

# Мессбауэровское исследование феррита меди при разбавлении ионами $\text{Ga}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+}$

© 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  $\sigma_s$  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-

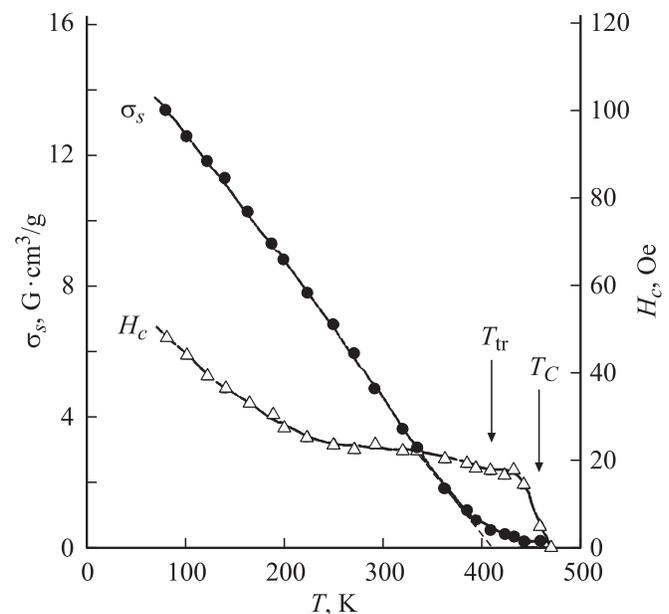


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности  $\sigma_s(T)$  и коэрцитивной силы  $H_c(T)$  для феррита  $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ .

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	$0.97 \pm 0.04$	0.8
$CuGa_{0.5}Al_{0.5}FeO_4$	445	485	$0.92 \pm 0.04$	1.0
$CuGa_{0.6}Al_{0.6}Fe_{0.8}O_4$	340	390	$0.87 \pm 0.05$	1.2
	337***	400***		
$CuGa_{0.7}Al_{0.7}Fe_{0.6}O_4$	215	270	$0.80 \pm 0.07$	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	$0.91 \pm 0.04$	0.9
$CuGa_{0.4}Al_{0.8}Fe_{0.8}O_4$	410	460	$0.89 \pm 0.04$	1.2
	413***	460***		
$CuGa_{0.5}Al_{1.0}Fe_{0.5}O_4$	220	275	$0.80 \pm 0.07$	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].

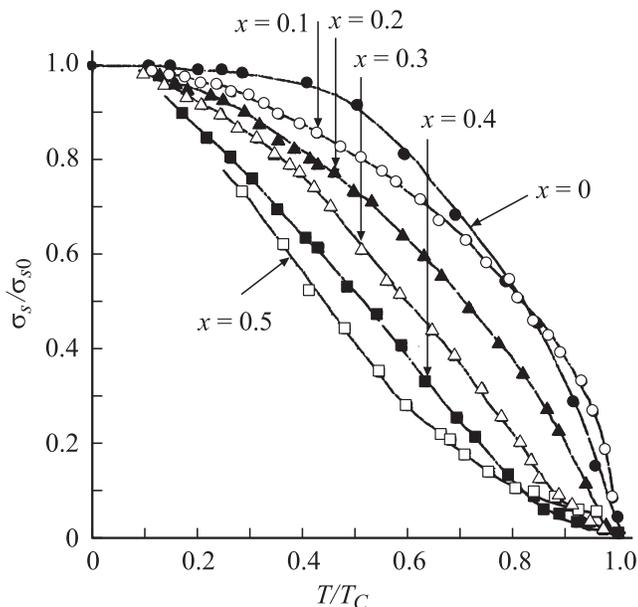
Измерение мессбауэровских спектров было проведено при комнатной температуре. Источником  $\gamma$ -излучения служил изотоп  $^{57}Co$  в матрице радия, поглотители изготавливались из поликристалла поверхностной плотности  $10-20$  mg/cm<sup>2</sup>.

## 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

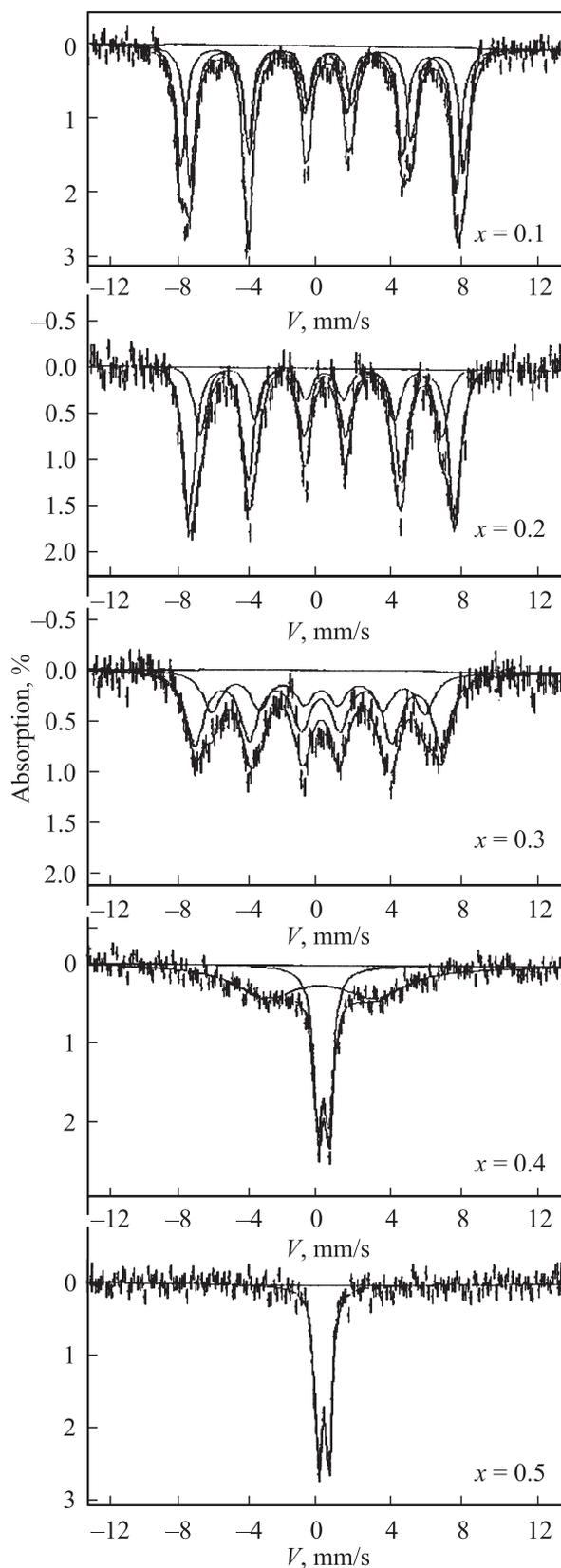


**Рис. 2.** Температурная зависимость относительной спонтанной намагниченности для образцов системы  $CuGa_xAl_{2-x}Fe_{2-3x}O_4$ . Вертикальными стрелками показаны относительные температуры, при которых исследовались мессбауэровские спектры.

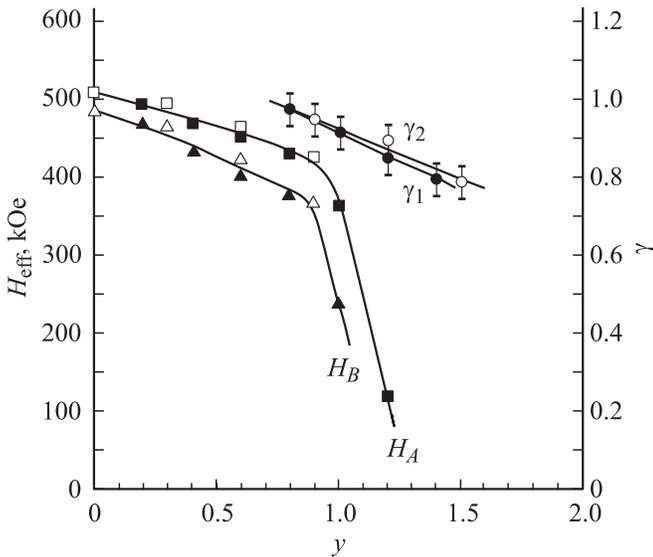
и небольшого „размытого“ фона у основания дублета, характерного для магнитного упорядочения. Можно предположить, что у состава с  $x = 0.4$  при  $T = 295$  К магнитная структура представляет собой в основном достаточно крупные кластеры, образованные ближним магнитным порядком. Согласно таблице, температура 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  $^{57}\text{Fe}$  для исследуемых ферритов от общего количества  $y$  немагнитных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , 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  $H_{\text{eff}}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от общего количества ( $y$ ) немагнитных ионов  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в образцах обеих систем, измеренные при комнатной температуре. Для медного феррита  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  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 ( $\text{Ga}^{3+}$  или  $\text{Al}^{3+}$ ) 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  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . 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  $\gamma_1$  для системы  $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  и  $\gamma_2$  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  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  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).