

Мессбауэровское исследование феррита меди при разбавлении ионами Ga^{3+} и Al^{3+}

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.А. Опаленко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: lantoshina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 17 июня 2008 г.)

В окончательной редакции 25 сентября 2008 г.)

При температуре 295 К исследованы мессбауэровские спектры системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5). Проведено сравнение полученных результатов с данными мессбауэровских исследований для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$. Установлено, что для ферритов обеих систем, имеющих ферримагнитное упорядочение, значения сверхтонкого магнитного поля H_B (для октаэдрических узлов) и H_A (для тетраэдрических узлов) уменьшаются линейно в зависимости от общего количества немагнитных ионов в октаэдрических и тетраэдрических узлах обеих систем.

PACS: 75.10.-b, 76.80.+y, 76.50.-g

1. Введение

Фрустрированной магнитной структурой называется характерная структура, которая возникает, в частности, при замещении определенной части магнитных ионов немагнитными. В результате в магнитной системе рвутся обменные связи и возникают неоднородные состояния, при этом реализуется возможность для формирования кластеров — взаимодействующих областей с дальним или ближним магнитным порядком. Спиновое стекло представляет собой кластеры, образованные ближним магнитным порядком, тогда как фрустрированная магнитная структура — это структура с порванными магнитными связями, вследствие чего могут образовываться кластеры, обусловленные дальним магнитным порядком.

Таким образом, разбавленные ферриты-шпинели в зависимости от концентрации в них немагнитных ионов в А- и В-узлах могут находиться в ферримагнитном, антиферромагнитном, парамагнитном состояниях или в состоянии спинового стекла [1]. Особенно интересным является тот факт, что только при одновременном немагнитном разбавлении двух подрешеток может образоваться фрустрированная магнитная структура.

В работе [2] была рассчитана критическая концентрация магнитных ионов в обеих подрешетках шпинелей, так называемый порог перколяции, при котором разрушается дальний магнитный порядок. Для шпинелей с одним сортом магнитных ионов порог перколяции составляет примерно 33% от содержания магнитных ионов в каждой подрешетке шпинельной структуры. Следовательно, при небольшом замещении магнитных ионов немагнитными у ферритов-шпинелей наблюдается обычное ферримагнитное упорядочение.

Нами были исследованы магнитные свойства разбавленных ферритов меди двух систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.7) — система I [3] и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5) —

система II [4]. Было установлено, что составы с $x \geq 0.5$ системы I и $x \geq 0.3$ системы II имеют фрустрированную магнитную структуру. Для этих ферритов наблюдалось anomальное поведение температурных зависимостей спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ и коэрцитивной силы $H_c(T)$. Оказалось, что для данных составов уменьшение величины σ_s происходит при более низкой температуре (T_{tr}), чем убывание величины $H_c(T_C)$. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости $\sigma_s(T)$ и $H_c(T)$ для состава $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$. Видно, что в интервале температур от 80 К до T_{tr} зависимость $\sigma_s(T)$ почти линейно уменьшается с ростом температуры. Температура перехода T_{tr} определялась как из экстра-

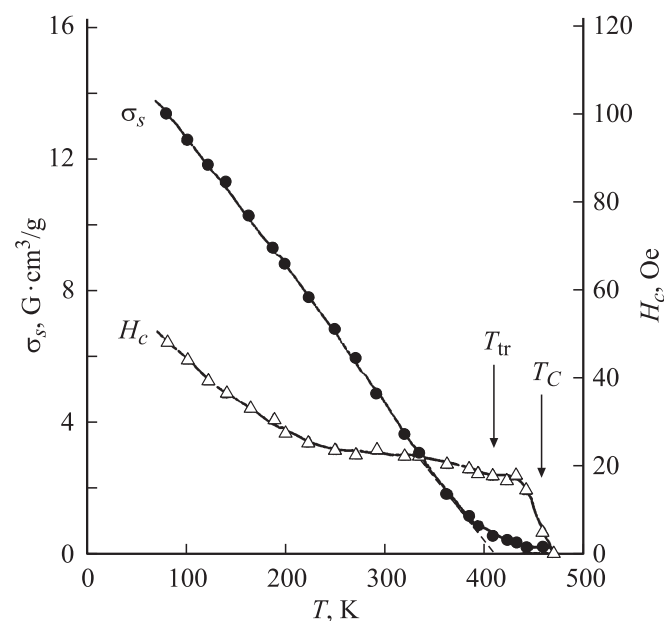


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ и коэрцитивной силы $H_c(T)$ для феррита $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$.

Температуры Кюри T_C и температуры перехода T_{tr} исследованных составов

Образец	T_{tr}, K^*	T_C, K^*	$\gamma + \Delta\gamma^{**}$	Сумма немагнитных ионов (y)
$CuFe_2O_4$	—	720	—	0
$CuGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$				
$CuGa_{0.1}Al_{0.1}Fe_{1.8}O_4$	—	680	—	0.2
$CuGa_{0.2}Al_{0.2}Fe_{1.6}O_4$	—	640	—	0.4
$CuGa_{0.3}Al_{0.3}Fe_{1.4}O_4$	—	595	—	0.6
$CuGa_{0.4}Al_{0.4}Fe_{1.2}O_4$	540	555	0.97 ± 0.04	0.8
$CuGa_{0.5}Al_{0.5}FeO_4$	445	485	0.92 ± 0.04	1.0
$CuGa_{0.6}Al_{0.6}Fe_{0.8}O_4$	340	390	0.87 ± 0.05	1.2
	337***	400***		
$CuGa_{0.7}Al_{0.7}Fe_{0.6}O_4$	215	270	0.80 ± 0.07	1.4
	216***	267***		
$CuGa_xAl_{2x}Fe_{2-3x}O_4$				
$CuGa_{0.1}Al_{0.2}Fe_{1.7}O_4$	—	680	—	0.3
$CuGa_{0.2}Al_{0.4}Fe_{1.4}O_4$	—	635	—	0.6
$CuGa_{0.3}Al_{0.6}Fe_{1.1}O_4$	520	570	0.91 ± 0.04	0.9
$CuGa_{0.4}Al_{0.8}Fe_{0.8}O_4$	410	460	0.89 ± 0.04	1.2
	413***	460***		
$CuGa_{0.5}Al_{1.0}Fe_{0.5}O_4$	220	275	0.80 ± 0.07	1.5

* Абсолютная ошибка в определении T_{tr} и T_C составляла $\Delta T = \pm 10$ К.

** $\gamma = T_{tr}/T_C$.

*** Температуры T_{tr} и T_C определены из изменения энергии активации.

поляции зависимости $\sigma_s(T)$ к $\sigma_s = 0$, так и методом термодинамических коэффициентов.

В таблице для всех исследованных составов приведены температуры Кюри T_C , температуры перехода T_{tr} и отношение температуры перехода T_{tr} к температуре Кюри T_C для ферритов с фрустрированной магнитной структурой $\gamma = T_{tr}/T_C$. Кроме того, для каждого состава указано суммарное количество немагнитных ионов Ga^{3+} и Al^{3+} (y). Курсивом выделены составы, имеющие по данным магнитных измерений фрустрированную магнитную структуру.

Представляло интерес провести мессбауэровские исследования образцов системы II и сравнить их с данными для исследованной ранее системы I [5]. Также интересно было выяснить, как зависят микроскопические свойства ферритов от количества немагнитных ионов в составе образцов обеих систем.

2. Эксперимент

Исследовались поликристаллические образцы системы $CuGa_xAl_{2x}Fe_{2-3x}O_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5). Условия приготовления ферритов описаны в работе [4].

Измерение мессбауэровских спектров было проведено при комнатной температуре. Источником γ -излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице радия, поглотители изготавливались из поликристалла поверхностной плотности $10-20$ mg/cm².

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости относительной спонтанной намагниченности $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$ для образцов системы $CuGa_xAl_{2x}Fe_{2-3x}O_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5). Стрелками показаны концентрации немагнитных ионов x , причем для составов с $x = 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 вертикальные стрелки показывают относительные температуры, при которых регистрировались мессбауэровские спектры ($T = 295$ К). Видно, что с увеличением степени фрустрации зависимость спонтанной намагниченности $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$ изменяется от кривой Q -типа (по Неелю) к линейной зависимости величины $\sigma_s(T)$ в большом температурном интервале. Следует отметить, что температура 295 К, при которой измерялись мессбауэровские спектры, для состава с $x = 0.4$ попадает на линейный участок зависимости $\sigma_s(T)$.

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры ферритов системы II ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5), полученные при температуре $T = 295$ К. Спектры для составов с $x = 0.1, 0.2, 0.3$ можно представить в виде суперпозиции для секстетов, соответствующих ионам Fe^{3+} в А- и В-узлах. Влияние случайного распределения ионов Ga^{3+} и Al^{3+} вокруг ионов Fe^{3+} проявляется в расширении зеемановских компонент спектра для этих составов.

Спектр для состава с $x = 0.4$, по-видимому, свидетельствует о появлении фрустрированной магнитной структуры. Мессбауэровский спектр состоит из квадрупольного дублета с расщеплением $\Delta E = 0.46 \pm 0.01$ mm/s

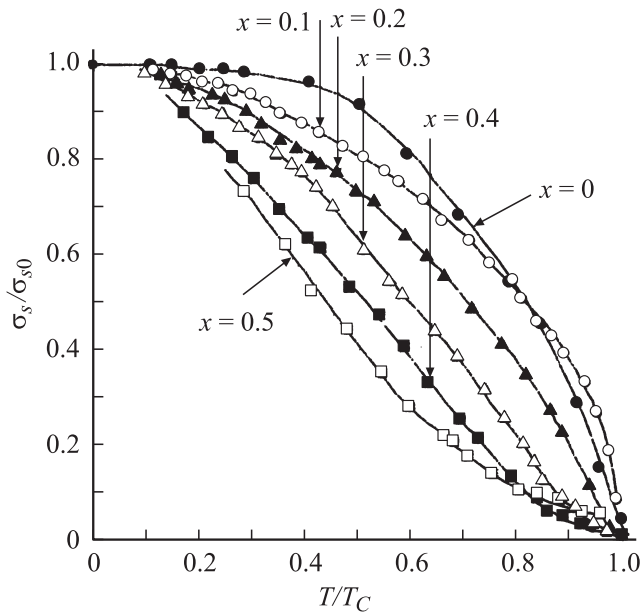


Рис. 2. Температурная зависимость относительной спонтанной намагниченности для образцов системы $CuGa_xAl_{2-x}Fe_{2-3x}O_4$. Вертикальными стрелками показаны относительные температуры, при которых исследовались мессбауэровские спектры.

и небольшого „размытого“ фона у основания дублета, характерного для магнитного упорядочения. Можно предположить, что у состава с $x = 0.4$ при $T = 295$ К магнитная структура представляет собой в основном достаточно крупные кластеры, образованные ближним магнитным порядком. Согласно таблице, температура возникновения дальнего магнитного порядка у этого феррита $T_{tr} = 410 \pm 10$ К, тогда как сверхтонкая структура при комнатной температуре не разрешена. Следует заметить, что температура 295 К принадлежит линейному участку зависимости $\sigma_s(T)$ (рис. 1). Вид этого спектра подтверждает сделанное ранее предположение о том, что при $T = T_{tr}$ не происходит образования доменной структуры, а при $T < T_{tr}$ имеет место фрустрированная магнитная структура, по-видимому состоящая из кластеров, внутри которых существует дальний магнитный порядок.

Ранее на основании результатов анализа магнитных свойств феррита с замещением $x = 0.5$ было сделано предположение, что дальний магнитный порядок в этом соединении возникает при температуре $T \approx 220$ К [4]. Температура Кюри этого образца составляет 275 К. Спектр для состава с $x = 0.5$ при $T = 295$ К представляет собой дублет, что свидетельствует об отсутствии дальнего магнитного порядка.

Полученная нами последовательность мессбауэровских спектров в зависимости от концентрации примеси является характерной для ферритов-шпинелей. Например, аналогичные мессбауэровские спектры при $T = 300$ К были получены авторами ра-

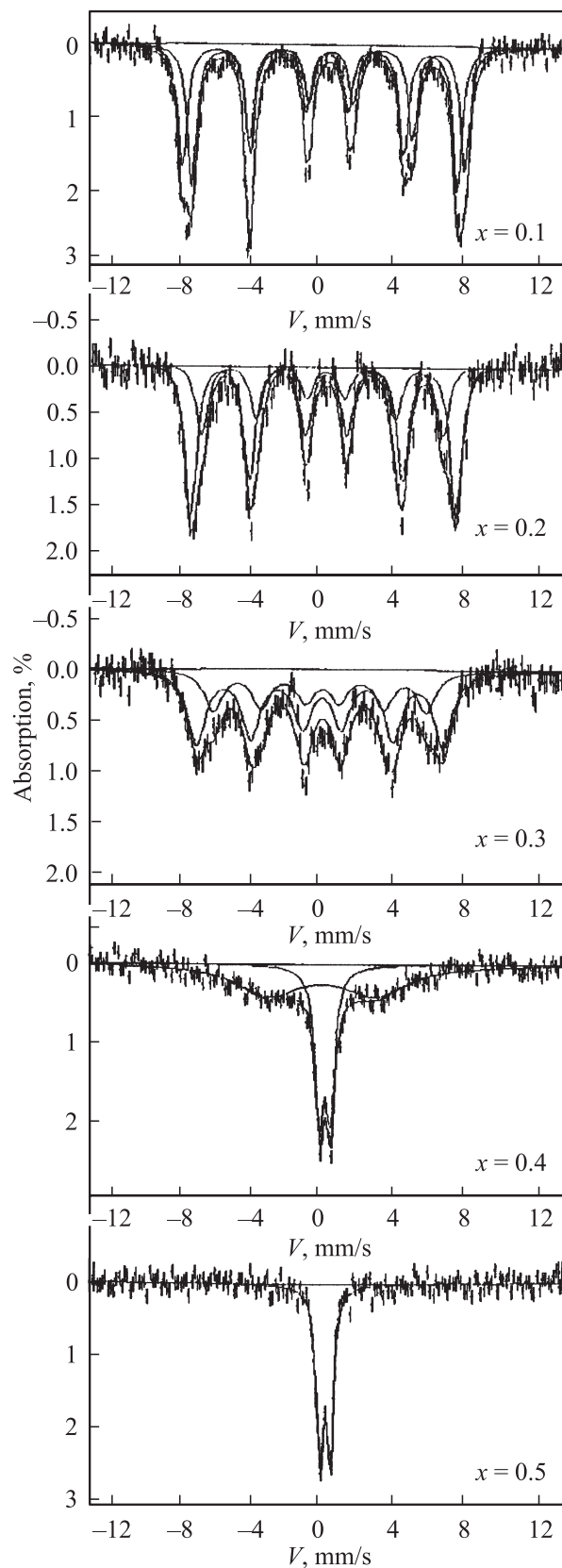


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ферритов системы $CuGa_xAl_{2-x}Fe_{2-3x}O_4$ при $T = 295$ К.

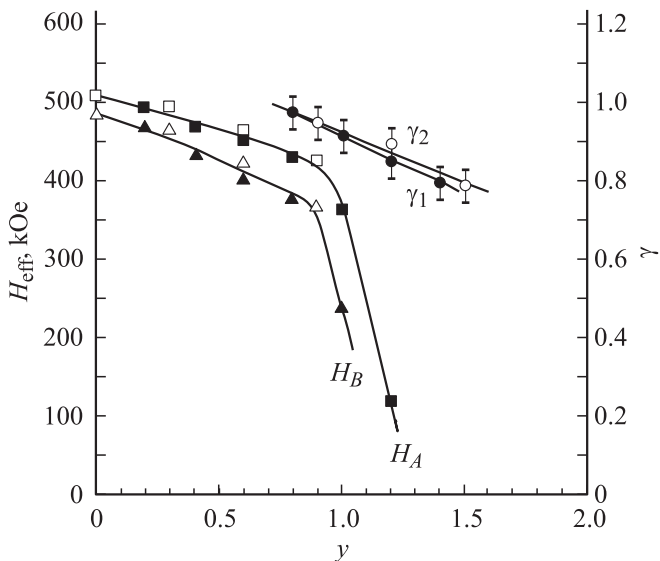


Рис. 4. Зависимости магнитного поля на ядре ^{57}Fe для исследуемых ферритов от общего количества y немагнитных ионов Ga^{3+} и Al^{3+} , измеренные при $T = 295\text{ K}$. Темными символами обозначены значения эффективного поля для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, а светлыми — для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$. Треугольниками обозначены значения эффективного поля H_B для октаэдрических позиций, квадратами — значения H_A для тетраэдрических позиций. Показаны также зависимости отношения температуры перехода T_H и температуры Кюри T_C $\gamma_1(y)$ и $\gamma_2(y)$ для систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ соответственно.

боты [6] для разбавленных ферритов-хромитов никеля $\text{NiAl}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$.

Результаты мессбауэровских исследований, проведенных нами для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$, подтверждают сделанное ранее на основе макроскопических измерений предположение о том, что магнитная структура составов с $x \geq 0.3$ является фрустрированной.

На рис. 4 приведены значения сверхтонкого магнитного поля H_{eff} на ядрах ^{57}Fe от общего количества (y) немагнитных ионов Ga^{3+} и Al^{3+} в образцах обеих систем, измеренные при комнатной температуре. Для медного феррита CuFe_2O_4 значения H_A и H_B взяты из работы [7]. Данные для ферритов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0.1-0.7$) взяты из работы [5]. На данном рисунке темными символами показаны значения эффективного поля для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, а светлыми — для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$. Для обеих систем треугольниками показаны значения эффективного поля H_B для октаэдрических позиций, квадратами — значения H_A для тетраэдрических позиций. Видно, что значения H_B и H_A линейно уменьшаются с увеличением общего количества немагнитных ионов y до значения $y = 0.9$. Линейное уменьшение сверхтонких полей с увеличением y свидетельствует об уменьшении степени ферромагнитного упорядочения в ферритах исследуемых систем. Следует отметить, что как значения H_B , так

и значения H_A уменьшаются по одному линейному закону вне зависимости от того, какие немагнитные ионы (Ga^{3+} или Al^{3+}) входят в состав образцов обеих систем. Также значения H_A и H_B уменьшаются линейно вне зависимости от того, в каких узлах (тетраэдрических или октаэдрических) расположены ионы Ga^{3+} и Al^{3+} . Таким образом, установлено, что величины H_B и H_A зависят от степени общего разбавления исследованных ферритов.

На рис. 4 приведена зависимость $\gamma(y)$. Видно, что значения γ_1 для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ и γ_2 для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ в пределах ошибки измерения одинаковы по величине и линейно уменьшаются с увеличением числа немагнитных ионов y . Причем это уменьшение не зависит от конкретного содержания ионов Ga^{3+} и Al^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических узлах.

4. Выводы

1) Впервые исследованы мессбауэровские спектры разбавленных ферритов $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5) при комнатной температуре.

2) Проведено сравнение полученных результатов с измерениями сверхтонкого поля для образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$. Установлено, что для ферритов обеих систем, имеющих ферромагнитное упорядочение, величина сверхтонкого поля убывает линейно и зависит только от общего количества немагнитных ионов в составе образцов.

3) Обнаружено, что для ферритов обеих систем, имеющих фрустрированную магнитную структуру, отношение температур двух фазовых магнитных переходов в зависимости от общего количества немагнитных ионов практически равно по величине и не зависит от их расположения в составе ферритов.

Список литературы

- [1] C.P. Poole, H.A. Farach. *Z. Phys. B* **47**, 55 (1982).
- [2] J. Hubsch, G. Gavoille, J. Bolfà. *Appl. Phys.* **49**, 3, 1363 (1978).
- [3] Л.Г. Антошина, Е.Н. Кукуджанова. *ФТТ* **40**, 8, 1505 (1998).
- [4] L.G. Antoshina. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 127 (2001).
- [5] А.А. Опаленко, Л.Г. Антошина, А.И. Кокорев, А.И. Фиров. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия* **5**, 76 (2002).
- [6] U.V. Chhaya, B.S. Trivedi, R.G. Kulkarni. *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 1177 (1999).
- [7] J. Janicki, J. Pietrzak, A. Porebski, J. Suwalski. *Phys. Status Solidi A* **72**, 95 (1982).