

Восприимчивость парапроцесса ферритов-шпинелей с фрустрированной магнитной структурой

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.И. Кокорев, А.С. Козьмин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 ноября 2004 г.)

Исследовано поведение восприимчивости парапроцесса в зависимости от температуры $\chi_{\text{para}}(T)$ у образцов систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$), $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) и $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}\text{NiCrO}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). Установлено, что возникновение дальнего магнитного порядка при температуре перехода T_{tr} из состояния кластерного спинового стекла во фрустрированную магнитную структуру сопровождается максимумом восприимчивости парапроцесса χ_{para} .

1. Введение

Ранее было установлено, что ферриты-шпинели с фрустрированной магнитной структурой имеют аномальное поведение спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$ и производной спонтанной намагниченности по температуре $(d\sigma_s/dT)(T)$ [1–3]. Оказалось, что резкое уменьшение величины σ_s происходит при более низких температурах T_{tr} , чем падение $H_c - T_C$; при повышении температуры величина $(d\sigma_s/dT)$ увеличивается, в некотором температурном интервале остается постоянной, затем снова уменьшается, не имея максимума при температуре Кюри. Было обнаружено, что ферриты с фрустрированной магнитной структурой имеют два фазовых магнитных перехода: с понижением температуры происходит переход из парамагнитного состояния в состояние, представляющее собой спонтанно намагниченные области ограниченных размеров (кластеры, образованные ближним магнитным порядком), а при более низкой температуре — переход из этой фазы во фрустрированную магнитную структуру [1–3]. Фрустрированная магнитная структура представляет собой либо структуру с порванными магнитными связями, либо кластеры, образованные дальним магнитным порядком. Наше предположение о наличии двух фазовых магнитных переходов подтверждается выводами теоретических работ [4,5] о том, что, если в магнитном соединении имеется переход парамагнетизм—спиновое стекло, при дальнейшем понижении температуры может возникать второй фазовый магнитный переход типа спиновое стекло—смешанная магнитная фаза (ферримагнетизм + спиновое стекло).

Методом термодинамических коэффициентов [6] установлено, что дальний магнитный порядок у образцов с фрустрированной магнитной структурой возникает при температуре перехода T_{tr} . Температура T_{tr} определялась из экстраполяции линейной части зависимости $\sigma_s(T)$ к $\sigma_s = 0$.

Поскольку у ферритов с нефрустрированной магнитной структурой при температуре Кюри должен наблюдаться максимум восприимчивости парапроцесса χ_{para} , представляло интерес исследовать поведение зависимо-

сти $\chi_{\text{para}}(T)$ у ферритов с фрустрированной магнитной структурой при температурах перехода T_{tr} и T_C .

В качестве объектов исследования были выбраны образцы систем: разбавленных ферритов $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), а также разбавленных ферритов-хромитов $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}\text{NiCrO}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$). Мессбауэровским методом было установлено, что составы систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с замещением $x \geq 0.5$ [7] и $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{NiCr}]\text{O}_4$ с $x \geq 0.5$ [8] имеют фрустрированную магнитную структуру.

2. Эксперимент

Исследуемые образцы приготовлены по керамической технологии с отжигом на воздухе и последующим медленным охлаждением. Первый отжиг ферритов систем $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ и $\text{CuGa}_x\text{Al}_{2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ проводился при температуре 750°C в течение 20 h, второй — при температуре 900°C также в течение 20 h. Первый отжиг ферритов-хромитов $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}\text{NiCrO}_4$ проводился при температуре 1000°C в течение 4 h, второй — при температуре 1350°C также в течение 4 h. Проведенные рентгеновские исследования показали, что образцы являются однофазными шпинелями. Намагниченность измерялась баллистическим методом в полях до 10 кОе в интервале температур 80–600 К. Остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_c были определены из измерения параметров петли гистерезиса.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены результаты исследований для разбавленного феррита $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ и разбавленного феррита-хромита $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ соответственно. Видно, что у данных образцов, обладающих фрустрированной магнитной структурой, в районе температуры перехода T_{tr} на температурной зависимости восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, измеренной в поле 6–10 кОе, имеет место широкий максимум. Однако у этих ферритов

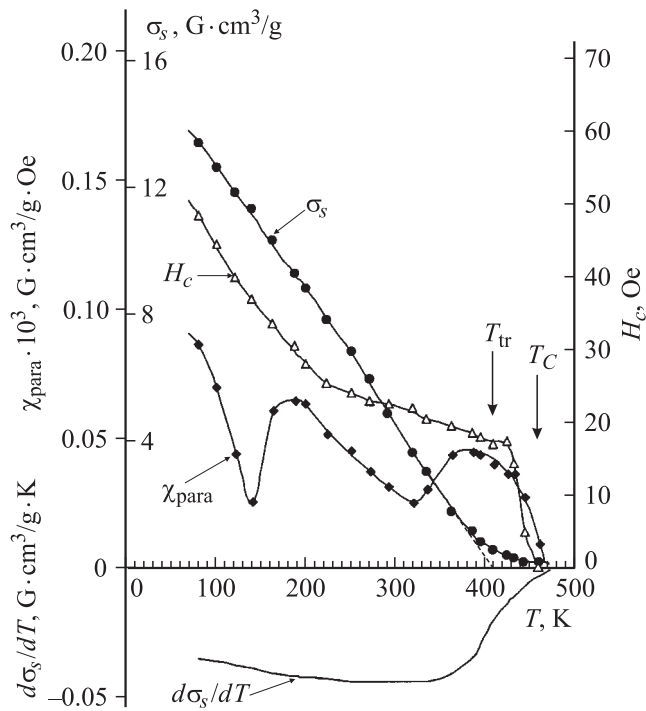


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$, производной спонтанной намагниченности $(d\sigma_s/dT)(T)$ и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, измеренной в поле 6–10 кОе, для феррита $\text{CuGa}_{0.4}\text{Al}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$.

в отличие от ферритов с обычным ферримагнитным упорядочением при температуре Кюри T_C максимум на зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ отсутствует.

Следует отметить, что подобное поведение температурных зависимостей относительной восприимчивости $(\chi_T/\chi_{RT})(T)$ имело место для разбавленных ферритов $(\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})[\text{Co}_{0.5+\text{t}}\text{Ti}_{1.5-2\text{t}}]\text{O}_4$ [9], $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [10] и ферритов-хромитов $\text{CoAl}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ [11]. Авторы работ [9–11] отмечают, что широкий максимум на зависимостях $(\chi_T/\chi_{RT})(T)$ наблюдался при температурах значительно меньших, чем T_C .

В работе [12] получены аналогичные результаты для составов системы $\text{Ga}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{NiCr}]\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$). Для этих образцов обнаружены широкие пики на зависимостях $\chi_{\text{ac}}(T)$ в интервале температур 20–320 К. Поскольку, по мнению авторов работы [12], у ферритов-хромитов $\text{Ga}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{NiCrO}_4$, $\text{Ga}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{NiCrO}_4$ и $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ температура Кюри T_C больше 320 К, широкие пики не соответствуют T_C . Авторы этой работы предполагают, что появление широких пиков на температурных зависимостях $\chi_{\text{ac}}(T)$ связано со вторым низкотемпературным переходом, природа которого не очень ясна, поскольку пики восприимчивости в этой системе являются чрезвычайно широкими.

Исследование мессбауэровских спектров образца $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ показало, что при $T \geq 170$ К в спектре появляется центральный максимум, свидетельству-

ющий о кластерном спин-стекольном состоянии, который сопровождается широким максимумом на зависимости $\chi_{\text{ac}}(T)$ [13]. Следует отметить, что для этого состава мы также наблюдали максимум на зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ в области температур 150–170 К (рис. 2). Следует отметить, что для данного состава определенная нами температура возникновения дальнего магнитного порядка ≈ 300 К, тогда как синглет в мессбауэровском спектре появляется при $T \geq 170$ К. На основании этого можно предположить, что при $T \geq 170$ К уже возникают отдельные кластеры, образованные ближним магнитным порядком. Тогда природа низкотемпературного максимума восприимчивости в районе ≈ 170 К, возможно, связана с поворотом магнитных моментов этих кластеров по направлению внешнего магнитного поля.

Следовательно, опираясь на наши экспериментальные результаты и данные работы [13], можно считать, что выше ≈ 170 К в образце $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ имеет место фрустрированная магнитная структура, образованная как дальним, так и ближним магнитным порядком. Однако при температуре перехода $T_{\text{tr}} = (310 \pm 10)$ К дальний магнитный порядок исчезает, и выше этой температуры вплоть до температуры Кюри T_C существуют кластеры, образованные только ближним магнитным порядком [3].

Таким образом, установлено, что при понижении температуры возникновение дальнего магнитного порядка при температуре перехода T_{tr} из состояния кластерного спинового стекла во фрустрированную магнитную структуру в исследованных ферритах, как разбавленных, так и ферритах-хромитах, сопровождается максимумом восприимчивости парапроцесса на зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$.

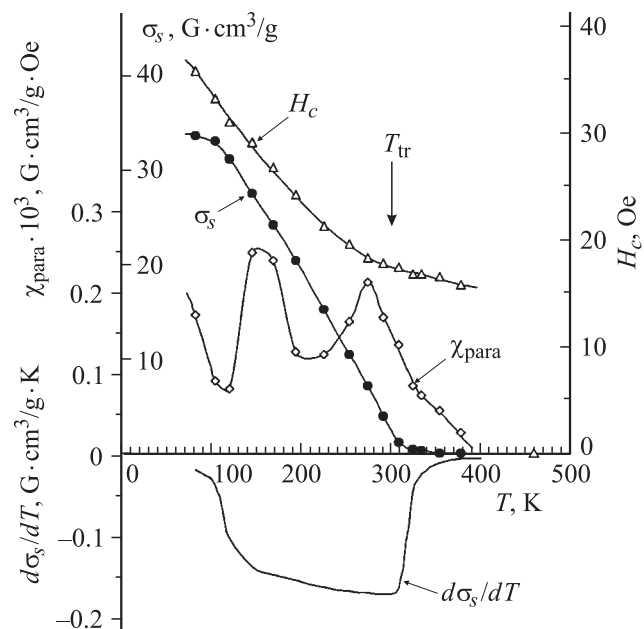


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$, производной спонтанной намагниченности $(d\sigma_s/dT)(T)$ и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, измеренной в поле 6–10 кОе, для феррита-хромита $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$.

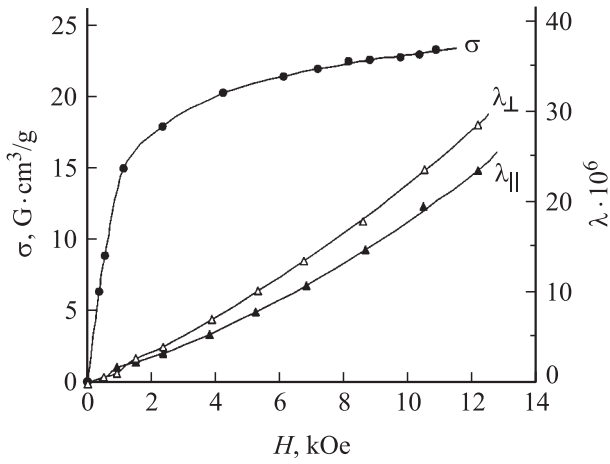


Рис. 3. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$ ($T = 80$ K), продольной $\lambda_{\parallel}(H)$ и поперечной $\lambda_{\perp}(H)$ магнитострикций ($T = 87$ K) для феррита $\text{CuGa}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$.

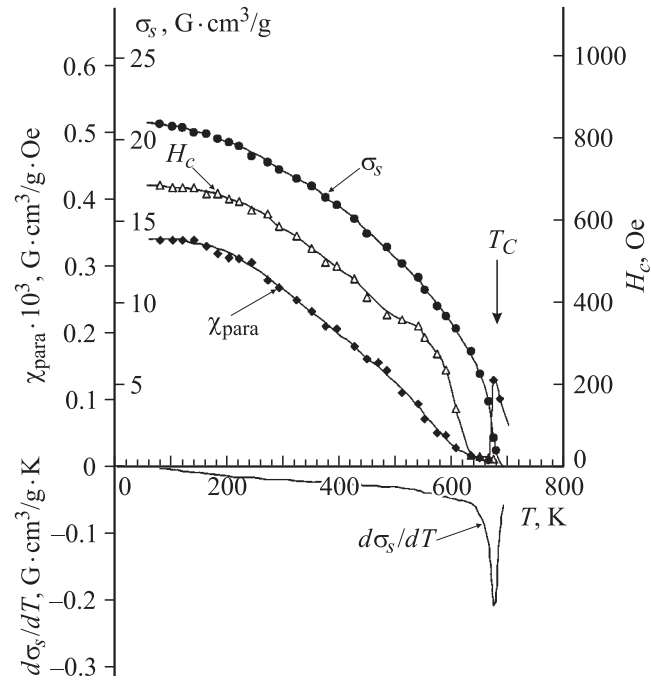


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$, производной спонтанной намагниченности $(d\sigma_s/dT)(T)$ и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, измеренной в поле 6–10 kOe, для феррита $\text{CuGa}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$.

Надо отметить, что с увеличением замещения немагнитных ионов x во всех трех исследуемых системах максимумы на зависимостях $\chi_{\text{para}}(T)$ значительно расширяются и сдвигаются в область более низких температур.

При изучении магнитострикции обнаружено, что у феррита $\text{CuGa}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ на зависимостях $\lambda_{\parallel}(H)$, $\lambda_{\perp}(H)$, а также $\sigma(H)$ отсутствует насыщение, при этом изотермы магнитострикции $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ во всех

полях носят изотропный характер (рис. 3). Аналогичное поведение зависимостей $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ было установлено во всем исследованном интервале температур. Такое поведение изотерм магнитострикции $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ свидетельствует о том, что в этом феррите имеет место неколлинеарная магнитная структура, которая сопровождается монотонным убыванием величины χ_{para} с повышением температуры (рис. 4). Из рис. 3 также видно, что, как и следовало ожидать, у феррита $\text{CuGa}_{0.1}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{1.7}\text{O}_4$ с обычным ферромагнитным упорядочением резкий максимум на температурной зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ наблюдается при температуре Кюри T_C . При этом зависимость $(d\sigma_s/dT)(T)$ также имеет обычный вид: с повышением температуры величина $d\sigma_s/dT$ только возрастает (по модулю), имея резкий максимум при T_C .

Следует заметить, что подобное поведение изотерм $\lambda_{\parallel}(H)$, $\lambda_{\perp}(H)$ и $\sigma(H)$ наблюдалось и для ферритов-хромитов NiFeCrO_4 в области низких температур и $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ во всем исследованном интервале температур. На рис. 5 в качестве примера приведены изотермы $\sigma(H)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ для состава $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$ вблизи температуры жидкого азота. Видно, что в полях $H > 3$ kOe зависимости $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ носят изотропный характер. Изотермы $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ для состава NiFeCrO_4 изотропны во всех полях [14]. На основании этого также можно сделать вывод о неколлинеарном магнитном упорядочении в этих образцах, которое, по-видимому, возникает вследствие сильного прямого отрицательного обменного взаимодействия $\text{Cr}_B^{3+}-\text{Cr}_B^{3+}$ в В-подрешетке ферритов-хромитов.

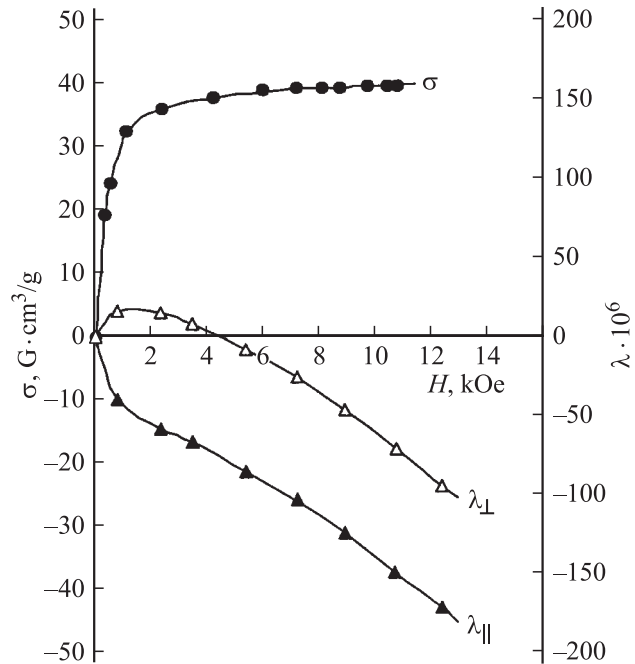


Рис. 5. Изотермы намагниченности $\sigma(H)$ ($T = 81$ K), продольной $\lambda_{\parallel}(H)$ и поперечной $\lambda_{\perp}(H)$ магнитострикций ($T = 88$ K) для феррита-хромита $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiCrO}_4$.

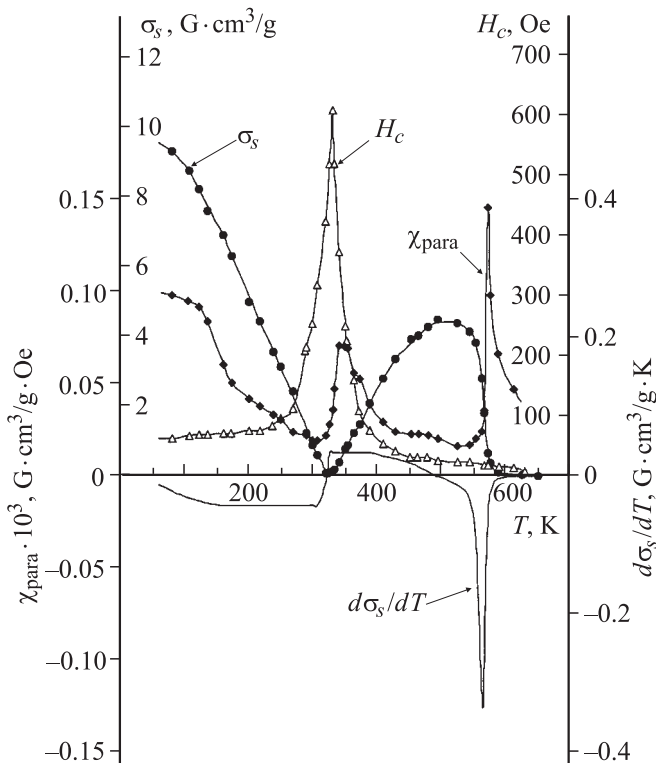


Рис. 6. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, coercивной силы $H_c(T)$, производной спонтанной намагниченности $(d\sigma_s/dT)(T)$ и восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$, измеренной в поле 6–10 kOe, для феррита-хромита NiFeCrO₄.

Что касается второго максимума на зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ для состава CuGa_{0.4}Al_{0.8}Fe_{0.8}O₄ в районе температуры ~ 200 K, то, возможно, здесь происходит изменение степени неколлинеарности магнитного упорядочения, что сопровождается изгибом на зависимости $H_c(T)$ (рис. 1).

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что аномальное поведение зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ в области температуры T_{tr} у исследованных в данной работе ферритов обусловлено тем, что рост намагниченности с полем осуществляется за счет вращения магнитных моментов кластеров к направлению внешнего магнитного поля и парапроцесса, связанного с уменьшением степени неколлинеарности внутри кластеров.

Из анализа температурных зависимостей спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ у образцов систем CuGa_xAl_xFe_{2-2x}O₄ ($x \geq 0.5$), CuGa_xAl_{2x}Fe_{2-3x}O₄ ($x \geq 0.3$), а также Ga_xFe_{1-x}NiCrO₄ ($x \geq 0.2$) можно сделать вывод, что фрустрация магнитных связей имеет место в обоих подрешетках ферритов [15,16]. В то же время у феррита-хромита NiFeCrO₄, имеющего температуру компенсации $T_c \approx 325$ K (температура Кюри $T_c \approx 575$ K), фрустрация магнитных связей имеет место только в октаэдрической подрешетке [14]. В связи с этим представляет интерес поведение

зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ для образца NiFeCrO₄ (рис. 6). Из этого рисунка видно, что резкий максимум на кривой $\chi_{\text{para}}(T)$ наблюдается при температуре Кюри T_c , как у обычного ферритмагнетика. В феррите-хромите NiFeCrO₄ ниже температуры T_c за магнитный момент ответственна тетраэдрическая подрешетка, магнитная структура которой не является фрустрированной. Очевидно, что второй максимум на кривой зависимости $\chi_{\text{para}}(T)$ при $T \approx T_c$ связан с увеличением степени неколлинеарности в B-подрешетке феррита при нагревании образца выше T_c .

4. Заключение

Обнаружено, что у ферритов систем CuGa_xAl_xFe_{2-2x}O₄ ($x \geq 0.5$), CuGa_xAl_{2x}Fe_{2-3x}O₄ ($x \geq 0.3$), и Ga_xFe_{1-x}NiCrO₄ ($x \geq 0.2$) с фрустрированной магнитной структурой широкий размытый максимум на температурной зависимости восприимчивости парапроцесса $\chi_{\text{para}}(T)$ имеет место в районе температуры T_{tr} , а при температуре Кюри T_c он отсутствует. Сделано предположение, что этот максимум обусловлен ростом намагниченности за счет вращения магнитных моментов кластеров к направлению внешнего магнитного поля и парапроцесса, связанного с уменьшением степени неколлинеарности внутри кластеров.

Список литературы

- [1] Л.Г. Антошина, Е.Н. Кукуджанова. ФТТ **40**, 8, 1505 (1998).
- [2] L.G. Antoshina. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, L127 (2001).
- [3] L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, V.V. Sankov. Physics of Metals and Metallography **93**, 1, S119 (2002).
- [4] J.L. Van Hemmen. Phys. Rev. Lett. **49**, 6, 409 (1982).
- [5] A.C.D. Van Enter, J.L. Van Hemmen. Phys. Rev. A **29**, 1, 355 (1984).
- [6] К.П. Белов, А.Н. Горяга. ФММ **2**, 1, 3 (1956).
- [7] А.А. Опаленко, Л.Г. Антошина, А.И. Кокорев, А.И. Фиров. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **5**, 76 (2002).
- [8] J.K. Srivastava, G. Jehanno. J. Phys. Soc. Japan **56**, 1252 (1987).
- [9] S.A. Patil, V.C. Mahajan, M.G. Patil et al. J. Mater. Sci. **34**, 6081 (1999).
- [10] G. Chandrasekaran, P.N. Sebastian. Mater. Lett. **37**, 17 (1998).
- [11] D.R. Mane, U.N. Devatwal, K.M. Jadhav. Mater. Lett. **44**, 91 (2000).
- [12] J.K. Srivastava, G. Jehanno, K. Muraleedharan et al. J. Magn. Magn. Mater. **67**, 43 (1987).
- [13] J.K. Srivastava, K. Muraleedharan, R. Vijayaraghavan. Phys. Stat. Sol. (b) **140**, K137 (1987).
- [14] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Д.А. Чурсин. ФТТ **44**, 4, 720 (2002).
- [15] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, В.В. Саньков. ФТТ **42**, 8, 1446 (2000).
- [16] L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, V.V. Sankov, D.A. Chursin. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 8103 (2002).