

Влияние магнитного упорядочения на структурные свойства разбавленных ферритов меди

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.И. Кокорев, А.А. Опаленко, А.И. Фиров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: lantoshina@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2006 г.)

Исследованы рентгеноструктурные свойства образцов систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0-0.7$) и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0-0.5$). Установлено влияние магнитного упорядочения разбавленных медных ферритов на их структурные свойства. Сделан вывод о том, что фрустрация магнитных связей приводит к подавлению кооперативного ян-теллеровского эффекта в разбавленных ферритах меди с фрустрированной магнитной структурой.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки РФ, проект 1351.

PACS: 75.50.Gg, 61.10.Nz

1. Введение

В последнее время установлено, что в ферритах-шпинелях с фрустрированной магнитной структурой имеет место аномальное поведение многих магнитных свойств: намагниченности, магнитострикции, магнитосопротивления, электросопротивления и др. Представляло интерес выяснить, как фрустрация магнитных связей влияет на структурные свойства таких ферритов.

В качестве объектов исследования были выбраны две системы разбавленных ферритов меди $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.7) — система I и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5) — система II.

При исследовании магнитных свойств разбавленных ферритов меди было установлено, что для замещений $x \geq 0.4$ системы I и $x \geq 0.3$ системы II в них имеет место фрустрированная магнитная структура. Было установлено, что для упомянутых выше составов при $T < T_C$ (T_C — температура Кюри) происходит еще один фазовый магнитный переход T_{tr} . При охлаждении образца ниже температуры T_C феррит переходит из парамагнитного состояния в спин-стекольное состояние, а при дальнейшем понижении температуры при T_{tr} происходит переход из спин-стекольного состояния во фрустрированную магнитную структуру. Спин-стекольное состояние представляет собой кластеры, образованные ближним магнитным порядком. Фрустрированная структура — это неупорядоченная структура с порванными магнитными связями, в которой при большом разбавлении формируются кластеры, образованные дальним магнитным порядком.

Особенностью ян-теллеровских систем является тесная взаимосвязь структурных и магнитных свойств. При этом можно выделить три типа взаимодействия между ян-теллеровскими ионами: электрон-колебательное, квадрупольное и обменное. Электрон-колебательное взаимодействие связано с деформацией окружения данного иона: в кристалле деформации, вызванные разны-

ми катионами, взаимодействуют между собой. Другим видом взаимодействия, которое также может привести к орбитальному упорядочению, является прямое квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Третий вид взаимодействия — это обменный механизм упорядочения орбиталей, который в некоторых случаях способен сам по себе дать правильную орбитальную структуру. Реально, конечно, все три механизма действуют совместно, и выяснить, какой из них доминирует в том или ином конкретном случае, довольно трудно [1].

Известно, что ян-теллеровский ион Cu_B^{2+} в октаэдрическом окружении вызывает деформацию растяжения вдоль оси c (стабилизируется дырочная орбиталь $d_{x^2-y^2}$). В случае большого количества ионов Cu_B^{2+} в составе кристалла возникает кооперативный эффект Яна–Теллера с соотношением тетрагональных осей $c/a > 1$. Вследствие кооперативного ян-теллеровского эффекта ионов Cu_B^{2+} феррит меди CuFe_2O_4 имеет тетрагонально-искаженную структуру шпинели с соотношением осей $c/a > 1$.

Обе исследуемые в настоящей работе системы были приготовлены путем разбавления медного феррита CuFe_2O_4 немагнитными ионами Ga^{3+} и Al^{3+} . Известно, что ионы Ga^{3+} имеют тенденцию занимать тетраэдрические узлы, а ионы Al^{3+} — октаэдрические узлы шпинельной структуры [2,3]. Таким образом, в выбранных нами составах происходит одновременное замещение магнитных ионов немагнитными в A - и B -подрешетках. Учитывая энергию предпочтения ионов Ga^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} к октаэдрическому и тетраэдрическому узлам, можно предположить, что в исследуемых системах имеют место следующие катионные распределения: $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{CuAl}_x\text{Fe}_{1-x}]\text{O}_4$ и $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{CuAl}_{2x}\text{Fe}_{1-2x}]\text{O}_4$ соответственно.

Предполагается, что в случае кооперативного эффекта Яна–Теллера, зная только химический состав кристалла, т.е. вид входящих в него ионов, можно однозначно предсказать наличие в кристалле структурного перехода с понижением симметрии [1].

Поскольку в составах исследуемых ферритов количество ионов Cu_B^{2+} остается постоянным, можно предположить, что все приготовленные составы должны иметь тетрагонально-искаженную структуру шпинели с соотношением осей $c/a > 1$.

2. Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы являются однофазными шпинелями. Измерения параметров решетки c и a проводились при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-1 с использованием излучения $\text{Fe } K_\alpha$. Для расчета параметров решетки использовались рефлексы типа $\langle 553 \rangle$. Абсолютная ошибка определения параметров решетки не превышала $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

Измерение мессбауровских спектров было проведено при комнатной температуре. Источником γ -излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице родия. Толщина образцов, измеряемая в геометрии прохождения γ -квантов, составляет несколько μm , что соответствует поверхностной плотности $10\text{--}20 \text{ mg/cm}^2$.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости параметров решетки c и a от концентрации немагнитных ионов x для исследуемых систем. Видно, что для составов с небольшим замещением, в которых имеет место ферри-магнитное упорядочение, наблюдается тетрагональное искажение решетки шпинели за счет ян-теллеровского эффекта ионов Cu_B^{2+} в B -узлах. Тогда как для ферритов с концентрацией $x \geq 0.4$ для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ и $x \geq 0.2$ для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ структура становится кубической. Ранее нами было установлено, что составы системы I с замещением $x > 0.4$ и системы II с $x > 0.2$ имеют фрустрированную магнитную структуру.

Мессбауэровский спектр образца системы II с замещением $x = 0.4$, измеренный при комнатной темпе-

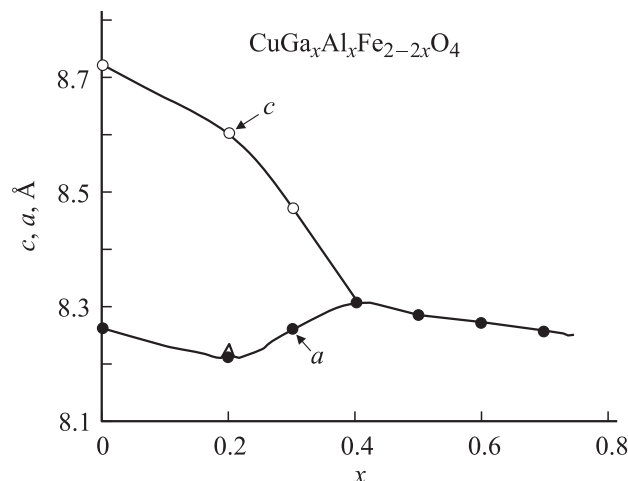


Рис. 1. Зависимости параметров решетки $a(x)$ и $c(x)$ для образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, измеренные при $T = 295 \text{ K}$.

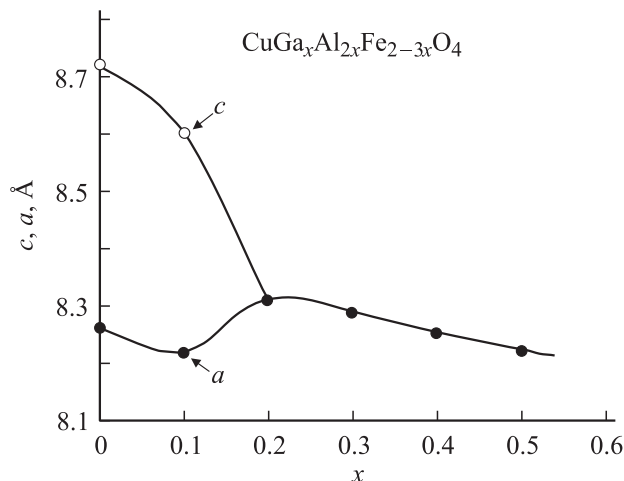


Рис. 2. Зависимости параметров решетки $a(x)$ и $c(x)$ для образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$, измеренные при $T = 295 \text{ K}$.

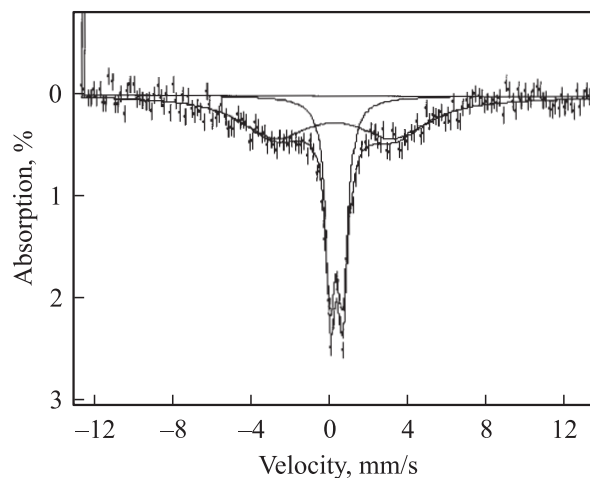


Рис. 3. Мессбауэровский спектр феррита системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с $x = 0.4$, измеренный при $T = 295 \text{ K}$.

ратуре (температура Кюри $T_C = 460 \text{ K}$), представляет собой дублет на фоне неразрешенного секстета (рис. 3). Вид этого спектра подтверждает наши выводы о том, что данный состав имеет фрустрированную магнитную структуру, причем ближний магнитный порядок играет значительную роль.

Результаты мессбауэровских исследований [4], проведенных нами для системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, подтвердили сделанное на основе макроскопических измерений предположение, что магнитная структура ферритов этой системы с замещением $x \geq 0.5$ является фрустрированной.

Влияние обменного взаимодействия на кристаллическую структуру разбавленных медных ферритов было установлено ранее [5,6]. В этих работах при комнатной температуре исследовалось поведение параметров решетки c , b и a в зависимости от содержания

немагнитных ионов Al^{3+} в октаэдрических узлах образцов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$. Было установлено, что разбавленные ферриты с замещением $0.04 \leq x \leq 0.45$ имеют орторомбическую структуру шпинели, тогда как составы с $x = 0.01, 0.02$ и 0.5 — тетрагонально-искаженную структуру с соотношением тетрагональных осей $c/a > 1$. Одной из причин появления орторомбических искажений в системе $\text{CuFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ могло быть влияние обменных взаимодействий на упорядочение орбиталей [1]. Учитывая энергию предпочтения входящих в состав ферритов ионов, можно предположить, что катионное распределение исследованной системы было $\text{Fe}[\text{CuFe}_{1-x}\text{Al}_x]\text{O}_4$. В работе [7] было установлено, что намагниченность исследуемых образцов уменьшается с ростом x . Следовательно, немагнитные ионы Al^{3+} занимают B -узлы решетки шпинели, таким образом, изменяя как косвенное межподрешеточное AB -взаимодействие, так и косвенное внутривидовое взаимодействие в B -подрешетке между ян-теллеровскими ионами Cu_B^{2+} и ионами Fe^{3+} . Возможно, что изменение косвенных обменных взаимодействий оказывает влияние на взаимодействие между локальными искажениями октаэдрических комплексов, создавая кооперативное орторомбическое искажение структуры шпинели. Из поведения магнитных свойств образцов системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ [7] можно сделать вывод, что все исследованные ферриты данной системы в интервале температур от азотной до температуры Кюри имеют ферримагнитное упорядочение.

Возможность получения спиновых стекол путем добавления немагнитных включений в ферримагнетик со структурой шпинели рассмотрена в работе Виллайна [8]. Согласно диаграммам, предложенным в этой работе как для тетрагонально-искаженных, так и для кубических ферримагнетиков, в случае концентрации магнитных ионов выше определенного предельного значения в B -подрешетке и полном заполнении A -подрешетки магнитными ионами должно иметь место ферримагнитное упорядочение. Особенно интересным является тот факт, что только при одновременном немагнитном разбавлении двух подрешеток может образоваться фрустрированная магнитная структура („semi spin glass“ или структура типа спиновое стекло).

Фазовая диаграмма магнитного упорядочения, предложенная в работе [8] для ферритов со структурой шпинели, разбавленных немагнитными ионами, была усовершенствована в работе [9]. Авторы этой статьи в отличие от [8] при составлении диаграммы учитывали не только отрицательные AB - и BB -обменные взаимодействия, но и внутривидовый A -обмен между ближайшими катионами. Авторы [9] установили, что ферриты с небольшим содержанием немагнитных ионов в A - и B -подрешетках одновременно должны обладать ферримагнитным упорядочением.

В работе [10] была рассчитана критическая концентрация магнитных ионов в обеих подрешетках разбавленных шпинелей, так называемый порог перколяции,

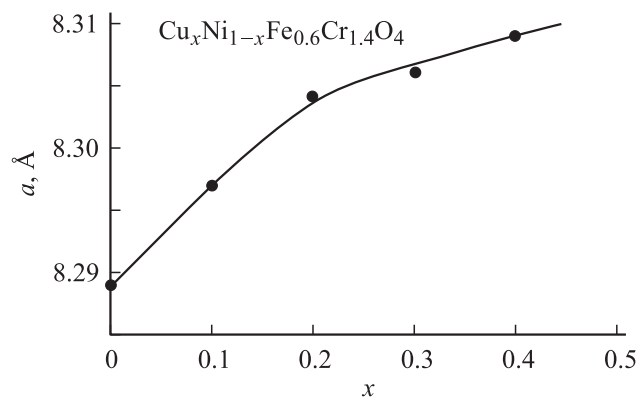


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$ для образцов системы $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}[\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}]\text{O}_4$, измеренная при $T = 295$ К.

при которой разрушается дальний магнитный порядок. Для шпинелей с одним сортом магнитных ионов порог перколяции составляет примерно 33% содержания магнитных ионов в каждой подрешетке шпинельной структуры. Следовательно, при небольшом замещении магнитных ионов немагнитными магнитная структура ферритов-шпинелей является ферримагнитной.

Таким образом, согласно результатам работ [7–10] можно утверждать, что ферриты системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x = 0–0.5$), в которых содержание ионов Fe^{3+} выше порога перколяции и разбавление происходит только в октаэдрической подрешетке, имеют ферримагнитное упорядочение. При этом для всех составов с замещением $x \leq 0.5$ кристаллическая структура имеет либо орторомбическое, либо тетрагональное искажение решетки шпинели.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что в разбавленных ферритах меди с фрустрированной магнитной структурой, фрустрация магнитных связей приводит к подавлению кооперативного эффекта Яна-Теллера.

Влияние магнитного упорядочения на структурные свойства ферритов-шпинелей было также обнаружено при измерении параметров решетки образцов системы $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). На рис. 4 приведена концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$, измеренная при комнатной температуре. Видно, что по мере постепенного замещения ионов Ni^{2+} ионами Cu^{2+} в тетраэдрической подрешетке образцов системы $\text{Cu}_x\text{Ni}_{0.4-x}\text{Fe}_{0.6}[\text{Ni}_{0.6}\text{Cr}_{1.4}]\text{O}_4$ на зависимости $a(x)$ появляется изгиб, т. е. изменяется скорость возрастания величины a по мере увеличения x . По-видимому, это также связано с изменением характера магнитного упорядочения для составов с $x \geq 0.3$, поскольку ранее нами было установлено, что составы с $x = 0.3$ и 0.4 имеют фрустрированную магнитную структуру. Результаты проведенных мессбауэровских исследований подтвердили наличие фрустрации магнитных связей у составов с $x = 0.3$ и 0.4 [11].

3. Заключение

Можно сделать вывод о том, что у ферритов меди с обычным ферримагнитным упорядочением, для которых обменное взаимодействие пронизывает весь объем образца, доминирующим является электрон-колебательное взаимодействие, которое стабилизирует кооперативный эффект Яна–Теллера с понижением симметрии и наличием структурного перехода. Для разбавленных ферритов меди с фрустрированной магнитной структурой, у которых отсутствует обменное взаимодействие по всему объему образца, кооперативное искажение за счет эффекта Яна–Теллера подавляется и структура становится кубической.

Список литературы

- [1] К.И. Кугель, Д.И. Хомский. УФН **136**, 621 (1982).
- [2] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. М. (1962). 504 с.
- [3] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов. Том 1. Мир, М. (1976). С. 353.
- [4] А.А. Опаленко, Л.Г. Антошина, А.И. Кокорев, А.И. Фиров. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **5**, 76 (2002).
- [5] К.П. Белов, Л.Г. Антошина, А.С. Маркосян. ФТТ **25**, 2791 (1983).
- [6] Л.Г. Антошина, К.П. Белов, А.С. Маркосян, Т.В. Митинская. ФТТ **27**, 2754 (1985).
- [7] Л.Г. Антошина, Т.В. Митинская. ФТТ **28**, 1893 (1986).
- [8] J. Villain. Z. Physik. B **33**, 31 (1979).
- [9] С.Р. Poole, Н.А. Farach. Z. Phys. B **47**, 55 (1982).
- [10] J. Hubsch, G. Gavaille, J. Bolfà. Appl. Phys. **49**, 1363 (1978).
- [11] Л.Г. Антошина, А.А. Опаленко, А.И. Кокорев, А.И. Фиров. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **2**, 70 (2003).