

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КАРБОНАТОВ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА

А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова

Исследованы магнитные свойства $MnCO_3$ и $CsCO_3$ в области температур от 14 до 300° К. Обнаружено, что ниже T_c ($T_c = 31,5^\circ$ К для $MnCO_3$ и $T_c = 17,5^\circ$ К для $CsCO_3$) магнитная восприимчивость резко возрастает и сильно зависит от поля. Для объяснения наблюдаемых аномалий делается предположение, что ниже T_c карбонаты переходят в антиферромагнитное состояние, в котором моменты подрешеток не полностью компенсируют друг друга.

Бизетт [1] обнаружил антиферромагнетизм у сидерита, содержащего 78% $FeCO_3$. Представляло интерес исследовать магнитные свойства других карбонатов элементов железной группы. Нами была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости $MnCO_3$ и безводного препарата $CoCO_3$ в области от 14 до 300° К.

Магнитные свойства карбоната марганца были изучены на трех образцах. В качестве первого образца был использован промышленный препарат марки «ч. д. а.», который не подвергался сушке, так как мы опасались частичного разложения при сушке. Второй образец представлял собой тот же препарат, подвергнутый сушке при температуре 160° С в ампуле, герметично присоединенной к сосуду с поглотителем ($CaCl_2$). Наконец, для изготовления третьего образца использован приготовленный нами препарат. Этот препарат был получен нагреванием в запаянной пробирке в течение 20 час. при 160°С смеси насыщенного раствора $MnCl_2$ с $CaCO_3$ [2]. Значения восприимчивости, полученные для первого и третьего образцов, лежали систематически ниже (на 15 и 18%), что обусловлено присутствием сорбированной воды в первом и остатков $CaCO_3$ в третьем образцах. После введения поправки на вес значения восприимчивости всех трех образцов совпали во всей области температур в пределах погрешности измерений.

Были исследованы два образца безводного $CsCO_3$, полученных нами таким же методом, как и $MnCO_3$, нагреванием в запаянной ампуле смеси насыщенного раствора $CsCl_2$ и $CaCO_3$. Результаты, полученные для обоих препаратов, также совпали в пределах погрешности измерений после исправления на вес (13%).

Измерения восприимчивости производились по методу Фарадея на аппаратуре, аналогичной разработанной ранее [3]. Эта аппаратура позволяла перекрыть непрерывно широкий диапазон температур от 14 до 300°К. Точность измерения температуры была не хуже $\pm 0,5^\circ$ при водородных температурах и лучше $\pm 0,1^\circ$ при более высоких температурах. Погрешность абсолютных измерений восприимчивости была не больше 5%, относительных — меньше $\pm 2\%$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости обоих карбонатов при высоких температурах удовлетворяет закону Кюри — Вейсса $\chi_m = C_M / (T + \Theta)$. Значения постоянных C_M и Θ приведены в таблице.

В этой же таблице приведены значения $\mu_{эф}$ вычисленные из наших измерений C_M , и теоретические значения $\mu_{эф}$, вычисленные в предположении полного «замораживания» орбитальных моментов [4]. Результаты измерения восприимчивости ниже 100° К представлены на рис. 1 для $MnCO_3$ и рис. 2 для $CsCO_3$.

Ниже некоторой критической температуры T_c восприимчивость резко возрастает и обнаруживает сильную зависимость от поля. Наблюдается так-

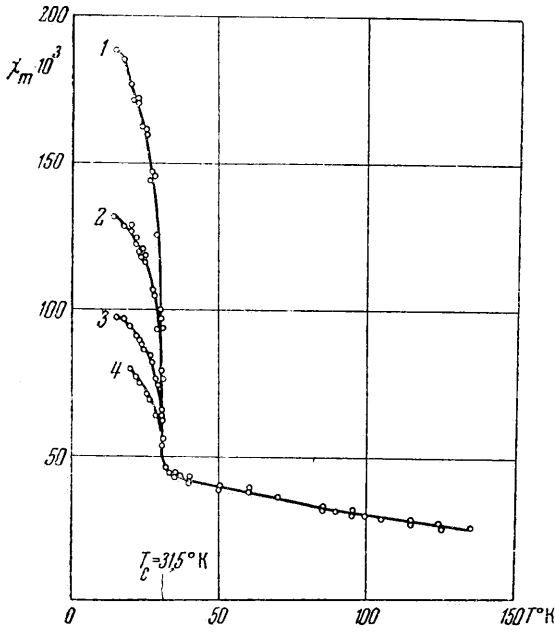


Рис. 1. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ_m карбоната марганца: 1 — $H = 490$ Oe, 2 — $H = 920$ Oe, 3 — $H = 1790$ Oe, 4 — $H = 2650$ Oe

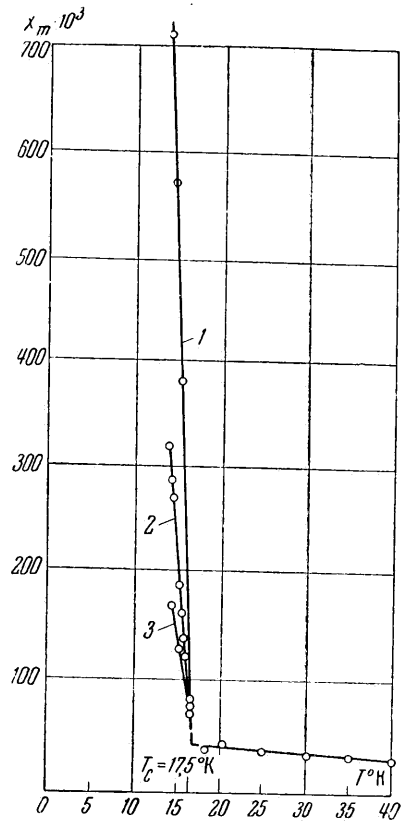


Рис. 2. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости χ_m карбоната кобальта: 1 — $H = 490$ Oe, 2 — $H = 1790$ Oe, 3 — $H = 2650$ Oe

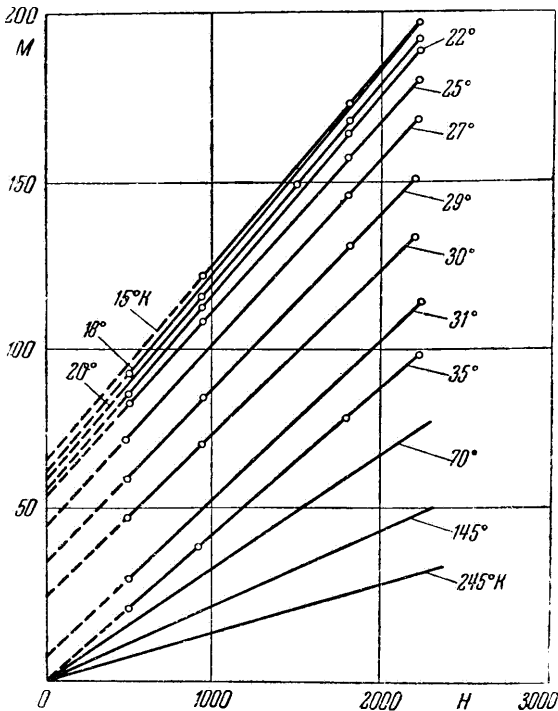


Рис. 3. Зависимость магнитного момента M от поля H для разных температур для $MnCO_3$

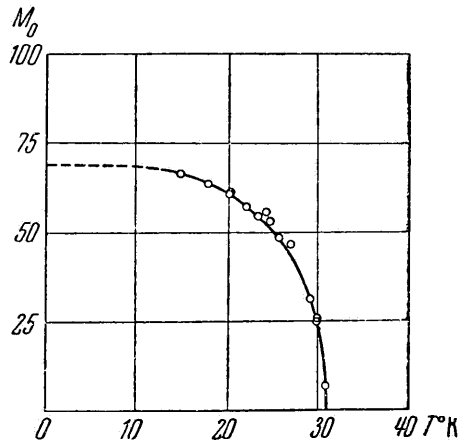


Рис. 4. Температурная зависимость M_0 для $MnCO_3$

Т а б л и ц а

Соединение	Область выполнения закона Кюри—Вейсса	C_M	θ	$\mu_{\text{эфф}}$		T_c °К
				теор.	экспер.	
MnCO_3 . .	75—300°К	4,78	64,5	5,92	6,26	31,5
CoCO_3 . .	50—300°К	1,24	65	3,87	4,34	17,5

же слабый гистерезис, который нами подробно не исследовался. На рис. 3 приведена зависимость магнитного момента M от напряженности поля H , снятая для карбоната марганца при температурах от 15 до 40°К. Мы видим, что при температурах ниже T_c (для полей выше ~ 600 Oe) эта зависимость может быть представлена в виде суммы двух членов $M = M_0 + \chi' H$. Аналогичные изотермы получены и для CoCO_3 . Такой характер зависимости от поля наблюдался и ранее для ряда других соединений [5,6], однако до настоящего времени не нашел полного объяснения.

Из построенных изотерм $M(H)$ мы определили температурную зависимость M_0 для MnCO_3 (рис. 4) и CoCO_3 (рис. 5). Она имеет вид, характерный для кривой упорядочения. Однако при $T \rightarrow 0$ значение M_0 стремится к величине существенно меньшей, чем величина магнитного момента, которую можно было бы ожидать при ферромагнитном насыщении ($M_{\text{фер}} = N\mu_{\text{эфф}}$).

$$\text{Для } \text{MnCO}_3 : M_0 = 68, \quad M_{\text{фер}} = 32\,000,$$

$$\text{для } \text{CoCO}_3 : M_0 = 400 \div 1000, \quad M_{\text{фер}} = 27\,200.$$

Мы не считаем возможным объяснить наблюдаемый постоянный момент M_0 наличием ферромагнитных примесей. Против такого объяснения говорит совпадение результатов, полученных на различных образцах.

На рис. 6 приведены также вычисленные из наших экспериментальных данных значения $1/\chi'$. Мы видим, что в отличие от обычных антиферромагнетиков восприимчивость не убывает ниже T_c .

Можно качественно объяснить полученные результаты, если предположить, что ниже T_c в карбонатах марганца и кобальта устанавливается антиферромагнитное упорядочение. При этом в отличие от обычных антиферромагнетиков в данном случае векторы намагниченности подрешеток не строго антипараллельны друг другу, а повернуты на небольшой угол. Подобная картина непараллельности направлений спонтанной намагниченности подрешеток была нейтронографически установлена для NiF_2 [7]. В объемно-центрированной ромбоэдрической решетке карбонатов должно иметь место суперобменное антиферромагнитное взаимодействие вдоль тригональной оси. На этой оси между металлическими ионами расположены группы CO_3^{--} [8]. Небольшое отклонение (порядка нескольких десятков минут) направления спонтанной намагниченности от тригональной оси может быть обусловлено тем, что треугольники групп CO_3^{--} повернуты в каждом следующем слое на 180°. Это должно привести к появлению нескомпенсированного момента M_0 , направленного перпендикулярно к тригональной оси. Величина этого момента будет меняться с температурой вместе с намагниченностью подрешеток. Другой причиной появления нескомпенсированного момента в антиферромагнитных карбонатах может являться различие в эффективных магнитных моментах металлических ионов, расположенных в вершинах и в центре ромбоэдрической ячейки.

Вопрос о том, какое из этих предположений является правильным, мог бы быть разрешен исследованием магнитных свойств монокристаллов. К сожалению, проведенное нами изучение монокристалла природного MnCO_3 —

родохрозита показало совершенно другой ход восприимчивости без заметных аномалий. Очевидно, неизбежные в минералах изоморфные примеси качественно меняют магнитные свойства. В работе Бизетта и Тзай [9], с результатами которой мы познакомились после окончания нашей работы,

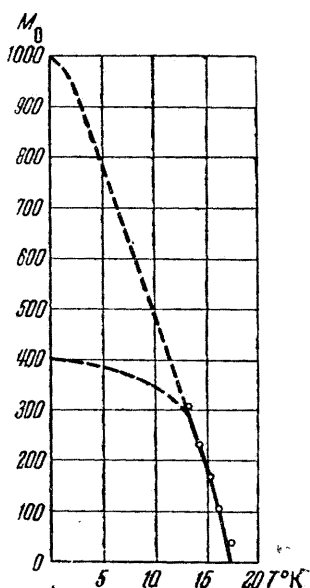


Рис. 5. Температурная зависимость M_0 для CoCO_3

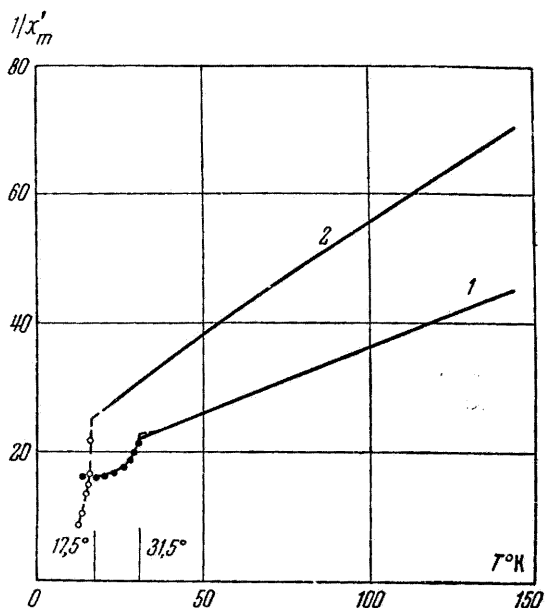


Рис. 6. Температурная зависимость парамагнитной части восприимчивости χ'_m : 1 — MnCO_3
2 — CoCO_3

был исследован более чистый минерал — диалогит (MnCO_3). Качественно наши результаты согласуются с данными для диалогита. Из данных Бизетта и Тзай следует, что нескомпенсированный момент направлен перпендикулярно к тригональной оси, что подтверждает правильность нашего первого предположения.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность проф. П. Г. Стрелкову за постоянный интерес к работе.

Всесоюзный институт
физико-технических и радиотехнических
измерений

Поступила в редакцию
4 июля 1956 г.

Литература

- [1] H. Bizette. J. Phys. Rad., **12**, 161, 1951.— [2] Biltz. Zsch. Anorg. Chem., **220**, 312, 1934.— [3] А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс. ЖЭТФ, **29**, 790, 1955.— [4] С. В. Вонсовский. Современное учение о магнетизме, М., 1952.— [5] В. H. Schultz, Physica, **7**, 413, 1940.— [6] L. Neel, R. Pauthenet. C. R., **234**, 2172, 1952.— [7] R. A. Erickson. Phys. Rev., **90**, 779, 1953.— [8] Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, М.—Л., 1950, стр. 757.— [9] H. Bizette, B. Tsai, C. R., **241**, 369, 1955.