

Исследование магнитных свойств ферритов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с фрустрированной магнитной структурой

© Л.Г. Антошина, Е.Н. Кукуджанова

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

(Поступила в Редакцию 12 января 1998 г.)

Впервые синтезированы образцы системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.7) и исследованы их температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s , коэрцитивной силы H_c , продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций. На основании наших экспериментальных результатов установлено, что составы с $x > 0.4$ имеют два магнитных фазовых перехода: при температуре Кюри T_C происходит переход из парамагнетизма в состояние кластерного спинового стекла, а при $T_f < T_C$ — переход из состояния кластерного спинового стекла во фрустрированную магнитную структуру. Обнаружено, что коэрцитивная сила у ферритов с фрустрированной магнитной структурой на порядок меньше, чем у ферритов, имеющих ферримагнитное упорядочение. Изучено, что у таких ферритов наблюдается значительная положительная магнитострикция парапроцесса $\lambda_{\text{пара}}$. Показано, что у ферритов, находящихся в состоянии спинового стекла, магнитострикция уменьшается почти на порядок.

В последнее время большое внимание уделяется изучению магнитных свойств веществ, имеющих как фрустрированную магнитную структуру, так и структуру спинового стекла [1]. В литературе имеется много сообщений об экспериментальных и теоретических исследованиях поведения магнитных свойств разбавленных сплавов, в то время как работ по изучению сильно разбавленных ферритов сравнительно мало. Поскольку ферриты с фрустрированной магнитной структурой обладают новыми нетрадиционными магнитными свойствами, проведение экспериментальных работ в этой области крайне важно как для создания новых магнитных материалов для техники, так и для дальнейшего построения теории физики ферритов. Особый интерес представляет исследование в районе магнитных фазовых переходов, так как характер поведения магнитных свойств фрустрированных веществ проявляется по-иному, чем в неразбавленных магнитных веществах.

В ферритах со структурой шпинели фрустрированную магнитную структуру и состояние спинового стекла можно получить как путем разбавления ферритов немагнитными ионами, так и путем введения магнитных ионов с сильным отрицательным обменным BB -взаимодействием [2]. В результате этого происходит усиление конкуренции обменных AB - и BB -взаимодействий, и магнитный порядок уже не пронизывает весь объем образца, а возникают отдельные спонтанно намагниченные области образованы дальним магнитным порядком, такая структура называется фрустрированной; если же эти области сравнительно небольшого объема и образованы ближним магнитным порядком, то имеет место магнитная структура типа кластерное спиновое стекло.

Данная работа посвящена изучению магнитных свойств медьсодержащих ферритов-шпинелей в зависимости от разбавления их немагнитными ионами Ga^{3+} и Al^{3+} . В таких составах вследствие замещения магнитных ионов немагнитными в A - и B -подрешетках роль отрица-

тельных внутривещеточных BB - и AA -взаимодействий возрастает по сравнению с отрицательными межподрешеточными AB -взаимодействиями. В результате конкуренции между отрицательными внутривещеточными и межподрешеточными взаимодействиями усиливается, что в свою очередь является предпосылкой для возникновения состояния спинового стекла и фрустрированной магнитной структуры.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с замещением $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ и 0.7 . При выборе этих составов мы руководствовались результатами работы [3], в которой теоретически рассчитана диаграмма магнитного упорядочения (ферримагнитное, антиферромагнитное, парамагнитное или состояние спинового стекла) в ферритах со структурой шпинели в зависимости от содержания немагнитных ионов в A - и B -подрешетках ферритов. Поскольку ионы Ga^{3+} имеют тенденцию занимать тетраэдрические узлы решетки, а ионы Al^{3+} — октаэдрические узлы шпинельной структуры, нами были синтезированы ферриты со структурой шпинели, в которых происходит одновременное замещение магнитных ионов немагнитными соответственно в A - и B -подрешетках.

Образцы были приготовлены по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре 750°C в течение 20 h, второй — при температуре 900°C в течение 20 h с последующим медленным охлаждением. Оба отжига были проведены на воздухе. Измерения намагниченности σ и коэрцитивной силы H_c проводились баллистическим методом в полях до 10 кОе в интервале температур 80–650 К. Относительная ошибка измерения намагниченности составляла приблизительно 3%. Магнитострикция измерялась с помощью тензодатчиков в магнитных полях до 12 кОе в интервале температур 80–650 К. Относительная ошибка при измерении магнитострикции не превышала 3%.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что для составов с $x < 0.4$ обращение в нуль спонтанной намагниченности σ_s и коэрцитивной силы H_c происходит при температуре Кюри T_C . Для образцов с $x > 0.4$ коэрцитивная сила обращается в нуль при температуре T_C , а резкое уменьшение спонтанной намагниченности происходит при более низкой температуре — T_{tr} . В качестве примера на рис. 1 приведены кривые $\sigma_s(T)$ и $H_c(T)$ для состава с $x = 0.7$. Видно, что величина σ_s в большом интервале температур 80–170 К почти линейно уменьшается с увеличением температуры. Из экстраполяции линейной части кривой $\sigma_s(T)$ на ось температур мы определили температуру перехода T_{tr} , которая равна 215 ± 5 К, тогда как коэрцитивная сила при этой температуре продолжает оставаться достаточно большой величиной и обращается в нуль лишь при температуре $T_C = 270 \pm 5$ К.

В работах [4,5] теоретически показано, что если в магнитном соединении имеется переход парамагнетизм–спиновое стекло, то при дальнейшем понижении температуры должен возникать второй фазовый магнитный переход из спинового стекла в смешанную магнитную фазу (магнитная фаза + спиновое стекло). Следует отметить, что, согласно теоретической работе [3], у ферритов со структурой шпинели, имеющих одинаковое количество немагнитных ионов в А- и В-подрешетках, при $x > 0.4$ возможно появление состояния спинового стекла. Основываясь на полученных экспериментальных результатах и принимая во внимание выводы работ [3–5], мы предположили, что у образцов с $x > 0.4$ при температуре T_C происходит переход из парамагнитного состояния в состояние кластерного спинового стекла, а при температуре T_{tr} происходит переход из кластерного спинового стекла в смешанную магнитную фазу. Аналогичные результаты в отношении поведения намагни-

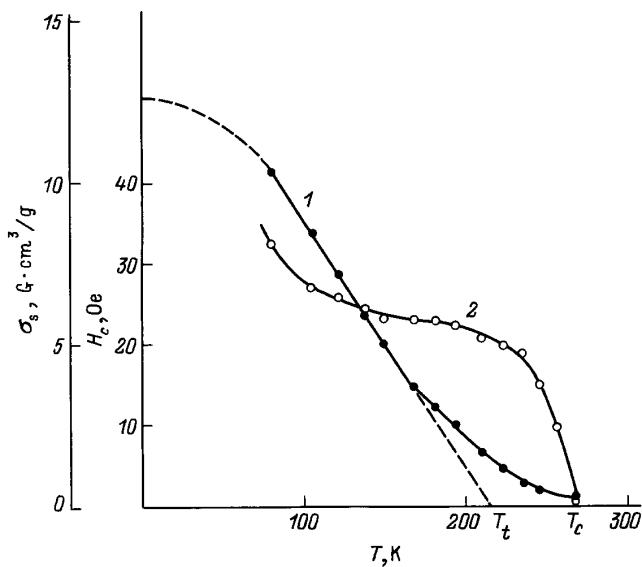


Рис. 1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s (1) и коэрцитивной силы H_c (2) для феррита с $x = 0.7$.

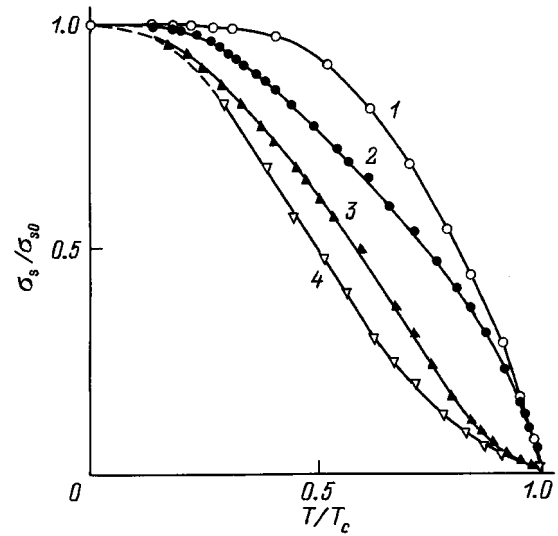


Рис. 2. Температурные зависимости относительной спонтанной намагниченности для образцов CuFe_2O_4 (1), $\text{CuGa}_{0.3}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ (2), $\text{CuGa}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{FeO}_4$ (3) и $\text{CuGa}_{0.7}\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$ (4).

ченности и коэрцитивной силы были ранее получены нами при изучении системы $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ у образцов с большим содержанием ионов Cr^{3+} [2]. Образование фрустрированной магнитной структуры и кластерного спинового стекла в этих ферритах-хромитах обусловлено противоборством межподрешеточных отрицательных АВ-взаимодействий и отрицательных внутривидрешеточных косвенных и прямых ВВ-взаимодействий.

Из экстраполяции зависимости $\sigma_s(T)$ к $T = 0$ К для всех составов были определены значения σ_{s0} , причем ошибка при определении величин σ_{s0} составляла не более 5%. На рис. 2 представлены зависимости $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$ для образцов с $x = 0.0, 0.3, 0.5$ и 0.7 . Видно, что если для образцов с $x = 0.0$ и 0.3 кривые $(\sigma_s/\sigma_{s0})(T/T_C)$ являются кривыми Q-типа по Неллю, то для составов с $x = 0.5$ и 0.7 эти зависимости носят аномальный характер: в значительном температурном интервале спонтанные намагниченности линейно уменьшаются с температурой и их спад приходится на температуру ниже T_C . Проведенные температурные исследования остаточной намагниченности σ_r для образцов с $x = 0.5, 0.6$ и 0.7 показали, что во всем исследованном интервале температур она не изменяет знака, т.е. наблюдаемое резкое уменьшение величины σ_s при $T = T_{tr}$ не связано с температурой компенсации.

Для всех исследованных образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ с помощью значений σ_{s0} были рассчитаны величины магнитного момента $n_{0\text{exp}}$. На рис. 3 приведены кривые $H_c(x)$ (при $T = 80$ К) и $n_{0\text{exp}}(x)$, а также $T_C(x)$ и $T_{tr}(x)$ для образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$. Видно, что для составов с $x = 0.0-0.4$ магнитный момент $n_{0\text{exp}}$ приблизительно равен $1.1 \mu_B$, что согласуется с $n_{0\text{calc}}$, рассчитанным в предположении, что ионы Ga^{3+} размещаются в

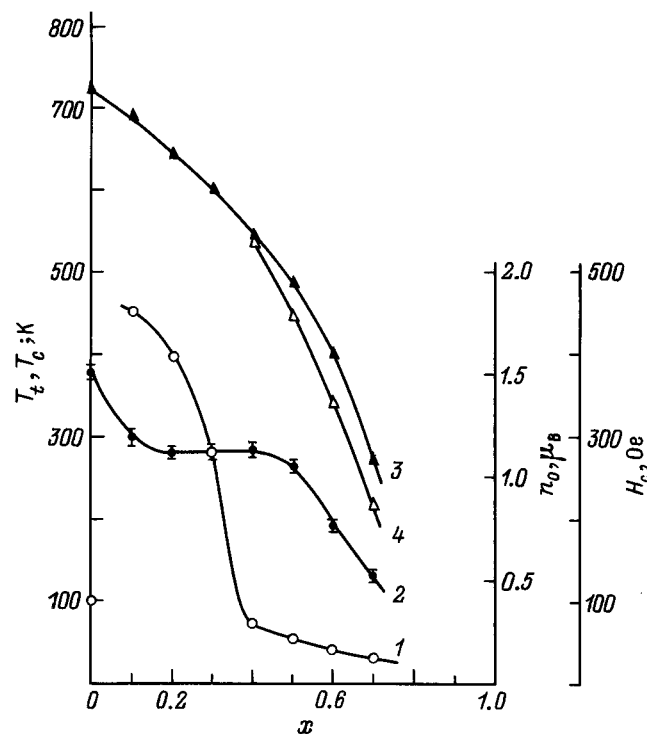


Рис. 3. Зависимости коэрцитивной силы H_c (1) (при $T = 80$ К), магнитного момента $n_{0\text{exp}}$ (2) температуры Кюри T_C (3) и температуры перехода T_{tr} (4) от состава для образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$.

A -узлах, ионы Al^{3+} — в B -узлах шпинельной решетки, а начиная с составов с $x \geq 0.5$, происходит значительное уменьшение величины $n_{0\text{exp}}$ с увеличением x . Мы считаем, что такое поведение магнитного момента $n_{0\text{exp}}$ также подтверждает наше предположение об образовании в ферритах с $x \geq 0.5$ фрустрированной магнитной структуры. Температура Кюри T_C и температура перехода T_{tr} (для составов, в которых она имеет место) монотонно уменьшаются с ростом x для образцов данной системы.

Обнаружено, что с увеличением x коэрцитивная сила резко уменьшается до состава с $x = 0.4$, а потом ее падение замедляется. Величина H_c у ферритов с фрустрированной магнитной структурой ($x > 0.4$) стала значительно меньше, чем у ферритов с ферромагнитным упорядочением. Например, при температуре 293 К у состава с $x = 0.5$ $H_c = 31$ Ое, тогда как у состава с $x = 0.2$ $H_c = 315$ Ое. На основании этого можно сделать вывод о том, что наличие фрустрированной магнитной структуры приводит к уменьшению магнитной анизотропии феррита. Таким образом, нами экспериментально установлено, что можно получать магнитные материалы с заведомо низким значением коэрцитивной силы путем создания в них фрустрированной магнитной структуры [6].

Было обнаружено, что у всех образцов на изотермах намагниченности $\sigma(H)$ отсутствует насыщение. Чтобы ответить на вопрос, связано ли это с парапроцессом

или обусловлено другой причиной, мы изучили поведение продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций. Известно, что в области технического намагничивания магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} анизотропны, тогда как в области парапроцесса они имеют изотропный характер. Из проведенных измерений продольной λ_{\parallel} и поперечной

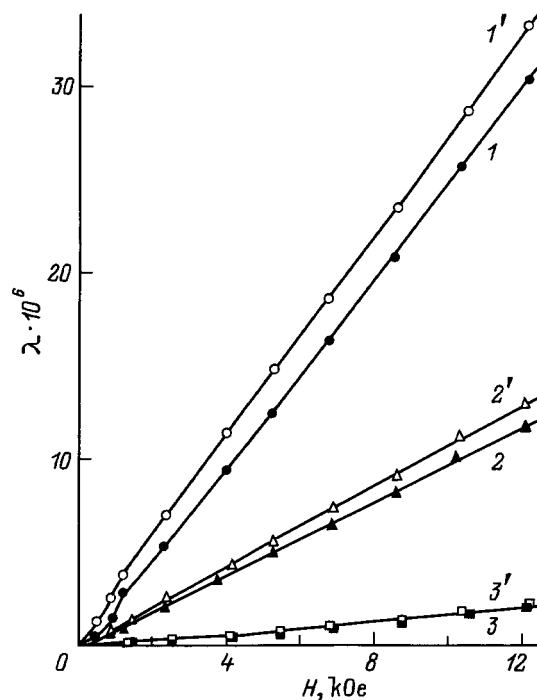


Рис. 4. Изотермы продольной λ_{\parallel} (1-3) и поперечной λ_{\perp} (1'-3') магнитострикций для феррита с $x = 0.7$ при различных температурах. T (К): 1, 1' — 89.5, 2, 2' — 143, 3, 3' — 245.5.

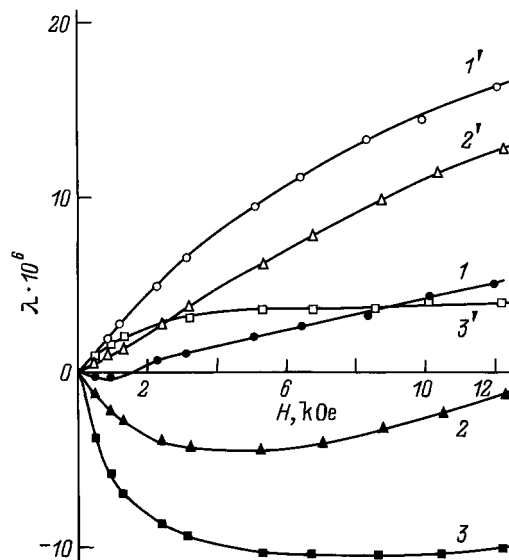


Рис. 5. Изотермы продольной λ_{\parallel} (1-3) и поперечной λ_{\perp} (1'-3') магнитострикций для феррита с $x = 0.3$ при различных температурах. T (К): 1, 1' — 82, 2, 2' — 147, 3, 3' — 294.

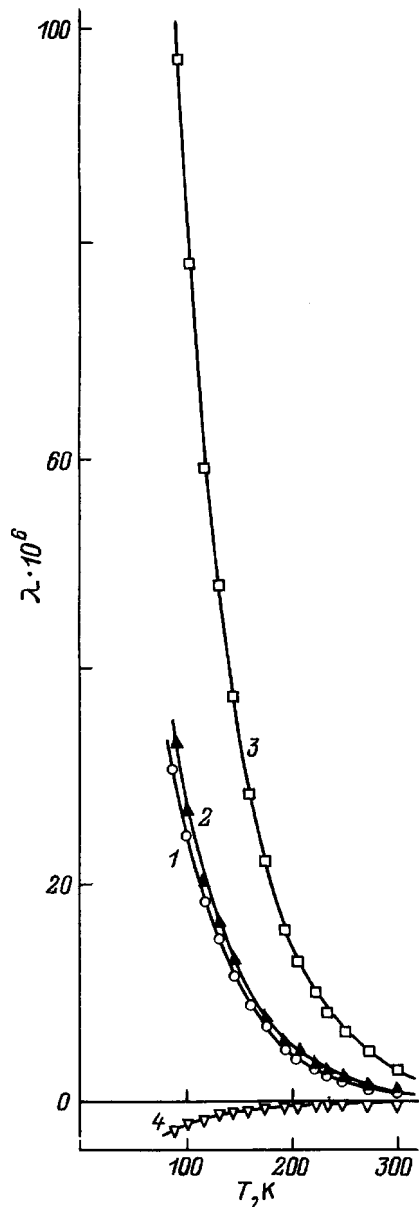


Рис. 6. Температурные зависимости продольной $\lambda_{||}$ (1), поперечной λ_{\perp} (2), объемной ω (3) и анизотропной λ_r (4) магнитострикций в поле $H = 12$ кОе для феррита с $x = 0.7$.

λ_{\perp} магнитострикций для всех исследованных образцов системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ было обнаружено, что поведение температурных зависимостей $\lambda_{||}(T)$ и $\lambda_{\perp}(T)$ и изотерм $\lambda_{||}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ носит различный характер для составов с $x < 0.4$ и $x > 0.4$. В качестве примера на рис. 4 приведены изотермы продольной $\lambda_{||}$ и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для состава с $x = 0.7$. Видно, что уже в магнитных полях $H > 1$ кОе во всем исследованном интервале температур зависимости $\lambda_{||}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ носят изотропный характер, т.е. наблюдается значительная положительная магнитострикция парапроцесса $\lambda_{\text{пара}}$. Это свидетельствует о том, что роль технического намагничивания в данном образце незначительна.

Из рис. 5 видно, что у образца с $x = 0.3$ при низких температурах тоже имеет место значительная магнитострикция парапроцесса, которая с повышением температуры сильно уменьшается, а при $T = 293$ К практически отсутствует. Такое поведение магнитострикций обычно наблюдается у неколлинеарных ферромагнетиков при низких температурах. Возникновение парапроцесса происходит вследствие образования в них неколлинеарного ферромагнитного упорядочения. На основании полученных результатов можно считать, что у образца с $x = 0.3$ введение немагнитных ионов привело к образованию при низких температурах неколлинеарной ферромагнитной структуры.

Используя экспериментальные значения магнитострикций $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} (в поле $H = 12$ кОе), мы рассчитали для всех образцов величины объемной ω и анизотропной λ_r магнитострикций в зависимости от температуры. Объемная магнитострикция рассчитывалась по формуле $\omega = \lambda_{||} + 2\lambda_{\perp}$, а анизотропная — по формуле $\lambda_r = \lambda_{||} - \lambda_{\perp}$. Из рис. 6, где приведены результаты измерений для состава с $x = 0.7$, видно, что магнитострикции $\lambda_{||}$ и λ_{\perp} имеют положительный знак и приблизительно равны по величине; магнитострикция λ_r отрицательна и очень мала, а магнитострикция ω наоборот положительна и имеет значительную величину. Однако в состоянии спинового стекла, т.е. при $T > 215$ К, магнитострикции $\lambda_{||}$, λ_{\perp} , ω уменьшаются почти на порядок.

Для сравнения на рис. 7 приведены температурные зависимости $\lambda_{||}(T)$, $\lambda_{\perp}(T)$, $\omega(T)$ и $\lambda_r(T)$ для феррита с $x = 0.3$, имеющего ферромагнитное упорядочение.

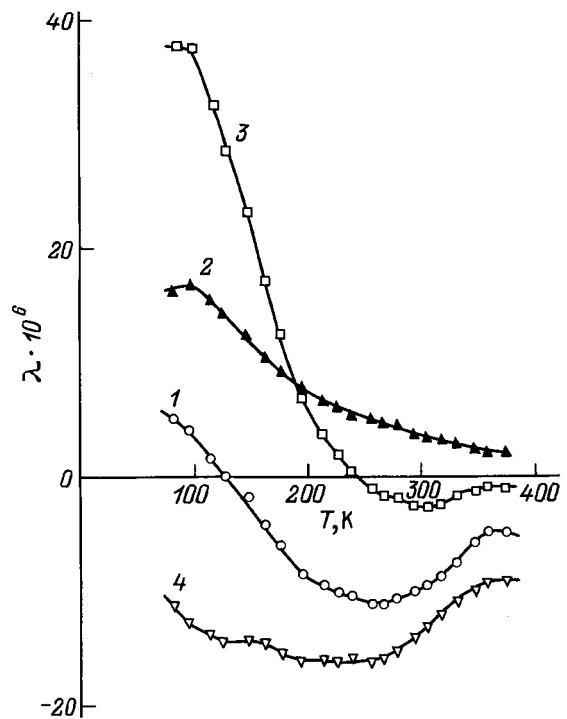


Рис. 7. Температурные зависимости продольной $\lambda_{||}$ (1), поперечной λ_{\perp} (2), объемной ω (3) и анизотропной λ_r (4) магнитострикций в поле $H = 12$ кОе для феррита с $x = 0.3$.

Видно, что эти кривые носят иной характер, чем у феррита с $x = 0.7$. Например, у образца с $x = 0.3$ объемная магнитострикция ω почти в 3 раза меньше и в районе ≈ 230 К изменяет знак с положительного на отрицательный, в то время как величина λ_r почти на порядок больше.

Мы предполагаем, что в исследованных образцах с фрустрированной магнитной структурой ($x > 0.4$) большой парапроцесс обусловлен поворотом магнитных моментов отдельных спонтанно намагниченных областей по полю, а малая величина их анизотропной магнитострикции λ_r связана с малой магнитной анизотропией.

Особый интерес представляют практически одинаковые температурные и полевые зависимости продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикций для образцов, обладающих фрустрированной магнитной структурой ($x = 0.5-0.7$). Из этих данных следует, что при наложении поля образец увеличивается почти одинаково как вдоль, так и поперек приложенного поля в большом температурном интервале. Такое поведение зависимостей $\lambda_{\parallel}(T)$, $\lambda_{\perp}(T)$, $\lambda_{\parallel}(H)$ и $\lambda_{\perp}(H)$ нами было обнаружено впервые. Мы предполагаем, что это явление обусловлено наличием фрустрированной магнитной структуры, его трудно объяснить с помощью существующих теорий, описывающих магнитострикцию ферритов.

Таким образом, нами впервые синтезированы образцы системы $\text{CuGa}_x\text{Al}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, на которых исследовано поведение намагниченности, коэрцитивной силы, а также магнитострикции. Установлено, что в зависимости от содержания немагнитных ионов у ферритов этой системы могут иметь место ферримагнитное упорядочение, фрустрированная магнитная структура и состояние кластерного спинового стекла.

Проведенные исследования ферритов с фрустрированной магнитной структурой показали, что они обладают рядом аномальных магнитных свойств, что может представлять интерес как для дальнейшего развития теории ферритов, так и для практического применения при создании новых магнитных материалов.

Авторы выражают благодарность А.Н. Горяга за ценные замечания при обсуждении результатов данной работы.

Список литературы

- [1] В.С. Доценко. УФН **163**, 6, 1 (1993).
- [2] Л.Г. Антошина, А.Н. Горяга, Е.Н. Кукуджанова, И.А. Фильгус. ЖЭТФ **111**, 1732 (1997).
- [3] С.Р. Poole, Н.А. Farach. Z. Phys. B: Condens. Mater. **47**, 55 (1982).
- [4] J.L. van Hemmen. Phys. Rev. Lett. **49**, 409 (1982).
- [5] A.C.D. van Enter, J.L. van Hemmen. Phys. Rev. **A29**, 355 (1984).
- [6] L.G. Antoshina, A.N. Goryaga, E.N. Kukudzhanova. Soft Magnetic Materials 13. Conf. Grenoble, France (September 24-26, 1997). Abstracts/resumes. P. 237.