

ФЕРРИМАГНЕТИЗМ ГРАНАТА $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$

К. П. Белов, Л. Г. Мамсурова, Б. В. Милль

В. И. Соколов

Измерения магнитных свойств гранатов, содержащих магнитные ионы только в s - и a -подрешетках, впервые были проведены Бозортом и Геллером [1, 2]. При этом было установлено, что s - a обменные взаимодействия обуславливают возникновение ферримагнетизма в гранатах $\{Gd^{3+}\{Mn_2^{2+}\}(GaGe_2)O_{12}$ и $\{Gd_2^{3+}Ca\{Mn_2^{2+}\}(Ge_3)O_{12}$ (с точками Кюри θ , соответственно, около 8 и 6°К), тогда как в гранатах $\{Mn_3^{2+}\{Fe_2^{3+}\}(Ge_3)O_{12}$, $\{Gd_3^{3+}\{Co_2^{2+}\}(GaGe_2)O_{12}$ и $\{Gd_3^{3+}\{Ni_2^{2+}\}(GaGe_2)O_{12}$ спонтанного магнитного момента не было обнаружено вплоть до 1,5°К.

В настоящей работе мы установили ферримагнетизм граната $\{Mn_3^{2+}\{Cr_2^{3+}\}(Ge_3)O_{12}$, точка Кюри которого составляет $3,68 \pm 0,03^\circ K$

Для получения информации о величинах внутримолекулярных обменных взаимодействий ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} были измерены также магнитные свойства "одноподрешеточных" гранатов $\{Mn_3^{2+}\}[Ga_2](Ge_3)O_{12}$ и, ранее, — $\{Ca_3\}[Cr_2^{3+}](Ge_3)O_{12}$ [3].

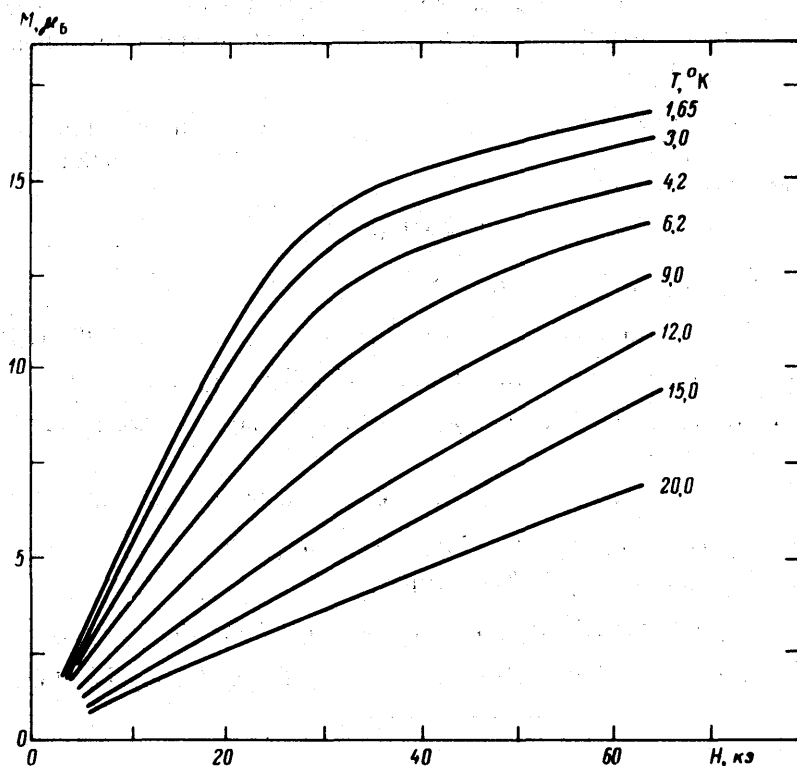


Рис. 1. Изотермы намагниченности для сферического образца (ϕ 0,9 мм) граната $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$

Исследованные поликристаллические образцы были синтезированы по керамической технологии с двукратным обжигом на воздухе при $T = 1160^\circ C$; фазовый состав контролировался рентгенографически.

Ниже приведены параметры элементарной ячейки исследованных в нашей работе гранатов:

$$Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}, a_0 = 12,028 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$Mn_3Ga_2Ge_3O_{12}, a_0 = 12,016 \pm 0,004 \text{ \AA},$$

$$Ca_3Cr_2Ge_3O_{12}, a_0 = 12,260 \pm 0,002 \text{ \AA}.$$

Измерения магнитных свойств были проведены на вибрационном магнитометре [4] в интервале температур 1,65 — 50°K и магнитных полях до 60 кэ. Для граната $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ методом вакуумного калориметра [5] в интервале 2 — 15°K была измерена температурная зависимость теплоемкости.

На рис. 1 приведены изотермы намагниченности образца $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ записанные на двухкоординатном самописце. Видно, что даже при

наиболее низких температурах на кривых $M(H)$ отсутствует насыщение, а магнитный момент при $T = 1,65^\circ\text{K}$ в поле 60 кэ достигает очень большой величины — $M = 16,5 \mu\text{Б}$. Если бы $c - \sigma$ -взаимодействие, как в ферритах-гранатах, носило коллинеарный антиферромагнитный характер, то для $\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ следовало бы ожидать вблизи $T = 0^\circ\text{K}$ магнитный момент $M = (3M_{\text{Mn}^{2+}} - 2M_{\text{Cr}^{3+}})\mu\text{Б} = 9\mu\text{Б}$. Возникновение M , большего чем $9\mu\text{Б}$, очевидно, можно объяснить разворотом спиновых магнитных моментов ионов Cr^{3+} , которые при достаточно сильном внешнем магнитном поле дают составляющую спинового магнитного момента, совпадающую по направлению с результирующим спиновым моментом ионов Mn^{2+} . В отличие от ферритов-гранатов, где на ионы σ -подрешетки действует эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф}} \sim 2 \cdot 10^6 \text{ э}$ со стороны d -подрешетки, в исследуемом гранате ионы Cr^{3+} испытывают воздействие лишь $H_{\text{эфф}} \sim 2 \cdot 10^4 \text{ э}$. Это поле, обусловленное $c - \sigma$ -взаимодействием, сравнимо с величиной внешнего магнитного поля. Возможно также, что слабое взаимодействие $\text{Mn}^{2+} = \text{O}^{2-} = \text{Cr}^{3+}$ обуславливает неколлинеарную магнитную структуру внутри подрешеток c и σ .

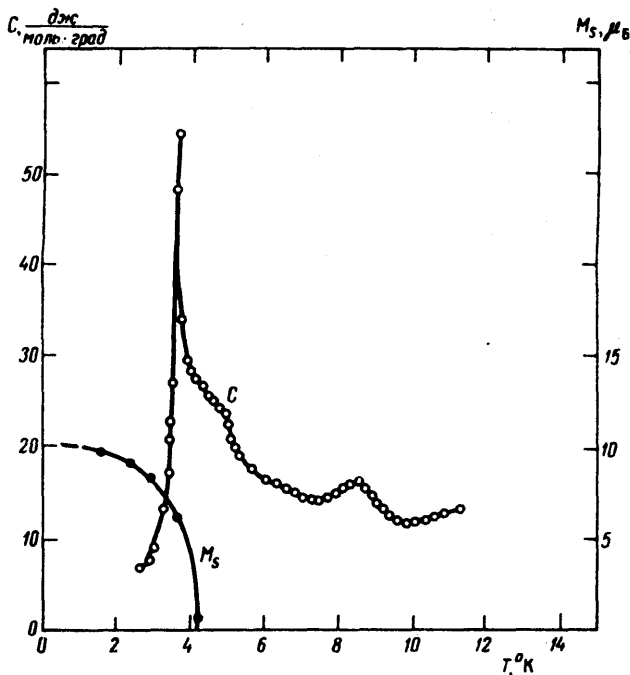


Рис. 2. Зависимость теплоемкости и спонтанного магнитного момента граната $\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ от температуры

Для определения температуры Кюри мы провели измерения теплоемкости образца $\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Представленные на рис. 2 результаты измерений теплоемкости показывают существование при $\theta = 3,68^\circ\text{K}$ узкого пика, величина которого составляет около $50 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$. Наличие его мы связываем с возникновением ферромагнетизма граната $\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ за счет $c - \sigma$ -взаимодействия. Небольшой максимум на кривой $C(T)$ при $8,5^\circ\text{K}$ можно было бы приписать присутствию магнитной примеси. Однако, на дифрактограмме образца примесные линии отсутствуют (чувствительность по интенсивности $\sim 2\%$).

На рис. 2 приведена также температурная зависимость спонтанной намагниченности (M_S) граната $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$, рассчитанная по методу термодинамических коэффициентов из зависимостей H/M от M^2 [6]. Экстраполяция этой кривой к значению $M_S = 0$ дает $\Theta \approx 4,1^\circ K$, а к $T = 0^\circ K$ — величину магнитного момента $(M_S)_0 = 10,2 \mu_B$.

Следует отметить, что антиферромагнитные внутрислоежные $c-c$ и $\sigma-\sigma$ -взаимодействия в случае ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} малы и по нашей оценке составляют $J/k \leq 0,1^\circ K$. Эти значения параметров обменного взаимодействия для c - и σ -подрешеток мы получили из измерений восприимчивости "одноподрешеточных" гранатов $Mn_3Ga_2Ge_3O_{12}$ и $Ca_3Cr_2Ge_3O_{12}$, у которых антиферромагнитного упорядочения не наблюдается вплоть до $1,5^\circ K$. Слабые внутрислоежные взаимодействия ионов Mn^{2+} и Cr^{3+} в c и σ -подрешетках граната являются, по-видимому, главной причиной, определяющей возникновение ферримагнетизма граната $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$.

С этой же точки зрения можно объяснить отсутствие ферримагнетизма в гранатах $Gd_3Co_2GaGe_2O_{12}$ и $Gd_3Ni_2GaGe_2O_{12}$ [1]. Действительно, хотя $c-c$ -взаимодействия ионов гадолиния малы (для $Gd_3Ga_5O_{12}$ $T_N < 0,3^\circ K$), обменные $\sigma-\sigma$ -взаимодействия ионов Co^{2+} и Ni^{2+} согласно [5] более, чем на порядок превышают соответствующие значения $J_{\sigma\sigma}/k$ для ионов Cr^{3+} . Для ионов Fe^{3+} в σ -подрешетке по данным [5] $J_{\sigma\sigma}/k \approx 0,4^\circ K$, что, вероятно, также слишком велико для возникновения ферримагнетизма в гранате $Mn_3Fe_2Ge_3O_{12}$. Линд и Геллер объяснили отсутствие ферримагнетизма в этом образце неблагоприятной геометрией обменных взаимодействий [7]. Вследствие близости a_0 в $Mn_3Fe_2Ge_3O_{12}$ ($12,087 \text{ \AA}$) и в $Mn_3Cr_2Ge_3O_{12}$ ($12,028 \text{ \AA}$) их структуре должны отличаться весьма незначительно. Поэтому решающим фактором для возникновения ферримагнетизма в подобных соединениях, по нашему мнению, является наличие определенного соотношения величин внутри и междислоежного обменных взаимодействий.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
5 июля 1972 г.

Литература

- [1] R.M. Bozorth, S.Geller. Phys. Chem. Solids, 11, 263, 1959.
- [2] S.Geller, M.A.Gilleo. J.Appl. Phys., 30, Suppl., №4, 297, 1959.
- [3] К.П.Белов, Б.В. Милль, Г.Роннигер, В.И.Соколов, Т.Д.Хиен. ФТТ, 12, 1761, 1970.
- [4] В.И.Соколов, ПТЭ, №5, 206, 1971.
- [5] Л.Г.Мамсурова, Б.В.Милль, В.И.Соколов, ЖЭТФ, (в печати).
- [6] К.П.Белов. "Магнитные превращения". М., ФМЛ, 1959.
- [7] M.D.Lind, S.Geller, Z.Krist., 129, 5-6, 427, 1969.