

УДК 539.124.172

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ $ZnFe_2O_4$

Ю. Г. Чукалкин, В. Р. Штирц

Нейтроннографическими и магнитными методами в интервале температур 4.2—300 К исследовался образец цинкового феррита. Установлено, что при 4.2 К в цинковом феррите сосуществуют дальний и ближний антиферромагнитный порядок. Дальний порядок разрушается при 9—10 К, а ближний существует до температур порядка 100 К, обуславливая тем самым совокупность «аномальных» магнитных свойств образца. Показано, что максимум магнитной восприимчивости, используемый экспериментаторами для определения температуры Нееля, фактически соответствует в цинковом феррите наиболее интенсивному разрушению ближнего антиферромагнитного порядка.

Медленно охлажденный цинковый феррит содержит магнитные ионы Fe^{3+} только в октаэдрической (В) подрешетке и по этой причине представляет несомненный интерес для исследования внутримолекулярных отрицательных обменных взаимодействий в структуре шпинели. Антиферромагнетизм цинкового феррита не является тривиальным. Теоретический анализ показывает [1, 2], что основное магнитное состояние сильно вырождено в силу топологических особенностей октаэдрической подрешетки и поэтому образование дальнего магнитного порядка затруднено. Нейтроннографические исследования [3—6] тем не менее свидетельствуют о возникновении при низких температурах дальнего антиферромагнитного (AF) порядка, который чрезвычайно чувствителен к стехиометрии образца. Возможные механизмы снятия вырождения достаточно подробно обсуждаются в работах [5, 6]. Мы же обратим внимание на следующие несоответствия в экспериментальных данных, приводимых в литературе. Нейтроннографические и мессбауэровские исследования [4, 5, 7], измерения теплоемкости [8] однозначно указывают на разрушение дальнего AF порядка в $ZnFe_2O_4$ при 9.5—10 К, тогда как температура Нееля T_N , определяемая по местоположению максимума магнитной восприимчивости χ (минимума χ^{-1}), равна 15—20 К [9, 10]. Отрицательное обменное взаимодействие J_{BB} весьма слабое (парамагнитная температура Кюри $\Theta_p \sim 0$ К), однако зависимость $\chi^{-1}(T)$ описывается законом Кюри—Вейсса лишь при температурах, превышающих 300 К [9]. Отклонения, наблюдаемые при более низких температурах, могут быть обусловлены спиновыми корреляциями, существующими в широком интервале температур. Наблюдаемые различия иногда пытаются объяснить неидентичностью образцов, исследуемых различными авторами. По этой причине мы с помощью нейтроннографических и магнитных методик предприняли комплексное исследование магнитного состояния одного и того же образца цинкового феррита.

1. Методики и образец

Нейтроннографические измерения проводили в интервале температур 4.2—300 К на дифрактометрах с длинами волн 0.129 и 0.180 нм. Монохроматизацию тепловых нейтронов осуществляли путем отражения соответственно от сдвоенных медных монокристаллов и деформированного

монокристалла германия. Намагниченность (восприимчивость) измеряли с помощью магнетометра с вибрирующим образцом в статических магнитных полях до $1.6 \cdot 10^6$ А/м. Динамическую магнитную восприимчивость на частоте 60 Гц измеряли мостом взаимной индуктивности, аналогичном описанному в работе [11]. Амплитудное значение магнитного поля не превышало 350 А/м. Исследовали тот же образец цинкового феррита, что и в работе [6]. Рентгеновские исследования показали, что образец является однофазным. Параметр решетки при комнатной температуре $a = 0.8439$ (1) нм. Кислородный параметр, рассчитанный из нейтронограммы,

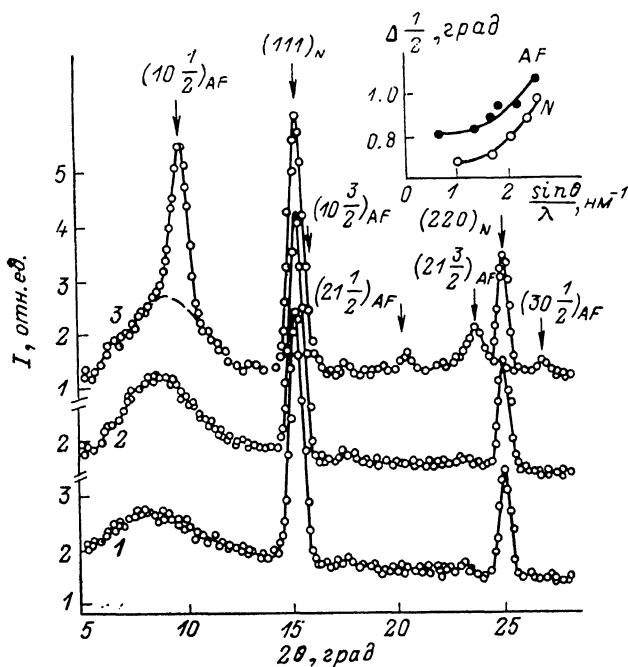


Рис. 1. Нейтронограммы цинкового феррита при $T=24$ (1), 14 (2), 4.2 К (3), $\lambda=0.129$ нм. На вставке — угловые зависимости полуширины $\Delta_{1/2}$ антиферромагнитных (AF) и ядерных (N) рефлексов ($\lambda=0.18$ нм).

измеренной при комнатной температуре, равен 0.3852 (4). Ионов железа в тетраэдрических (A) позициях структуры шпинели не обнаружено (погрешность $\sim 3\%$). Приведенные структурные параметры близки к литературным данным [4, 12].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, на нейтронограмме цинкового феррита при 4.2 К наряду с ядерными отражениями $(111)_N$, $(220)_N$, характерными для структуры шпинели, присутствуют четко выраженные антиферромагнитные рефлексы звезды $K_3=2\pi/a \{1\ 0\ 1/2\}$. Вместе с тем наблюдаются диффузные максимумы магнитного происхождения. Особенно отчетливо выражен диффузный максимум в окрестности рефлекса $(1\ 0\ 1/2)$. Его центр тяжести слегка смещен в сторону меньших относительно $(1\ 0\ 1/2)$ углов. Наблюдаемая дифракционная картина свидетельствует о сосуществовании в ZnFe_2O_4 при 4.2 К ближнего и дальнего AF порядков. Форма брэгговских ядерных и антиферромагнитных рефлексов хорошо описывается гауссианом, однако ширина на половине высоты ($\Delta_{1/2}$) AF рефлексов заметно больше (см. вставку на рис. 1). Полагая, что наблюдаемое уширение AF рефлексов обусловлено конечным размером доменов, находим, что характерный размер AF домена составляет около 40 нм. Аналогичные

оценки, выполненные на основе полуширины диффузного максимума, приводят к характерному размеру области ближнего AF порядка ~ 1.6 нм.

Увеличение температуры приводит к разрушению брэгговских AF рефлексов при температуре 9–10 К (рис. 2). Диффузный AF максимум отчетливо виден и при более высоких температурах. Центр тяжести AF максимума смещается в сторону меньших углов по мере увеличения температуры. Как видно из рис. 2 (кривая 2), ближний AF порядок интенсивно разрушается в интервале температур 15–30 К, а его следы обнаруживаются до температур ~ 100 К. Температурные зависимости динамической восприимчивости и удельной намагниченности σ имеют максимум при 23 К (кривые 3, 4), что соответствует наиболее интенсивному разрушению ближнего AF порядка. Именно этот максимум, основываясь на магнитных данных, ассоциируют иногда с температурой Нелля [9, 10].

Исходя из интегральных интенсивностей, можно грубо оценить, что при 4.2 К большие AF домены занимают примерно 1/3 объема образца. Согласно расчетам в рамках теории непрерывальной перколяции [13–15], при такой их концентрации должен существовать бесконечный AF клас-

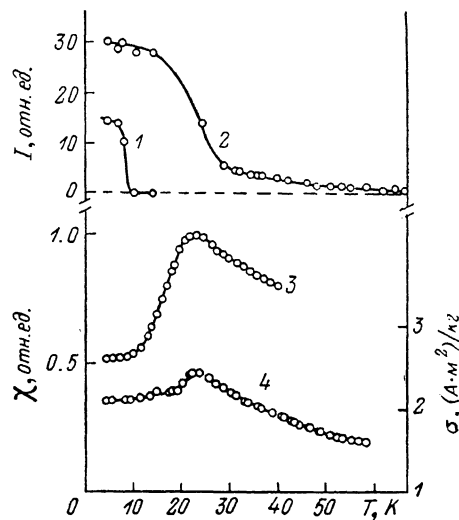


Рис. 2. Температурные зависимости интегральной интенсивности брэгговского рефлекса ($10^{1/2}$) (1), диффузного максимума (2), динамической восприимчивости (3) и удельной намагниченности (4).

тер. Таким образом, можно утверждать, что при 4.2 К существует дальний AF порядок, который разрушается при 9–10 К.

Основываясь на традиционных представлениях (см., например, [16]), следует ожидать максимума магнитной восприимчивости в точке магнитного фазового превращения T_N . Эксперимент показывает (рис. 2), что восприимчивость практически постоянна в интервале температур 4.2–9 К, а при $T > T_N$ заметно возрастает, что обусловлено переходом части объема образца в парамагнитное состояние. Такое anomalous поведение восприимчивости обусловлено, вероятно, топологическими фрустрациями отрицательных обменных связей в В-узлах структуры шпинели. В работе [17], где теоретически анализируются магнитные свойства фрустрированного гейзенберговского антиферромагнетика, показано, что фрустрации приводят к росту поперечной восприимчивости χ_{\perp} при понижении температуры от T_N . Поскольку для поликристаллического образца с кубической структурой $\chi_p = 1/3\chi_{\parallel} + 2/3\chi_{\perp}$, то предсказываемый в [17] рост χ_{\perp} может в значительной степени компенсировать убывание χ_{\parallel} таким образом, что χ_p слабо зависит от температуры.

Рассмотрим подробнее ближний AF порядок в цинковом феррите. Характерной особенностью малых AF частиц (или AF корреляций малого размера) является их так называемый «суперантиферромагнетизм» по Неллю [18], т. е. отсутствие точной компенсации магнитного момента в пределах частицы. Исходя из размера 1.6 нм, определенного из нейтронографических данных, можно ожидать проявления «суперантиферромагнетизма» в интервале температур 4.2–100 К для $ZnFe_2O_4$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости χ^{-1} , измеренные в различных магнитных полях. Восприимчивость в данном случае определяется как $\chi = \sigma/H$. Как видно, магнитная восприимчивость не описывается законом Кюри–Вейсса и зависит от величины магнитного поля

до температур $\sim 115-120$ К, что указывает на существование спиновых корреляций с ненулевым магнитным моментом. AF корреляции, согласно нейтронографическим данным, также прослеживаются до температур порядка 100 К. Спиновые корреляции с нескомпенсированным моментом должны также привести к появлению рассеяния нейтронов «вперед» магнитного происхождения.

На рис. 4 приведены угловые зависимости рассеяния нейтронов в области малых углов в координатах $\ln J - q^2$ ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ — угол рассеяния, J — интенсивность рассеянных нейтронов). При 300 К цинковый феррит находится в чисто парамагнитном состоянии. Основные вклады в дифференциальное сечение малоуглового рассеяния нейтронов: некогерентное, многократное и парамагнитное рассеяние, которое составляет $\sim 3/4$ от общего сечения. Слабая зависимость интенсивности от угла рассеяния, наблюдаемая при 300 К, обусловлена квадратичной зави-

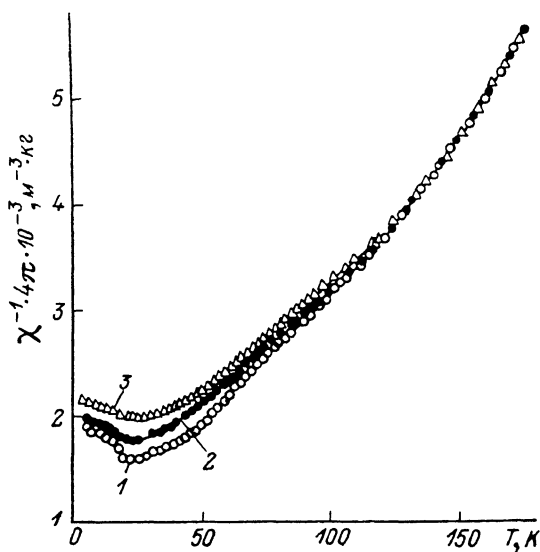
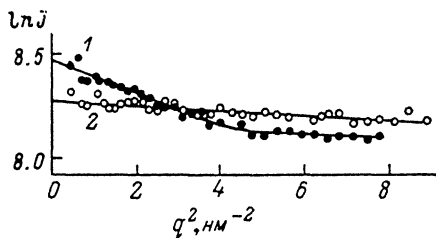


Рис. 3. Температурные зависимости обратной восприимчивости, измеренной в различных статических полях.

1 — $3.2 \cdot 10^6$, 2 — $6.4 \cdot 10^6$, 3 — $1.28 \cdot 10^7$ А/м.

симостью сечения парамагнитного рассеяния от величины магнитного фактора иона Fe^{3+} $f = f(q)$. Охлаждение $ZnFe_2O_4$ до 30 К приводит к уменьшению парамагнитного рассеяния и появлению небольшого по величине, но отчетливо выраженного малоуглового рассеяния нейтронов. Согласно нейтронографическим данным (рис. 2), при 30 К доля объема кристалла, занятого AF корреляциями, относительно невелика. По этой причине можно ожидать, что малоугловое рассеяние будет описываться асимпто-

Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов ($\lambda = 0.18$ нм) от квадрата модуля переданного квазипульса при $T = 30$ К (1) и 300 К (2).



тикой Гинье [19]: $d\sigma/d\Omega \sim \exp(-q^2 R_g^2)$, где R_g — радиус инерции магнитной неоднородности. Действительно, как видно из рис. 4, зависимость $\ln J$ от q^2 при 30 К в области малых углов является линейной. Воспользовавшись этим обстоятельством и полагая, что магнитные неоднородности имеют сферическую форму, мы нашли, что их диаметр составляет ~ 1.3 нм. Указанная величина близка к характерному размеру AF корреляций, найденному ранее из нейтронографических данных. Суммируя совокупность экспериментальных результатов, можно утверждать, что цинковый феррит является «суперантиферромагнетиком» до температур 100—120 К. Аномальное поведение магнитных свойств в области низких температур находит естественное объяснение в рамках этой концепции.

Автор работы [9] пытался объяснить низкотемпературные отклонения зависимости $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри—Вейсса, предположив, что часть ионов Zn^{2+} локализуется в B -позициях, вытесняя тем самым небольшую

долю (~ 0.06 на молекулу) ионов Fe^{3+} в тетраэдрические (А) позиции. Ион Fe^{3+} , локализованный в А-позициях, имеет 12 соседних Fe^{3+} в В-подрешетке на расстоянии 0.35 нм и вследствие сильного междоузельного АВ взаимодействия образует спиновую корреляцию, существующую до достаточно высоких температур. По нашему мнению, такое объяснение вряд ли является состоятельным в свете следующих данных. Ионы Zn^{2+} имеют большую энергию предпочтения к тетраэдру [20] и поэтому при достаточно медленном охлаждении всегда локализуются в А-позициях. Детальные исследования [21] показали, что даже при закалке цинкового феррита от 1200 °С доля ионов Zn^{2+} (В) не превышает 0.014 на молекулу. Более того, спиновые корреляции, предлагаемые в [9], являются ферромагнитными корреляциями и на нейтронограммах должны проявляться вблизи ядерных брэгговских рефлексов. В настоящей работе показано, что в цинковом феррите существуют только АF корреляции, наблюдаемые вблизи антиферромагнитных брэгговских рефлексов.

Авторы благодарят С. Ф. Дубинина и В. Г. Вологина за полезные дискуссии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Anderson P. W. Phys. Rev., 1956, vol. 102, N 4, p. 1008—1013.
- [2] Sinha K. P., Sinha A. P. B. J. Phys. Soc. Jap., 1962, vol. 17, Suppl. B-1, p. 443—448.
- [3] Hastings J. H., Corliss L. H. Phys. Rev., 1956, vol. 102, N 6, p. 1460—1463.
- [4] Boucher B., Buhl R., Perrin M. Phys. St. Sol., 1970, vol. 40, N 1, p. 171—182.
- [5] König U., Bertaut E. F., Gros Y., Mitrikov M. Sol. St. Commun., 1970, vol. 8, N 10, p. 759—764.
- [6] Вологин В. Г. ФТТ, 1987, т. 29, № 8, с. 2323—2332.
- [7] Sawicki J. Czech. J. Phys. B, 1967, vol. 17, N 4, p. 371—375.
- [8] Grimes D. M., Edgar F., Westrum Jr. J. Appl. Phys., 1958, vol. 29, N 3, p. 384—385.
- [9] Lotgering F. K. J. Phys. Chem. Sol., 1966, vol. 27, N 1, p. 139—145.
- [10] Степанов Г. Н., Безматерных Л. Н. В кн.: Магнитные и резонансные свойства магнитных материалов. Красноярск, 1980, с. 37—40.
- [11] Brodbeck C. M., Bukrey R. R., Hoeksema J. T. Rev. Sci. Instrum., 1978, vol. 49, N 9, p. 1279—1281.
- [12] Balanda M., Szytula A., Dimitrigewic Z., Todorowic J. Phys. St. Sol., 1969, vol. 32, N 1, p. K91—K93.
- [13] Shante V. K., Kirpatric S. Adv. Phys., 1971, vol. 20, N 85, p. 325—357.
- [14] Pike G. E., Seager C. H. Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 4, p. 1421—1434.
- [15] Скал А. С., Шкловский Б. Н. ФТП, 1973, т. 7, № 10, с. 1589—1594.
- [16] Смарт Дж. Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. 271 с.
- [17] Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. ЖЭТФ, 1987, т. 93, в. 3 (9), с. 1060—1073.
- [18] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [19] Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979. 343 с.
- [20] Vologin V. G., Dubinin S. F., Parkhomenko V. D. et al. Phys. St. Sol. (a), 1976, vol. 38, N 2, p. K147—K150.
- [21] Нечай Е. Ф. Автореф. канд. дисс. Минск, 1969.

Институт физики металлов УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
21 марта 1988 г.