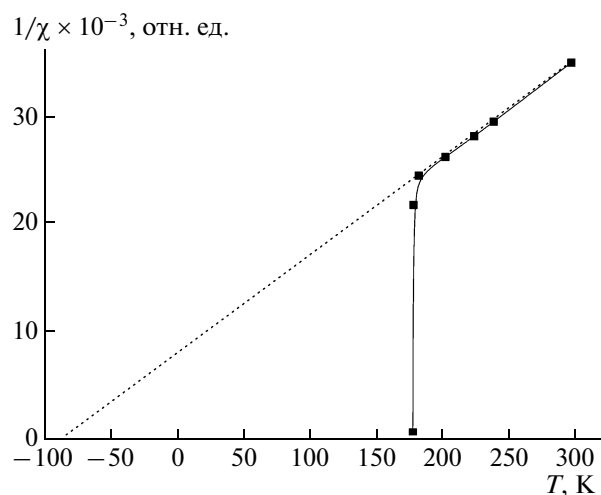


Рис. 5. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости образца $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$. Пунктирной линией показана экстраполяция линейной части восприимчивости в область низких температур.

пература в парамагнитной точке Кюри, вычисленная из температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости, свидетельствует о доминировании отрицательных обменных взаимодействий в данном образце и подтверждает предположение о ферримагнетизме в $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$.

Ферримагнитное состояние формируется вследствие изменения валентности части ионов железа, согласно формуле $\text{Ca}^{2+}\text{Fe}_{2-2\delta}^{3+}\text{Fe}_{2\delta}^{4+}\text{O}_{4+\delta}^{2-}$. Ожидается, что индуцированные ионы Fe^{4+} ($3d^4$) локализуются статистически в двух магнитных подрешетках. Однако температурное поведение

намагниченности может свидетельствовать о том, что на фоне статистического распределения ионов Fe^{4+} существует некоторое преимущественное их распределение в одной из подрешеток с более выраженными обменными взаимодействиями типа “двойного обмена”. Вероятно, поэтому на температурной зависимости намагниченности при понижении температуры сначала наблюдается резкое увеличение намагниченности, связанное с упорядочением подрешетки, содержащей ионы Fe^{3+} и Fe^{4+} . Дальнейшее понижение температуры ведет к упорядочению магнитных моментов ионов железа во второй подрешетке, содержащей преимущественно Fe^{3+} ($3d^5$). Поскольку вторая подрешетка обладает большим магнитным моментом на ион железа, а между подрешетками действует антиферромагнитное взаимодействие, в результате упорядочения подрешеток наблюдается смена знака намагниченности на температурной зависимости.

Таким образом, можно заключить, что при термобарическом синтезе сверхстехиометрического по кислороду соединения $\text{CaFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ происходит формирование ферримагнитного упорядочения. Присутствие ионов Fe^{4+} не ведет к суще-

ственному изменению температуры Кюри, которая сравнима с температурой Нееля исходного соединения CaFe_2O_4 , но ведет к появлению ряда аномалий на магнитных свойствах, связанных с упорядочением магнитных подрешеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф08Р-148).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Battle P.D., Gibb T.C., Lightfoot P.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 84. P. 271.
2. *Takeda T., Kanno R., Kawamoto Yo. et al.* // Solid State Sci. 2000. V. 2. P. 673.
3. *Klencsár Z., Németh Z., Kuzmann E. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 314. P. 69.
4. *Decker B.F., Kasper J.S.* // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 332.
5. *Bertaut E.F., Chappert J., Apostolov A., Semenov V.* // Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 1966. V. 89. P. 206.
6. *Tsipis E.V., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C. et al.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 1428.
7. *Verveij E.J.V., Haaijman P.W.* // Physica. 1941. V. 8. P. 979.