

Аномальное поведение коэрцитивной силы разбавленных ферритов никеля $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с фрустрированной магнитной структурой

© Л.Г. Антошина, А.Б. Коршак

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

E-mail: lantoshina@vandex.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2008 г.)

Исследовано поведение спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$ и коэрцитивной силы $H_c(T)$ разбавленных ферритов никеля $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ и 0.8). Выше температуры перехода T_i для составов $x \geq 0.4$ обнаружено аномальное поведение величины H_c : в интервале температур от T_i до T_C на температурной зависимости коэрцитивной силы $H_c(T)$ имеется максимум.

Для приведенной температуры $\theta_2 = 0.8T_C$, при которой ферриты с замещением $x \geq 0.4$ находятся в спин-стекольном состоянии, обнаружен резкий рост коэрцитивной силы H_c в зависимости от x .

Сделано предположение, что в спин-стекольном состоянии размер кластеров не превышает 3 nm.

PACS: 75.50.Gg, 75.30.Et

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется исследованию разбавленных ферритов со структурой шпинели, поскольку в них возникает неупорядоченная магнитная структура, демонстрирующая новые магнитные свойства. Интерпретация этих свойств не укладывается в рамки классической теории ферромагнетизма, поэтому необходимо их тщательное изучение. В ферритах при замещении определенной части магнитных ионов на немагнитные возникает характерная магнитная структура, которая называется фрустрированной. Фрустрация магнитных связей в ферритах со структурой шпинели возникает при наличии в образцах различных по знаку и величине обменных взаимодействий [1], разбавлении обеих подрешеток немагнитными ионами [2], при облучении быстрыми нейтронами [3]. 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 образоваться кластеры, обусловленные дальним магнитным порядком.

Ранее нами были исследованы разбавленные ферриты никеля $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ и 0.8) [4]. При выборе составов этой системы мы руководствовались работой [2]. В ней для ферритов со структурой шпинели определены концентрации замещений магнитных ионов на немагнитные, при которых возникают различные виды магнитного упорядочения: ферромагнитное, антиферромагнитное, парамагнитное, состояние спинового стекла. С учетом энергии предпочтения ионов Ga^{3+} к А-узлам, а ионов Al^{3+} к В-узлам

и согласно диаграмме из работы [2] составы с замещением $x \geq 0.4$ для исследованной нами системы $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ должны иметь фрустрированную магнитную структуру.

2. Образцы и методы исследования

Условия синтеза поликристаллических образцов системы $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ приведены в работе [4]. Намагниченность измерялась баллистическим методом в интервале температур от 80 до 720 К в полях до 10.8 кОе. Спонтанная намагниченность σ_s была найдена из экстраполяции зависимости $\sigma(H)$ к $H = 0$. Коэрцитивная сила H_c определялась из петли гистерезиса. Величина эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} была рассчитана по формуле $K_{\text{eff}} = 4\pi\rho\sigma_s H_c$ [5], где ρ — плотность образца, σ_s — спонтанная намагниченность, H_c — коэрцитивная сила.

3. Обсуждение результатов

В работе [4] сделан вывод, что в ферритах с замещением $x \geq 0.4$ исследуемой системы имеют место два фазовых магнитных перехода. При охлаждении образца при температуре Кюри T_C происходит переход из парамагнитного состояния в спин-стекольное, а при более низкой температуре T_i — переход из спин-стекольного состояния во фрустрированную магнитную структуру. Температура перехода T_i была определена как путем экстраполяции линейной части зависимости $\sigma_s(T)$ к $\sigma_s = 0$, так и методом термодинамических коэффициентов. Также в этой работе было установлено, что для составов с замещением $x \geq 0.4$ дальний магнитный порядок исчезает при температуре T_i , меньшей, чем температура Кюри T_C .

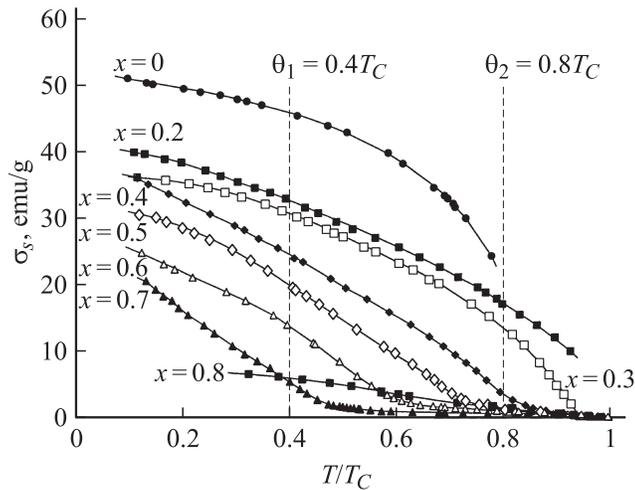


Рис. 1. Зависимость спонтанной намагниченности σ_s от относительных температур T/T_C для образцов системы $NiGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$.

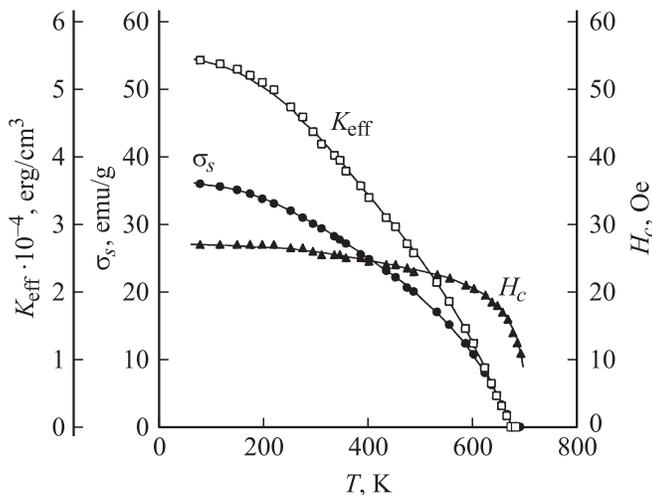


Рис. 2. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$ и эффективной константы магнитной анизотропии $K_{eff}(T)$ для образца с $x = 0.3$ системы $NiGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$.

На рис. 1 приведены зависимости спонтанной намагниченности от относительной температуры $\sigma_s(T)$ для составов с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ и 0.8 . Видно, что для составов с $x \leq 0.3$ зависимость $\sigma_s(T)$ представляет собой кривую Q-типа (по Неелю), а для составов с $x \geq 0.4$ она имеет аномальный (не неелевский) вид.

Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$ и эффективной константы магнитной анизотропии $K_{eff}(T)$ для состава с $x = 0.3$ приведены на рис. 2. Видно, что для этого состава при нагревании величина H_c уменьшается, и значения σ_s и H_c стремятся к нулю при одной и той же температуре — температуре Кюри T_C . Величина K_{eff} также монотонно убывает при повышении температуры

образца. Таким образом, для ферритов с замещением $x = 0, 0.2$ и 0.3 поведения коэрцитивной силы H_c и константы K_{eff} не имеют каких-либо аномалий.

Температурные зависимости $\sigma_s(T)$, $H_c(T)$ и $K_{eff}(T)$ для состава с $x = 0.7$ приведены на рис. 3. Видно, что при нагревании величина σ_s убывает по линейному закону в большом интервале температур вплоть до температуры перехода T_i . Выше температуры T_i спонтанная намагниченность σ_s , будучи малой величиной, монотонно уменьшается до температуры Кюри T_C . Температура перехода T_i , установленная методом термодинамических коэффициентов, составила 285 ± 15 К, путем экстраполяции — 305 ± 15 К. Температура Кюри $T_C = 625 \pm 10$ К определялась как температура, при которой как спонтанная намагниченность, так и коэрцитивная сила обращалась в нуль. Видно, что значение коэрцитивной силы H_c уменьшается при нагревании, а выше температуры перехода T_i наблюдается ее рост до максимального значения H_{cmax} , затем происходит резкое уменьшение вплоть до температуры T_C . Аналогичное поведение зависимостей $\sigma_s(T)$ и $H_c(T)$ получено для составов с $x = 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.8 .

Обнаружено, что для ферритов с замещением $x \geq 0.4$ при нагревании величина эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} убывает линейно до температуры перехода T_i , затем характер зависимости $K_{eff}(T)$ меняется, при этом K_{eff} слабо убывает с ростом температуры вплоть до температуры Кюри T_C . Зависимость $K_{eff}(T)$, приведенная на рис. 3 для состава с $NiGa_{0.7}Al_{0.7}Fe_{0.6}O_4$, характерна для всех ферритов с замещением $x \geq 0.4$.

Впервые рост величины коэрцитивной силы H_c в области высоких температур, когда намагниченность становится малой величиной, наблюдался для марганец-цинковых ферритов в [6,7]. В этих работах показано,

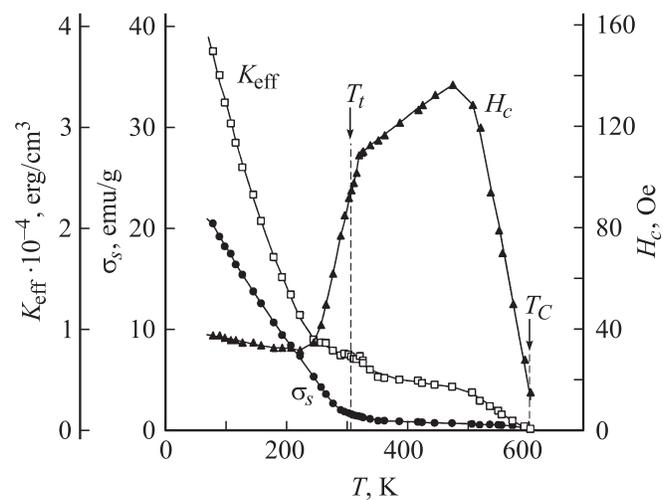


Рис. 3. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_s(T)$, коэрцитивной силы $H_c(T)$ и эффективной константы магнитной анизотропии $K_{eff}(T)$ для образца с $x = 0.7$ системы $NiGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$.

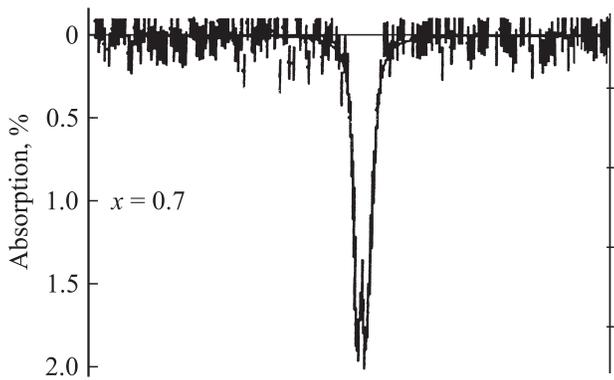


Рис. 4. Мессбауэровский спектр феррита $\text{NiGa}_{0.7}\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$, измеренный при $T = 295$ К.

что коэрцитивная сила при приближении к температуре Кюри T_C со стороны низких температур сначала падает, а после достижения некоторого минимума снова начинает расти, причем в некоторых случаях очень заметно. Авторы отмечают, что, согласно определению, величина H_c должна обращаться в нуль при той же температуре, что и остаточная намагниченность, т. е. при температуре Кюри.

Измерение остаточной намагниченности σ_r исследуемых ферритов показало, что величина σ_r не меняет знак вплоть до температур T_C . Следовательно, аномальное поведение $\sigma_s(T)$ и $H_c(T)$ не связано с температурой компенсации.

Проведенная термомагнитная обработка образцов системы $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с концентрацией $x \geq 0.4$ показала безгистерезисное поведение величины σ , что свидетельствует в пользу кластерного представления магнитной структуры выше температуры T_i .

На рис. 4 приведен мессбауэровский спектр феррита с замещением $x = 0.7$, полученный при $T = 295$ К. Видно, что спектр представляет собой дублет, что свидетельствует об отсутствии дальнего магнитного порядка. Следовательно, у феррита $\text{NiGa}_{0.7}\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$ в большом температурном интервале от ≈ 300 до ≈ 625 К магнитная структура представляет собой кластеры, образованные ближним магнитным порядком.

Известно, что элементарная ячейка структуры шпинели содержит восемь молекул. Установлено, что для исследованных ферритов в состоянии спинового стекла (при $T_i < T < T_C$) кластеры образованы ближним магнитным порядком. Таким образом, обменное взаимодействие осуществляется внутри одной или двух координационных сфер. Учитывая, что параметры решетки исследованных образцов лежат в промежутке от 8.2 до 8.4 \AA [4], можно предположить, что при $T_i < T < T_C$ размер кластеров не превышает 3 нм .

Для того чтобы оценить характер поведения величины H_c для ферритов с обычным ферримагнитным упорядочением ($x \leq 0.3$) и для ферритов с фрустрированной магнитной структурой ($x \geq 0.4$), мы рассчитали

значения H_c для приведенных температур $\theta_1 = 0.4T_C$ и $\theta_2 = 0.8T_C$ и построили зависимости коэрцитивной силы H_c от содержания немагнитных ионов x в составе образцов при этих температурах.

На рис. 1 вертикальными пунктирными линиями отмечены значения приведенных температур θ_1 и θ_2 .

На рис. 5, а изображены зависимости коэрцитивной силы $H_c(x)$ для температур θ_1 и θ_2 . Видно, что величина H_c мало изменяется при замещении x для приведенной температуры $\theta_1 = 0.4T_C$. Поскольку при температуре θ_1 образцы с замещением $x \leq 0.3$ имеют ферримагнитное упорядочение, а образцы с $x \geq 0.4$ имеют фрустрированную магнитную структуру, в обоих случаях магнитное взаимодействие обусловлено дальним магнитным порядком.

Для приведенной температуры $\theta_2 = 0.8T_C$ обменное взаимодействие для образцов с $x \leq 0.3$ обусловлено дальним магнитным порядком. Тогда как составы с

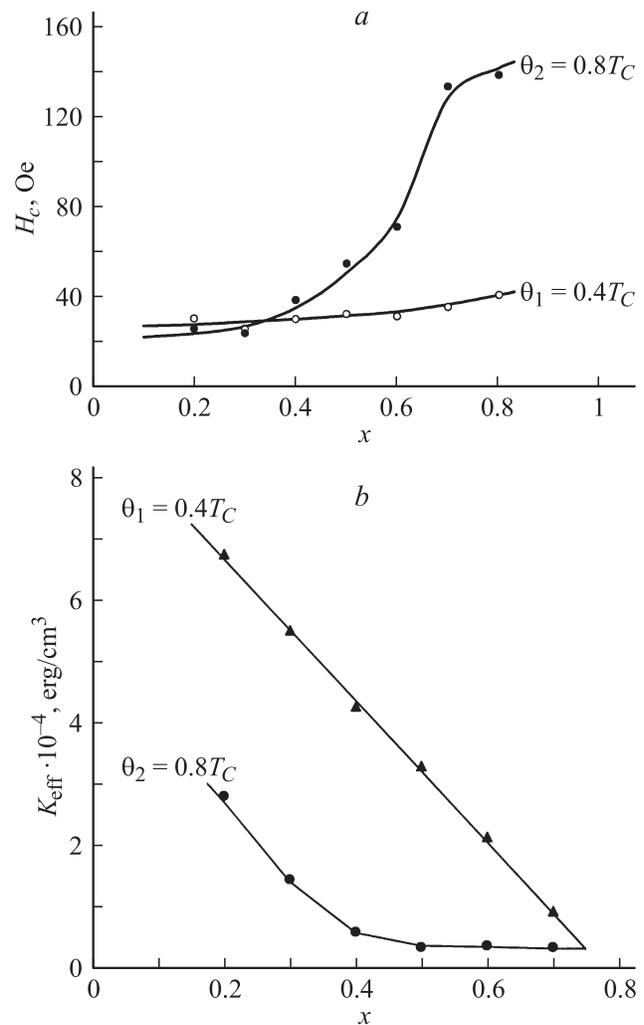


Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы H_c (а) и эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} (б) от количества немагнитных ионов x в составе ферритов $\text{NiGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ для приведенных температур $\theta_1 = 0.4T_C$ и $\theta_2 = 0.8T_C$.

$x \geq 0.4$ имеют спин-стекольное состояние, и у них обменное взаимодействие обусловлено ближним магнитным порядком. Видно, что величина коэрцитивной силы H_c резко возрастает при $x \geq 0.4$.

Можно предположить, что с увеличением содержания немагнитных ионов Ga^{3+} и Al^{3+} в составе ферритов количество кластеров в спин-стекольном состоянии становится меньше. Таким образом, установлено, что с ростом x требуется большее поле (H_c) для перемагничивания феррита (рис. 5, *a*).

Следует отметить, что для обеих температур θ_1 и θ_2 , когда обменное взаимодействие обусловлено дальним магнитным порядком, величина H_c практически не меняется и составляет ~ 30 Ое.

На рис. 5, *b* изображены зависимости эффективной константы магнитной анизотропии $K_{\text{eff}}(x)$ для тех же приведенных температур θ_1 и θ_2 .

Видно, что для $\theta_1 = 0.4T_C$ величина K_{eff} для ферритов, имеющих ферримагнитное упорядочение ($x \leq 0.3$), и ферритов с фрустрированной магнитной структурой ($x \geq 0.4$) убывает линейно с увеличением концентрации немагнитных ионов x . Можно предположить, что ферриты, магнитная структура которых обусловлена дальним магнитным порядком, имеют одинаковую природу магнитной анизотропии.

Из рис. 1 также видно, что для температуры $\theta_2 = 0.8T_C$ составы с замещением $x \geq 0.5$ находятся в спин-стекольном состоянии. Для этих составов величина константы K_{eff} не зависит от количества немагнитных ионов x (рис. 5, *b*). На основании этого можно предположить, что природа магнитной анизотропии разбавленных ферритов никеля в спин-стекольном состоянии связана с диполь-дипольным взаимодействием между магнитными моментами отдельных кластеров и не зависит от количества немагнитных ионов x .

4. Выводы

1) Обнаружено, что для ферритов системы $NiGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$ с замещением $x \geq 0.4$ в интервале температур от T_i до T_C на температурной зависимости коэрцитивной силы $H_c(T)$ имеется максимум.

2) Установлено, что у составов с замещением $x \geq 0.4$ в большом температурном интервале от T_i до T_C (например, для феррита $NiGa_{0.7}Al_{0.7}Fe_{0.6}O_4$ более 300 К) магнитная структура представляет собой кластеры, образованные ближним магнитным порядком. Сделано предположение, что при $T_i < T < T_C$ размер кластеров не превышает 3 нм.

3) Установлено, что с увеличением содержания немагнитных ионов Ga^{3+} и Al^{3+} в составе ферритов $NiGa_xAl_xFe_{2-2x}O_4$ ($x \geq 0.4$), находящихся в спин-стекольном состоянии, величина коэрцитивной силы H_c резко возрастает.

Список литературы

- [1] J.M.D. Coey. J. Appl. Phys. **49**, 3, 1646 (1978).
- [2] C.P. Poole, H.A. Farach. Z. Phys. B **47**, 55 (1982).
- [3] Б.Н. Гошицкий, А.Н. Мень, И.А. Сеницкий, Ю.Г. Чукалкин. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. М. (1986).
- [4] Л.Г. Антошина, Е.Н. Евстафьева, А.С. Козьмин, А.И. Кокорев, А.А. Опаленко, А.И. Фиров. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **5**, 57 (2006).
- [5] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 840 с.
- [6] К.М. Большова, Т.А. Елкина. Вест. МГУ. Сер. мат., мех., астрон., физ., хим. **2**, 95 (1957).
- [7] К.П. Белов, К.М. Большова, Т.А. Елкина. Изв. АН СССР. Сер. физ. **21**, 8, 1047 (1957).