

# Длинноволновые магнитные возбуждения в $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите

© Ю.Н. Михайлов, В.А. Казанцев

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: vkazantsev@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2007 г.)

В  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите выполнен энергетический анализ малоуглового рассеяния нейтронов при различных температурах (ниже и выше  $T_C \cong 390$  К) и углах рассеяния. Проведены измерения коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  в температурном интервале 80–600 К. Обнаружено, что неупругое рассеяние нейтронов обусловлено не только спиновыми волнами хольштейн-примаковского типа, но и заметным вкладом дополнительных длинноволновых магнитных возбуждений. Обсуждается физическая природа этих низкоэнергетических магнитных возбуждений.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (проект № 9 УрО РАН), программы фундаментальных исследований ОФН РАН (проект № 33 УрО РАН).

PACS: 75.30.-m, 78.70.Nx

## 1. Введение

Существование энергетической щели на экспериментальной дисперсионной кривой спиновых волн в изотропном ферромагнетике было установлено в инварных сплавах. Указанная щель наблюдалась в упорядоченном сплаве  $Fe_3Pt$  при комнатной температуре [1], а также в упорядоченном и неупорядоченном сплавах  $Fe_{72}Pt_{28}$  при различных приведенных температурах [2]. Затем в работе [3] при анализе результатов измерений в классическом инварном сплаве  $Fe_{65}Ni_{35}$  было высказано предположение, что экспериментальное наблюдение щели в изотропном ферромагнетике связано со значительной плотностью состояний внутрigrаничных  $w$ - и локализованных вблизи доменных границ  $nw$ -длинноволновых магнитных возбуждений.

Такая трактовка базировалась на теоретической работе [4], где рассмотрена длинноволновая магнитная динамика многодоменного ферромагнетика. В многодоменном ферромагнетике кроме однодоменной (хольштейн-примаковской) ветви существует еще две ветви магнитных возбуждений ( $w$  и  $nw$ ). Согласно [4],  $w$ -возбуждения соответствуют колебаниям доменных границ, а энергия  $nw$ -возбуждений, локализованных вблизи доменных границ, отличается от энергии внутрigrаничных магнонов из-за дипольного взаимодействия колебаний намагниченностей соседних доменов, антипараллельных друг другу. При малых (близких к нулю) волновых векторах  $w$ - и  $nw$ -возбуждения даже в изотропном ферромагнетике имеют соответствующие энергии. Поэтому экспериментальные дисперсионные кривые спиновых волн реальных (многодоменных) ферромагнетиков, в которых существует значительная плотность состояний таких магнитных возбуждений, показывают энергетические щели.

В то же время остается неясным — присутствует ли заметная в эксперименте плотность состояний этих типов низкоэнергетических магнитных возбуждений только в инварных сплавах или она имеет место и в других

магнитных материалах? Чтобы ответить на этот вопрос, нам представлялось разумным провести энергетический анализ малоуглового рассеяния нейтронов и измерения температурной зависимости коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите. Результаты измерений, полученные в таком локализованном магнетике (в отличие от инварных сплавов переходных металлов, которые в значительной степени являются коллективизированными ферромагнетиками), должны способствовать как дальнейшему выяснению физической природы самих длинноволновых магнитных возбуждений, так и их возможной связи с магнитообъемными эффектами инварного типа.

## 2. Методики измерений

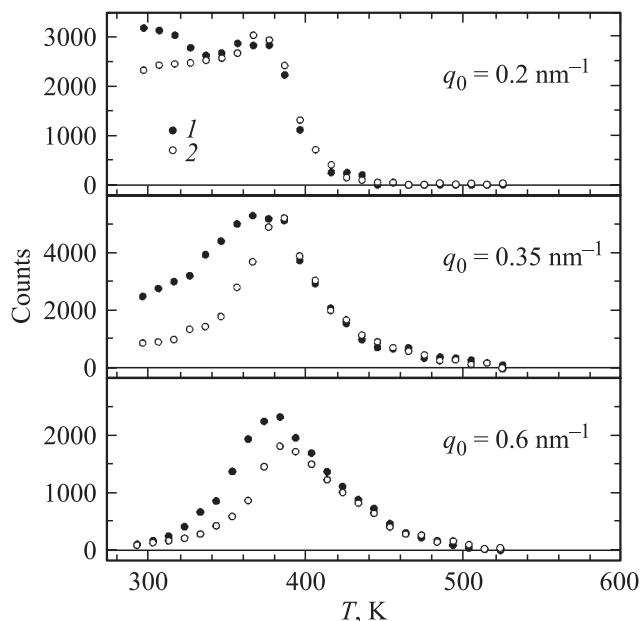
Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите были выполнены на трехосевом нейтронном спектрометре. Длина волны падающих на образец нейтронов, сформированная двойным кристалл-монокроматором из пиролитического графита (плоскость отражения (002)), составляла 0.3 нм. В качестве анализатора использовали плоскость (111) деформированного монокристалла германия. Энергетический анализ рассеянных нейтронов проводился методом постоянного угла рассеяния. Образец был в форме цилиндра диаметром 10 и высотой 15 мм.

Температурная зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите измерена на кварцевом dilatометре типа DL-1500 RHP фирмы ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме нагрева/охлаждения с постоянной скоростью нагрева 2 К/мин в атмосфере чистого гелия при давлении  $P \approx (55-70)$  кПа. Образец представлял собой цилиндр, изготовленный из  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррита, диаметром 5 и высотой 5 мм. Погрешность измерений среднего КТЛР во всем интервале температуры 80–600 К составляла не более  $\pm 0.35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

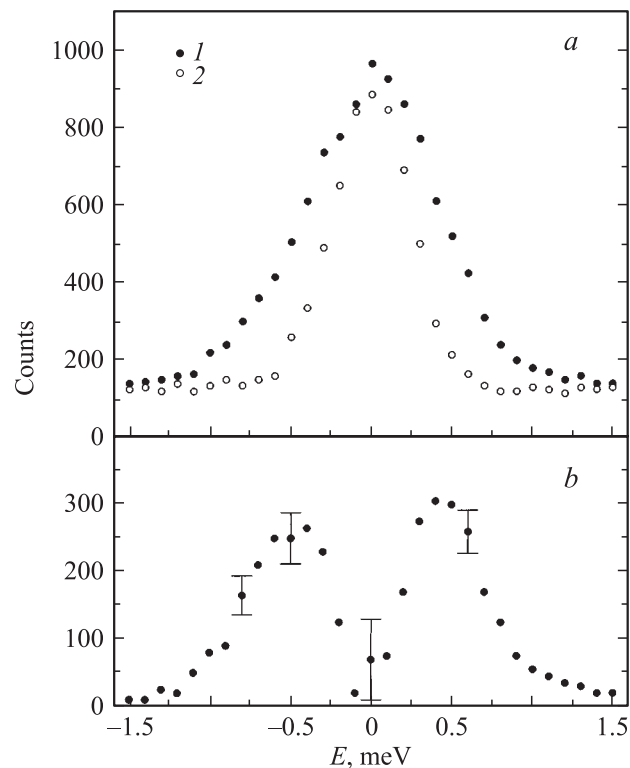
### 3. Результаты экспериментов

В феррите  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$  ( $T_C \cong 390$  К) были проведены измерения температурных зависимостей интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов при различных углах рассеяния ( $q_0$ ). Чтобы выделить неупругую составляющую рассеянных нейтронов, измерения на трехосевом спектрометре выполнены как в режиме обычного дифрактометра (без кристалла-анализатора), так и с использованием кристалла-анализатора, установленного на длину волны первичного пучка нейтронов. Некоторые результаты измерений показаны на рис. 1. Как следует из этого рисунка, неупругая составляющая рассеяния нейтронов (соответствующая разнице между кривыми 1, 2) существует уже в начале измеренного интервала углов рассеяния ( $q_0$ ) при комнатной температуре. С ростом  $q_0$  она смещается в сторону более высоких температур и появляется даже несколько выше  $T_C$ .

Энергетический анализ рассеянных на  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите нейтронов, выполненный для фиксированных углов рассеяния и температур, показал, что при температурах, где (согласно рис. 1) нет неупругой составляющей рассеяния нейтронов, возникают пики с полной шириной на половине максимума (FWHM), примерно равной инструментальному разрешению спектрометра. Однако в области температур, соответствующих неупругой составляющей рассеяния, энергетический анализ дает широкие максимумы, в которых FWHM значительно превышает энергетическое разрешение прибора. На рис. 2, *a* в качестве примера показаны



**Рис. 1.** Сравнение (после вычета фона и нормировки) температурных зависимостей интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов, измеренных без анализатора (1) и с анализатором (2) в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите. Коллимации при различных углах рассеяния:  $q_0 = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  ( $\alpha_1 = 10'$ ,  $\alpha_2 = 10'$ ,  $\alpha_3 = 15'$ );  $q_0 = 0.35, 0.6 \text{ nm}^{-1}$  ( $\alpha_1 = 10'$ ,  $\alpha_2 = 30'$ ,  $\alpha_3 = 15'$ ).



**Рис. 2.** *a*) Спектры энергетического анализа малоуглового рассеяния нейтронов в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите при 333 (1) и 433 К (2). *b*) Разностный спектр, полученный путем вычитания кривой 2 из кривой 1.

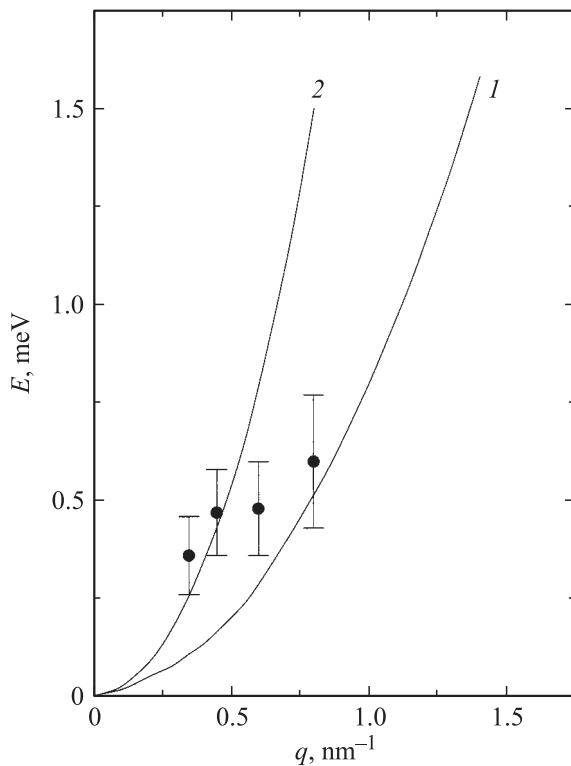
результаты этих измерений для угла рассеяния, соответствующего  $q_0 = 0.35 \text{ nm}^{-1}$ . Здесь приведены спектры энергетического анализа при двух температурах: светлыми кружками показаны результаты, соответствующие температуре, где (согласно рис. 1) нет неупругого вклада, а темными кружками — где этот вклад присутствует. Видно, что спектр энергетического анализа, представленный темными кружками, имеет форму, отличную от гауссиана, и его FWHM значительно больше, чем у спектра обозначенного светлыми кружками.

Чтобы выделить особенности, присущие таким спектрам, была проведена процедура вычитания аппаратного вклада из экспериментальных кривых. В качестве инструментального вклада использовали пики энергетического анализа, измеренные при температурах, где нет неупругого вклада. Полученные таким способом спектры чисто магнитного неупругого рассеяния нейтронов имеют структуру двух максимумов со сбросом и приобретением энергии нейтронов. На рис. 2, *b* приведены результаты такого вычитания для угла рассеяния, соответствующего  $q_0 = 0.35 \text{ nm}^{-1}$ . Здесь в качестве аппаратного вклада был взят пик энергетического анализа при  $T = 433$  К. Как видно, получившийся чисто магнитный спектр состоит из двух разрешенных друг от друга максимумов с приблизительно равной по абсолютной величине энергией.

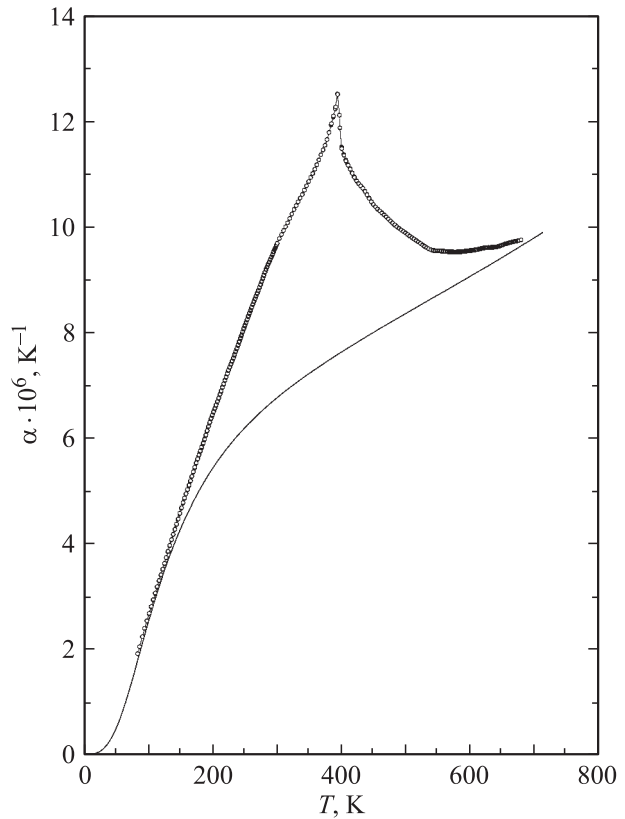
Характерной особенностью этих максимумов является слабая зависимость их энергии от волнового вектора при постоянной температуре, которая указывает на существование энергетической щели в спектре соответствующих им магнитных возбуждений. Результаты такой зависимости для нескольких волновых векторов показаны на рис. 3, где для сравнения приведены (полученные в предположении квадратичного закона  $E = D(T)q^2$ ) расчетные дисперсионные кривые спиновых волн при двух различных коэффициентах обменной жесткости  $D(T)$ . Из такого сравнения видно, что экспериментально определенные энергии низкоэнергетических магнитных возбуждений при различных волновых векторах не совпадают с дисперсионными кривыми спиновых волн хольштейн-примаковского типа при любых коэффициентах спин-волновой жесткости  $D(T)$ .

Как было отмечено выше, длинноволновые низкоэнергетические магнитные возбуждения подобного типа обнаружены в инварных сплавах переходных металлов на основе железа, которые показывают аномальное поведение коэффициента теплового расширения. Поэтому чтобы выяснить, существует ли корреляция между этими магнитными возбуждениями и магнитообъемным эффектом инварного типа, мы провели измерения коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  в  $\text{Zn}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -феррите.

Результаты измерений приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что температурное поведение  $\alpha(T)$  характе-



**Рис. 3.** Энергии максимумов магнитного неупругого рассеяния нейтронов в зависимости от волнового вектора в  $\text{Zn}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -феррите при 333 К. Коэффициенты обменной жесткости  $D$ ,  $\text{meV} \cdot \text{Å}^2$ : 1 — 80, 2 — 220.



**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  в  $\text{Zn}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -феррите.

ризуется резкой (пикообразной) зависимостью при прохождении через точку Кюри. Здесь же (для сравнения) сплошной линией показан решеточный вклад в коэффициент теплового расширения, рассчитанный по формуле Грюнайзена [5]. Эта кривая получена при температуре Дебая  $T_D = 415$  К, которая установлена из низкотемпературных измерений теплоемкости. Сопоставление результатов измерений и расчетной кривой показывает, что экспериментальные данные  $\alpha(T)$  в широком температурном интервале значительно больше решеточного вклада. Эта разница соответствует магнитному вкладу в коэффициент теплового расширения  $\text{Zn}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -феррита, который достигает максимума в  $T_C$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Магнитное упорядочение в оксидах шпинельного типа обусловлено (главным образом) косвенным обменным взаимодействием, так как магнитоактивные катионы, которые находятся в тетраэдрических (A)- и октаэдрических (B)-позициях, не являются ближайшими соседями, а разделены расположенными между ними анионами. Это косвенное обменное взаимодействие определяется степенью перекрытия  $d$ -орбиталей катионов с  $p$ -орбиталями аниона. Следовательно, величина такого обменного взаимодействия зависит как от межионного расстояния, так и от угла связи катион–анион–катион. Наиболее

сильным оказывается межподрешеточное  $J_{AB}$ -взаимодействие. Из внутриподрешеточных взаимодействий  $J_{BB}$  занимает промежуточное положение, а  $J_{AA}$  — самое слабое. Согласно модели Нееля, в ферритах (в основном состоянии) магнитные моменты катионов, находящихся в различных подрешетках, направлены антипараллельно друг другу, а существование результирующего магнитного момента связано с неэквивалентностью подрешеток. Из этого следует, что такая модель пригодна только для ферритов, в которых межподрешеточные взаимодействия гораздо больше внутриподрешеточных [6].

Действительно, с помощью этой модели нельзя объяснить поведение среднего магнитного момента и температуры Кюри в  $Zn_cMn_{1-c}Fe_2O_4$ -феррите в широкой области концентраций Zn. В этом феррите при замещении магнитных катионов Mn немагнитными катионами Zn (при малых концентрациях последнего) наблюдается линейное увеличение среднего магнитного момента  $\mu$ . Такое поведение результирующего магнитного момента связано с уменьшением намагниченности тетраэдрической (A)-подрешетки из-за разбавления ее диамагнитными ионами Zn. В то же время в области концентраций Zn, когда  $c > 0.4$  (где находится и исследуемый нами  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррит), происходит отклонение  $\mu$  от линейного поведения и обращение его в нуль при некотором критическом значении  $c = c_0$ . Температура Кюри таких ферритов тоже уменьшается с ростом содержания Zn и становится равной нулю при  $c = c_0$ .

Чтобы объяснить такое поведение результирующего магнитного момента и температуры Кюри, в работе [7] была использована модель неколлинеарной магнитной структуры. Согласно этой модели, причиной указанного выше поведения  $\mu$  в Mn-Zn-ферритах (при концентрации Zn  $c > 0.4$ ) является конкуренция межподрешеточных  $J_{AB}$ - и внутриподрешеточных  $J_{BB}$ -обменных взаимодействий. Величины этих обменных интегралов зависят от степени замещения магнитных катионов Mn на немагнитные катионы Zn. Проекция магнитных моментов на направление Z в тетраэдрических (A)- и октаэдрических (B)-узлах соответствуют ферримагнитному порядку. Перпендикулярные проекции могут иметь антиферромагнитный порядок, зависящий от внутриподрешеточных обменных взаимодействий. В отличие от модели Яффета-Киттеля [8] в этом случае магнитные моменты не только в (B)-, но и в (A)-подрешетках составляют угол, отличный от 0 и 180° по отношению к Z-направлению.

Следовательно,  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррит является магнетиком с конкурирующим обменным взаимодействием и имеет неколлинеарную магнитную структуру. В связи с этим можно предположить, что неколлинеарная магнитная структура (так же как обусловленная конкурирующим обменным взаимодействием неоднородная магнитная структура в инварных сплавах на основе железа [9]) способствует распаду больших доменов на мелкие в широком температурном интервале ниже точки Кюри. При этих температурах в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите увеличивается число доменов и протяженность доменных границ, что приводит (соответственно)

к росту плотности состояний длинноволновых  $pw$ - и  $w$ -магнитных возбуждений. Это имеет место в обоих магнитных материалах, несмотря на то что феррит является локализованным, а инварные сплавы переходных металлов на основе железа — в большей степени коллективизированные магнетики. Поэтому можно считать, что плотность состояний длинноволновых низкоэнергетических магнитных возбуждений ( $w$ - и  $pw$ -типа) увеличивается в любых магнетиках, где существует конкурирующее обменное взаимодействие. Такое увеличение плотности состояний длинноволновых магнитных возбуждений влияет на спонтанную намагниченность в подобного сорта магнитных материалах.

В то же время оно не может быть прямо связано с инварным эффектом, так как рост плотности состояний  $w$ - и  $pw$ -магнитных возбуждений обусловлен дипольным взаимодействием, которое формирует доменную структуру магнетиков, но является слабым, чтобы привести к аномальному поведению теплового расширения [9]. Подтверждением этого являются и результаты дилатометрических измерений в настоящей работе, из которых следует (рис. 4), что температурное поведение коэффициента теплового расширения в  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите показывает зависимость другого знака, чем в инварных сплавах переходных металлов на основе железа [10].

## 5. Заключение

В  $Zn_{0.55}Mn_{0.45}Fe_2O_4$ -феррите (как и в инварных сплавах переходных металлов на основе железа) из-за конкурирующего обменного взаимодействия увеличена плотность состояний внутриграницных  $w$ - и локализованных вблизи доменных границ  $pw$ -магнитных возбуждений. Это оказывает влияние на поведение спонтанной намагниченности в обоих типах магнитных материалов, но не определяет величину и знак магнитообъемного эффекта.

## Список литературы

- [1] Y. Ishikawa, M. Kohgi, S. Onodera, B.H. Grier, G. Shirane. *Solid State Commun.* **57**, 535 (1986).
- [2] N. Rosov, J.W. Lynn, J. Kastner, E.F. Wassermann, T. Chattopadhyay, H. Bach. *J. Appl. Phys.* **75**, 6072 (1994).
- [3] Ю.Н. Михайлов, В.А. Казанцев. *Письма в ЖЭТФ* **80**, 226 (2004).
- [4] М.И. Куркин, А.П. Танкеев. *ФММ* **36**, 1149 (1973).
- [5] F.C. Nix, D. Mac Nair. *Phys. Rev.* **60**, 597 (1941).
- [6] С. Крупичка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. Мир, М. (1976). Т. 1. С. 263.
- [7] С.Ф. Дубинин, С.К. Сидоров, Ю.Г. Чукалкин, В.Д. Пархоменко, Б.Н. Гошицкий, В.Г. Вологин, В.В. Петров. В сб.: *Нейтроннография металлов, сплавов и соединений* / Под ред. С.К. Сидорова. УНЦ АН СССР, Свердловск (1977). С. 4.
- [8] Y. Yaffet, Ch. Kittel. *Phys. Rev.* **87**, 290 (1952).
- [9] Ю.Н. Михайлов, В.А. Казанцев. *ЖЭТФ* **130**, 686 (2006).
- [10] А.И. Захаров, А.З. Меньшиков, А.С. Уралов. *ФММ* **36**, 1306 (1973).