

УДК 541.139 : 546.723

АНИФЕРРО-ФЕРРИМАГНИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРИ КЛАСТЕРНОМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИИ $ZnFe_2O_4$

Ю. Г. Чукалин, В. Р. Штириц, Б. Н. Гощицкий

Магнитными и нейтронографическими методами исследовали магнитное состояние цинкового феррита при введении различных концентраций (от 0 до 0.99) ферримагнитных кластеров, образующихся в результате локального структурного разупорядочения. В упорядоченном состоянии цинковый феррит является антиферромагнетиком, а в полностью разупорядоченном — коллинеарным ферримагнетиком. Установлено, что при кластерном разупорядочении в широком интервале концентраций существуют антиферро- и ферримагнитные спиновые корреляции. Их взаимодействие обусловливает появление магнитного состояния типа спиновое стекло. Обсуждение результатов проводится с позиций теории протекания в континуальной среде.

В последние несколько лет интенсивно исследуются как экспериментально, так и теоретически магнитные состояния твердых растворов (металлические сплавы, магнитные диэлектрики и т. д.), в которых в зависимости от концентрации компонент реализуется ферро (ферри)магнитный (ФМ) либо антиферромагнитный (АФМ) порядок при неизменном типе кристаллической решетки [¹⁻¹¹]. Особый интерес представляет магнитное состояние в окрестности так называемой критической концентрации C_0 , где один тип дальнего магнитного порядка сменяется другим. В результате конкурирующего характера обменных взаимодействий здесь могут образоваться магнитные состояния типа спинового стекла (СС), характеризуемые отсутствием какого-либо дальнего магнитного порядка либо сочетающие при низких температурах типичные для ФМ (АФМ) и СС свойства. Физически очевидно, что в магнитно-концентрированных системах, по крайней мере с локализованными магнитными моментами и короткодействующим обменом, существенную роль в формировании магнитного состояния должны играть кластеры ФМ или АФМ связанных спинов, образующихся в результате локальных концентрационных неоднородностей. Поэтому несомненный интерес представляет модельная ситуация, когда ФМ кластеры контролируемым образом вводятся в АФМ матрицу и исследуется магнитное состояние в зависимости от их концентрации.

В качестве объекта исследования был выбран цинковый феррит $Zn_{1-x}Fe_x[Zn_xFe_{2-x}]O_4$, обладающий структурой шпинели и содержащий катионы металлов в тетраэдрических (A) и октаэдрических (B) позициях. Цинковый феррит можно считать модельным объектом по следующим причинам: 1) магнитный момент иона Fe^{3+} локализован и близок к чисто спиновому значению $5\mu_B$; 2) ионы Fe^{3+} находятся в S-состоянии и практически не вносят вклада в магнитокристаллическую анизотропию; 3) косвенный обмен является короткодействующим, т. е. можно ограничиться приближением ближайших соседей; 4) все три типа обменных взаимодействий отрицательны, при этом $|J_{AB}| \gg |J_{BB}|, |J_{AA}|$.

В упорядоченном состоянии ($x=0$) цинковый феррит является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N \approx 10$ К [^{12, 13}], а в полностью разупорядоченном ($x=0.67$) — коллинеарным ферримагнетиком с температурой Кюри $T_C = 625$ К и молекулярным магнитным моментом $3.3\mu_B$ [¹⁴].

Контролируемое введение разупорядоченных ферримагнитных кластеров в исходную АФМ матрицу удобно осуществить с помощью облучения быстрыми нейтронами [15].

1. Образцы и методики

Исследовались образцы цинкового феррита той же партии, что и в работах [12, 13]. Аттестация образцов в исходном состоянии приведена в [13]. Ферримагнитные разупорядоченные кластеры (ФМРК) создавали путем облучения образцов быстрыми ($E_n \geq 1$ МэВ) нейтронами в тепловыделяющей сборке ядерного реактора при температуре, не превышающей 70–80 °C. Объемную долю образца, занятую ФМРК, предварительно рассчитывали по формуле [15] $C=1-\exp(-\beta\Phi)$, где $\beta=2.8 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$, Φ — флюенс быстрых нейтронов. При дальнейших исследованиях величина C уточнялась по изменению параметра решетки образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, которые в качестве индикаторов сопровождения облучались совместно с исследуемыми образцами. В работах [15, 16] показано, что увеличение параметра элементарной ячейки Δa линейно связано с C . Таким способом были приготовлены образцы со следующими величинами C : 0, 0.13, 0.17, 0.24, 0.32, 0.43, 0.50, 0.63, 0.71, 0.79, 0.86, 0.95, 0.99. Погрешность определения C не превышает 0.01–0.015. В работе [17] с помощью магнитных методов установлено, что каждый первично выбитый быстрым нейтроном атом в конечном итоге приводит к образованию в среднем 300 разупорядоченных микробластей диаметром (в сферическом приближении) ~ 1.2 нм и одной более крупной диаметром ~ 3.5 нм. Проведенные нами исследования малоуглового рассеяния нейтронов от образца с $C=0.13$ при комнатной температуре привели к близким значениям размеров ФМРК (~ 1.0 и 2.7 нм). Существенно отметить, что $\sim 90\%$ разупорядоченного объема составляют ФМРК размером ~ 1.0 нм.

Нейтронографические и магнитные методики, использованные для исследования магнитного состояния образцов, описаны в работе [13].

2. Результаты и их обсуждение

1. **Ферримагнетизм.** На рис. 1 приведены полевые зависимости удельной намагниченности при 4.2 К образцов, содержащих различную концентрацию ФМРК. Зависимость $\sigma(H)$ для исходного образца слабо отличается от линейной. Введение небольшого количества ФМРК ($C=0.13, 0.17$) приводит к появлению нелинейности в слабых полях и заметному увеличению намагниченности. Кривые намагниченности таких образцов при повышенных температурах хорошо описываются модифицированной (учитывающей дисперсию ФМРК) функцией Ланжевена [17]. При дальнейшем увеличении C до 0.71 намагниченность существенно растет, а при более высоких значениях C начинает уменьшаться. Магнитная насыщаемость в больших полях уменьшается при увеличении концентрации ФМРК начиная с образца с $C=0.32$. Кривая намагничивания для образца с $C=0.99$ характерна для коллинеарного ФМ.

Учитывая статистический характер образования ФМРК при нейтронном облучении [15], дальнейший анализ результатов логично провести в рамках теории протекания в континуальной среде [18]. Напомним основные ее положения применительно к нашему случаю. По мере увеличения концентрации взаимно перекрывающихся ФМРК неизбежно наступает момент, когда возникает топологически бесконечный разупорядоченный кластер (БК). Выше этой критической концентрации C_p' будет одновременно существовать как исходный упорядоченный, так и разупорядоченный БК (следствие трехмерности пространства). И паконец, при достижении следующей критической концентрации C_p'' исходный упорядоченный БК распадается на отдельные конечные и останется только разупорядоченный БК. Расчеты показывают, что $C_p'' \approx 0.97$ [19, 20] и $C_p' \approx 0.29$ [21, 22] для однородных перекрывающихся сфер. Расчеты, проведенные для раз-

личных гауссовых реализаций, приводят к значению $C'_p=0.17$ [18]. Образование БК есть фазовый переход. Параметром порядка при таком фазовом переходе является мощность БК ($P(C)$) — вероятность конечного кластера принадлежать к БК [23]. Аналогичные соображения применимы, по-видимому, и при разрушении БК в районе C''_p . Таким образом, превращение из упорядоченного состояния в полностью разупорядоченное при кластерном механизме должно происходить через два фазовых перехода.

Вспомним теперь, что разупорядоченные кластеры обладают локальным ферримагнитным упорядочением. Существенно, что характерный размер отдельного ФМРК значительно меньше такого типичного размера, при достижении которого ферромагнитная частица обладает магнитными свойствами, близкими к массивному образцу [24]. Можно утверждать, что спонтанная намагниченность образца пропорциональна $P(C)$, так как отдельные конечные ФМРК не дают вклада в спонтанную намагниченность.

Обработка данных магнитных измерений по методу Белова—Аррота показала, что при концентрациях 0.13 и 0.17 спонтанная намагниченность

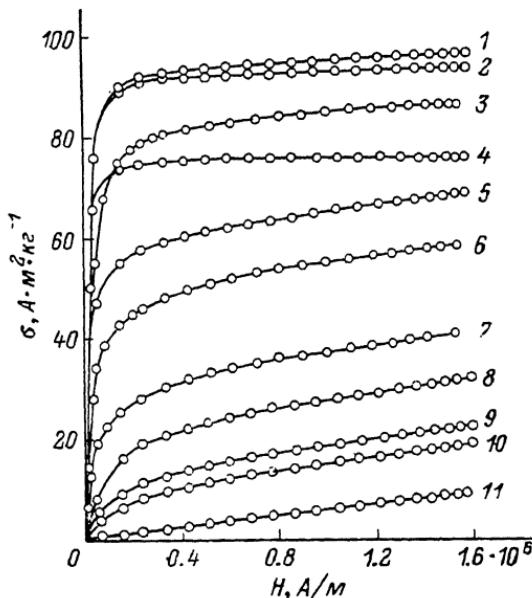


Рис. 1. Изотермы намагничивания при 4.2 К образцов $ZnFe_2O_4$.

Доля разупорядоченного объема: 1 — 0.71, 2 — 0.86, 3 — 0.63, 4 — 0.99, 5 — 0.50, 6 — 0.43, 7 — 0.32, 8 — 0.24, 9 — 0.17, 10 — 0.13, 11 — 0.

отсутствует и возникает при $C=0.24$. На рис. 2, 1 приведена концентрационная зависимость молекулярного магнитного момента, рассчитанного из величин удельной спонтанной намагниченности. Экстраполяция n_B к нулю при $C \sim 0.20$ (штрихи) обусловлена тем, что именно при этом значении концентрации «термодинамический коэффициент» a меняет знак [25]. Как видно из рис. 2, n_B линейно возрастает при увеличении C до ~ 0.7 ; дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению n_B . Величина молекулярного магнитного момента образца с $C=0.99$ составляет $3.3\mu_B$, что совпадает с расчетом по Неелю для полностью разупорядоченного состояния. Появление максимума на зависимости $n_B(C)$ обусловлено, видимо, частичной поляризацией матрицы ФМРК. На рис. 2, 2 приведена концентрационная зависимость магнитного вклада в брэгговский рефлекс (111). Магнитный вклад в данном случае определялся как разность интегральных интенсивностей при 4.2 К и выше температуры Кюри с учетом соответствующей температурной поправки. Анализ структуры шпинели показывает, что $(J_{111}^M)^{1/2} \sim (5.66m_A + 8.0m_B)$, где m_A , m_B — удельные (на один атом) намагниченности соответственно A и B подрешеток. Таким образом, анализ когерентного магнитного рассеяния нейтронов также указывает, что при $C=0.24$ и больших концентрациях существует дальний ферримагнитный порядок. Отметим, что концентрационная зависимость J_{111}^M в отличие от $n_B(C)$ не имеет максимума.

2. А н т и ф е р р о м а г н е т и з м . Обратимся теперь к антиферромагнетизму, характерному для исходного упорядоченного состояния цинкового феррита. На рис. 3 приведены фрагменты нейтронограмм образцов с различной концентрацией ФМРК. Инstrumentальный фон для наглядности вычен. Ранее было показано [12, 13], что в исходном состоянии ($C=0$)

существует ближний и дальний АФМ. Такая ситуация возникает, видимо, из-за вырождения основного магнитного состояния вследствие топологически фрустрированных отрицательных обменных связей. Существование дальнего и ближнего АФМ на нейтронограмме проявляется как одновременное присутствие АФМ брэгговского рефлекса ($1\ 0\ 1/2$) и диффузного максимума в его окрестности. Введение 13 % ФМРК приводит при 4.2 К к разрушению дальнего АФМ при сохранении ближнего АФМ. АФМ корреляции отчетливо наблюдаются и для образцов с $C=0.24, 0.32$, т. е. в той области концентраций, где существует дальний ФМ порядок. При $C=0.43$

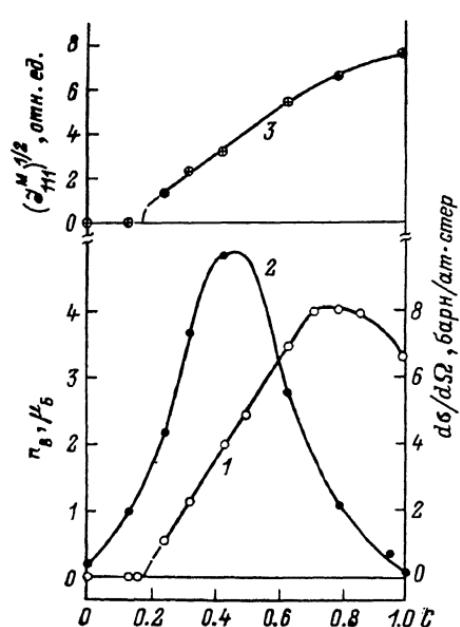


Рис. 2. Концентрационные зависимости при 4.2 К молекулярного магнитного момента (1), магнитного вклада в рефлекс (111) в степени 1/2 (2) и интенсивности малоуглового ($q=0.8$ нм⁻¹) рассеяния нейtronов (3).

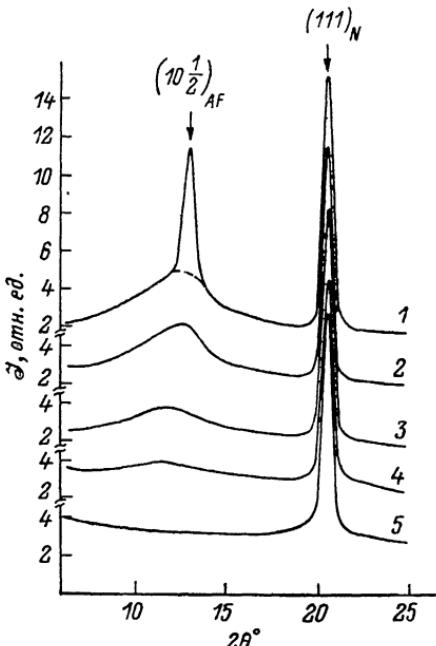


Рис. 3. Фрагменты нейтронограмм ($\lambda=0.175$ нм) при 4.2 К образцов. Концентрация ФМРК: 1 — 0, 2 — 0.13, 3 — 0.24, 4 — 0.32, 5 — 0.43.

АФМ корреляции в явном виде на нейтронограмме не проявляются, однако, как будет показано ниже, отчетливо выявляются магнитными методами. Исчезновение брэгговского рефлекса ($1\ 0\ 1/2$) даже при небольших концентрациях не следует, видимо, трактовать как разрушение топологически бесконечного АФМ кластера по переколяционным причинам. В работе [12] показано, что дальний АФМ порядок в цинковом феррите чрезвычайно чувствителен к стехиометрии образца. Введение нескольких процентов примесей приводит к исчезновению дальнего АФМ порядка. Такое поведение можно понять, если учесть особенности основного магнитного состояния $ZnFe_2O_4$. Механизм снятия вырождения (и, следовательно, возникновения дальнего АФМ) не связан, видимо, с обменными взаимодействиями. Локальные искажения симметрии кристалла, например [12], могут снять вырождение. Тогда введение небольшого количества примесей, существенно меньшего порога переколяции (или ФМРК в нашем случае), через посредство дальнодействующих сил упругости может разрушить дальний АФМ.

3. Взаимодействие ферри- и антиферромагнетизма. Рассмотрим подробнее магнитные свойства образцов при концентрациях 0.13 и 0.24, т. е. слева и справа от критической концентрации возникновения дальнего ФМ порядка C'_p . Как видно из рис. 4 (слева), температурная зависимость динамической восприимчивости χ_{ac} имеет от-

четко выраженный максимум при $T_m = 31$ К. На температурных зависимостях намагниченности, измеренной в относительно небольших полях, также отчетливо виден максимум, смещающийся в область низких температур при увеличении магнитного поля. В магнитном поле появляется еще одна особая точка T_i — температура, при которой совпадают намагниченности образца, охлажденного от высоких температур в нулевом маг-

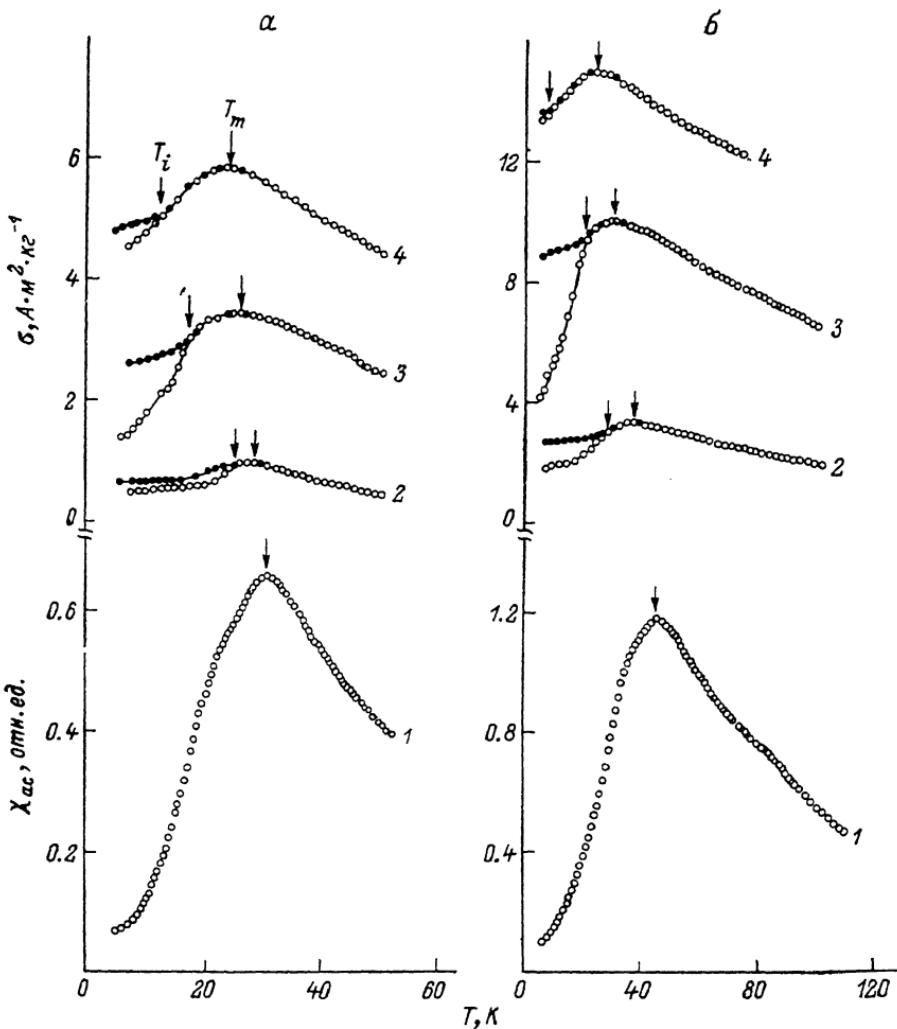


Рис. 4. Температурные зависимости динамической восприимчивости (1) и удельной намагниченности в статических магнитных полях $H = 9.5 \cdot 10^3$ (2), $3.6 \cdot 10^4$ (3), 8.9×10^4 А/м (4).

Темные точки — охлаждение в магнитном поле, равном измерительному полю. Стрелками указано местоположение температур T_i и T_m . а — $c=0.13$, б — $c=0.24$.

нитном поле¹ (σ^{ZFC}) и в магнитном поле, равном измерительному (σ^{FC}); T_i более быстро (по сравнению с T_m) смещается в область низких температур. Такая совокупность магнитных свойств типична для магнитного состояния спиновое стекло (см., например, [9]). Напомним, что какой-либо тип дальнего магнитного порядка для $C=0.13$ отсутствует. Для определения температуры возникновения (температуры замерзания) $CC(T_i)$ используют обычно фундаментальное свойство CC — неэргодичность. Экспериментально возникновение неэргодичности приводит, в частности, к необратимостям статической намагниченности (т. е. в магнитном поле T_i и T_m ,

¹ В нашем случае охлаждение проводилось фактически в остаточном поле электромагнита, равном примерно $4 \cdot 10^3$ А/м.

совпадают). Экстраполяция T_i на нулевое поле приводит к значению, близкому к T_m для динамической восприимчивости. Таким образом, разумно взять за температуру возникновения CC в нулевом магнитном поле температуру максимума $\chi_{ac}(T)$.² Отметим, что аналогичные магнитные свойства наблюдаются и для $C=0.24$ (рис. 2, справа), хотя однозначно установлено, что в этом образце существует дальний ФМ порядок.

Возникает естественный вопрос: какие физические причины приводят к возникновению магнитного состояния со столь специфическими свойствами.³ По нашему мнению, реализуется следующая ситуация. В силу малых размеров ФМРК значительная часть ионов $Fe^{3+}(A)$ находится

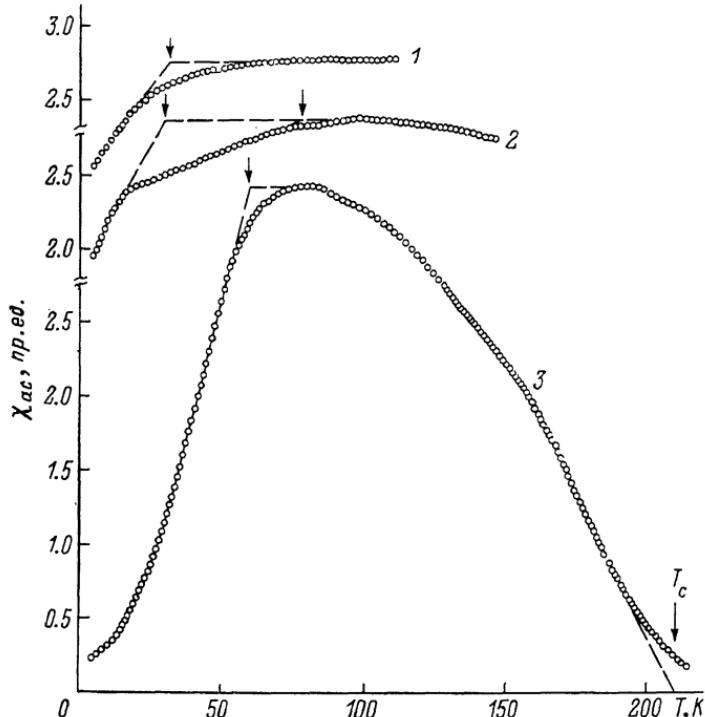


Рис. 5. Температурные зависимости динамической восприимчивости для образцов с различной концентрацией ФМРК: 1 — 0.99, 2 — 0.95, 3 — 0.32.

Штриховые линии поясняют способ определения температуры аномалии $\chi_{ac}(T)$. Стрелками указано их местоположение.

вблизи «поверхности» ФМРК и по этой причине (даже при короткодействующем обмене) обменно связана с ионами $Fe^{3+}(B)$ АФМ матрицы. Такие обменные связи, по-видимому, в значительной степени фruстрированы. При достаточно высоких температурах (порядка комнатной), когда исходная упорядоченная матрица парамагнитна, ФМРК обусловливают суперпарамагнетизм. При понижении температуры в упорядоченной матрице возникает ближний АФМ и суммарный магнитный момент ФМРК через обменные связи фиксируется в направлении локальной оси АФМ, обуславливая тем самым своеобразие магнитных свойств. Ранее на примере исходного образца нами было показано [13], что максимум $\chi_{ac}(T)$ соответствует наиболее интенсивному разрушению ближнего АФМ порядка. Приведенные выше данные показывают, что именно вблизи этого максимума возникает необратимость, характерная для CC . Ситуация аналогична и для $C=0.24$. В окрестности C_p' (но при $C > C_p'$) мощность бесконечного ФМ кластера лишь немногим превышает нулевое значение и обращается в единицу.

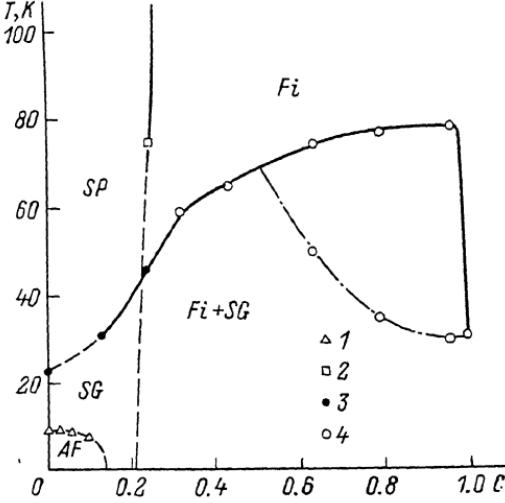
² В цикле работ [9] на основе измерений мнимой части динамической восприимчивости показано, что T_f слегка смещена в область низких температур относительно максимума $\chi_{ac}(T)$.

ницу при $C=1$. Это означает, что вблизи C_p' в ферримагнитной области существует значительное количество конечных ФМ кластеров, окруженных АФМ «шубой». Именно они и определяют в значительной степени наблюдаемые эффекты.

Дальнейшее увеличение концентрации ФМРК приводит к появлению характерной П-образной формы зависимостей $\chi_{ac}(T)$ (рис. 5). Уменьшение χ_{ac} в сторону высоких температур обусловлено приближением к точке Кюри. Для $C=0.32$ в качестве примера стрелочкой указано значение T_c , определенное по методу Белова—Аррота. «Завал» χ_{ac} в области низких температур обычно принимают за доказательство «возвратного» появления состояния CC . Как видно из рис. 5, низкотемпературные аномалии χ_{ac} наблюдаются в ферримагнитной области во всем концентрационном интервале. Их появление, по нашему мнению, обусловлено пространственно-неоднородной магнитной структурой, характеризуемой ФМ и АФМ упорядочением в различных частях кристалла. На пространственно-неоднородную магнитную структуру указывает интенсивное малоугловое рассеяние

Рис. 6. Диаграмма магнитного состояния разупорядоченного $ZnFe_2O_4$.

Fi — ферримагнетизм, SP — суперпарамагнетизм, AF — дальний антиферромагнитный порядок, SG — спиновое стекло. 1 — T_A по нейтронографическим данным [21], 2 — T_c по графикам Белова—Аррота, 3 — температура максимума $\chi_{ac}(T) - T_m$, 4 — температура аномалии $\chi_{ac}(T)$.



магнитного происхождения, существующее практически во всем концентрационном интервале и достигающее максимального значения при $C \sim 0.5$ (рис. 2, 3).

Ввиду отсутствия в широком концентрационном интервале очевидного АФМ параметра порядка попытаемся оценить вторую критическую концентрацию C_p'' , воспользовавшись следующими соображениями. Рассмотрим два крайних случая: конечный ФМ кластер в бесконечной АФМ матрице и конечный АФМ кластер в бесконечном ФМ домене. Физически очевидно, что в чистом виде первый вариант реализуется при $C < C_p'$, а второй при $C > C_p''$. В интервале $C_p' < C < C_p''$ оба варианта могут co-существовать. Обе ситуации приводят к уменьшению χ_{ac} при понижении температуры. Конкретный механизм уменьшения χ_{ac} во втором случае — пиннинг доменной стеки возникающими при понижении температуры конечными АФМ кластерами [26]. Поскольку конечные ФМ и АФМ кластеры образуются различными путями, то их эффективные размеры, а следовательно, и температуры появления могут различаться. Действительно, как видно из рис. 5, для $C=0.95$ в области низких температур отчетливо наблюдаются два характерных излома $\chi_{ac}(T)$, тогда как для $C=0.99$ только один. Таким образом, есть основания полагать, что вторая критическая концентрация лежит в интервале $0.95 < C_p'' < 0.99$, что хорошо согласуется с расчетной величиной $C_p'' \approx 0.97$ [19, 20].

На рис. 6 приведена диаграмма магнитного состояния разупорядоченного цинкового феррита. Как видно, спин-стекольное состояние, исходя из общепринятых канонов, можно приписать образцам практически во всем концентрационном интервале (для исходного образца с $C=0$ необратимости не обнаружено). В этом и заключается основное отличие от обычных концентрационных переходов, при которых область CC локализована в окрестности критической концентрации, где вероятность образования

ФМ или АФМ кластеров из-за концентрационных неоднородностей велика. Фактически на рис. 6 только линии точек Кюри и Нееля соответствуют истинным фазовым превращениям; остальные появляются в результате взаимодействия ФМ и АФМ фаз.

Л и т е р а т у р а

- [1] Медведев М. В. Изв. вузов. Физика, 1984, т. 27, № 10, с. 3—22.
- [2] Le Dang K., Mery M. C., Veillet P. JMMM, 1984, vol. 43, p. 161—165.
- [3] Katsumata K. JMMM, 1983, vol. 31—34, pt 111, p. 1435—1438.
- [4] Villain J. Z. Phys. B, 1979, vol. 33, N 1, p. 31—42.
- [5] Гоманьков В. Н., Мохов Б. Н., Ногин Н. И. ЖЭТФ, 1979, т. 77, № 2, с. 630—639.
- [6] Меньшиков А. З., Теплы A. E. ФММ, 1977, т. 44, № 6, с. 1215—1221.
- [7] Апленчин С. С. В кн.: Магнитные и резонансные свойства магнитных материалов. Красноярск, 1980, с. 41—70.
- [8] Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. ЖЭТФ, 1987, т. 93, № 3, с. 1060—1073.
- [9] Тажэй Г. А., Костышин А. М., Гребенюк Ю. П., Сыч И. И. ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 6, с. 2181—2187; 1986, т. 90, № 5, с. 1843—1851; ФТТ, 1987, т. 29, № 8, с. 2434—2440; Металлофизика, 1983, т. 5, № 1, с. 113—115.
- [10] Menshikov A. Z., Burlet P., Chamberod A., Tholence J. L. Sol. St. Commun., 1981, vol. 39, N 10, p. 1093—1095.
- [11] Плахтий В. П., Голосовский Н. В., Кудряшев В. А. и др. Тр. МКМ-73. М.: Наука, 1974, т. 5, с. 236—240.
- [12] Вологин В. Г. ФТТ, 1987, т. 29, № 8, с. 2323—2332.
- [13] Чукалкин Ю. Г., Штирц В. Р. ФТТ, 1988, т. 30, № 10.
- [14] Vologin V. G., Parkhomenko V. D., Dubinin S. F. et al. Phys. St. Sol. (a), 1976, vol. 33, N 2, p. 83—86.
- [15] Гощицкий Б. Н., Мень А. Н., Синицкий Н. А., Чукалкин Ю. Г. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. М.: Наука, 1986. 176 с.
- [16] Chukalkin Yu. G., Shtirz V. R., Goshchitskii B. N. Phys. St. Sol. (a), 1983, vol. 79, N 2, p. 361—366.
- [17] Parkhomenko V. D., Dubinin S. F., Goshchitskii B. N. et al. Phys. St. Sol. (a), 1976, vol. 38, N 1, p. 57—66.
- [18] Шковский Б. Н., Эфрос А. Л. УФН, 1975, т. 117, № 3, с. 401—435.
- [19] Kertes J. J. Physiq. (Lett.), 1981, vol. 41, N 17, p. 393—395.
- [20] Elan W. T., Kerstein A. R., Rehr S. S. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 17, p. 1516—1519.
- [21] Shante V. K., Kirkpatrick S. Adv. Phys., 1971, vol. 20, N 85, p. 325—327.
- [22] Pike G. E., Seager C. H. Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 4, p. 1421—1434.
- [23] Соколов И. М. УФН, 1986, т. 150, № 2, с. 221—255.
- [24] Вонсовский С. В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [25] Валиев Э. З., Дорошенко А. В. ФММ, 1972, т. 34, № 2, с. 433—436.
- [26] Mizazaki T., Ando Y., Takahashi M. JMMM, 1986, vol. 60, p. 219—226.
- [27] Дубинин С. Ф., Сидоров С. К., Чукалкин Ю. Г. и др. В кн.: Нейтронография металлов, сплавов и соединений. Свердловск, 1977, с. 4—20.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
23 марта 1988 г.