

УДК 539.213

СПИНОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В АМОРФНОМ  $Y_3Fe_5O_{12}$ 

Ю. Г. Чукалкин, В. Р. Штирц

Нейтроннографическим методом исследовали спиновые корреляции в аморфном оксиде. Из измерений при различных температурах восстановлена функция магнитного распределения, зависящая как от пространственного распределения ионов железа, так и взаимной ориентации их спиновых магнитных моментов. Локальная магнитная структура аморфного оксида в общих чертах похожа на спиновое упорядочение в кристалле. Характерная особенность магнитной структуры аморфного оксида — магнитные моменты ближайших ионов железа значительно отклонены от антипараллельной ориентации.

В аморфных оксидах с химическим составом, близким к широко известному в кристаллическом состоянии иттриевому феррогранату, существует довольно сильное отрицательное обменное взаимодействие между ионами железа. На это указывают отрицательные и большие по величине значения парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p$ , которая в зависимости от способа приготовления образцов составляет от  $-500$  до  $-155$  К [ $1^{-3}$ ]. Измерения [ $2, 3$ ] показывают, что при температурах  $40-50$  К наблюдается размытый пик магнитной восприимчивости, а при более низких температурах возникает отчетливо выраженное сверхтонкое расщепление мессбауэровских спектров. На основе этих данных авторы работ [ $1, 2$ ] пришли к выводу, что аморфный  $Y_3Fe_5O_{12}$  является антиферромагнетиком. Более детальный анализ проблемы магнитного упорядочения в аморфных диэлектриках с отрицательным обменом приводит к серьезным сомнениям в возможности существования антиферромагнетизма (по крайней мере в классическом понимании) в топологически разупорядоченных системах [ $4$ ]. В таких объектах реализуется, по-видимому, сперомагнитное упорядочение [ $5$ ]. При понижении температуры магнитные моменты парамагнитных ионов замораживаются в случайных (в макроскопическом масштабе) направлениях таким образом, что результирующая спонтанная намагниченность отсутствует. Вместе с тем концепция сперомагнетизма не исключает спиновых корреляций между ближайшими соседями, характер которых определяется локальной атомной структурой и особенностями обменных взаимодействий. Цель настоящей работы — исследование спиновых корреляций в аморфном  $Y_3Fe_5O_{12}$  с помощью нейтроннографического метода.

## 1. Образцы и методика

Образцы аморфных оксидов в виде цилиндров (диаметр 10, высота 30 мм) получали путем облучения поликристаллических образцов иттриевого феррограната во внутренней полости тепловыделяющей сборки ядерного реактора при температуре не выше 350 К флюенсом быстрых ( $E_n \geq 1$  МэВ) нейтронов, равным  $3 \cdot 10^{24}$  м $^{-2}$  [ $3$ ]. При таком способе аморфизации химический состав образцов практически не изменяется [ $6$ ]. Ранее было показано [ $3$ ], что образцы аморфного  $Y_3Fe_5O_{12}$  обладают небольшой спонтанной намагниченностью  $s_0 = 0.3$  А·м $^2$ /кг, величина ко-

торой практически не изменяется в температурном интервале 5—300 К. В результате специальных исследований, проведенных с помощью магнитных методик и техники поляризованных нейтронов, мы установили, что наблюдаемый эффект обусловлен примесью ~0.5 % ферримагнитной  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которая содержится в исходном поликристаллическом образце и не аморфизуется при нейтронном облучении. Такое количество примесной кристаллической фазы практически не влияет на дифракционную картину.

Нейтроннографические исследования проводили при 4.2, 300 К и в ограниченном интервале углов при 80 К. Длина волны нейтронов  $\lambda = 0.181$  нм. Перевод интенсивности рассеянных нейтронов в абсолютные единицы выполнялся с помощью ванадиевого эталона. Поправки на поглощение учитывались согласно работе [7]. При расчетах использовались значения амплитуд, сечений рассеяния и поглощения из работ [8, 9].

## 2. Результаты

Из магнитных измерений [3] следует, что при комнатной температуре аморфный оксид находится в парамагнитном состоянии, а при понижении температуры, по-видимому, возникают замороженные спиновые корреляции. Возникновение корреляций неизбежно должно привести к модуляции парамагнитного рассеяния нейтронов. Как видно из рис. 1, наблюдается заметная разница в дифракционных картинах аморфного образца при 4.2 и 300 К. Интенсивность рассеянных нейтронов в малых углах ( $2\theta \leq 15^\circ$ ) при 4.2 К существенно меньше, что указывает на возникновение корреляций преимущественно антиферромагнитного типа. Для неполяризованных нейтронов рассеянная интенсивность состоит из следующих основных вкладов: инструментального фона, ядерного рассеяния (включая некогерентное и многократное) и магнитного рассеяния. Если инструментальный фон не зависит от температуры и если пренебречь изменениями ядерной интенсивности (или учесть их) при изменении температуры, то разностная картина будет чисто магнитного происхождения. Такую нейтроннограмму можно использовать для получения информации о спиновых корреляциях в реальном пространстве.

Для характеристики спиновых корреляций в изотропном аморфном твердом теле введем функцию магнитного распределения в виде

$$G_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = 4\pi r [\rho_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) - \rho_{\mathbf{m}}^0], \quad (1)$$

где  $\rho_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Fe}}(\mathbf{r}) \langle S(0)S(\mathbf{r}) \rangle / S(S+1)$ ;  $\rho_{\text{Fe}}(\mathbf{r})$  — плотность магнитных ионов железа на расстоянии  $r$  от выбранного в качестве начального;  $\rho_{\mathbf{m}}^0$  — среднее значение  $\rho_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$ ;  $S$  — величина эффективного спина иона железа.

Величина  $\rho_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$  может быть как положительна, так и отрицательна в зависимости от ориентации  $S(\mathbf{r})$  относительно спина начального иона. Поскольку макроскопическая намагниченность у аморфного оксида отсутствует, то  $\rho_{\mathbf{m}}^0 = 0$ . В этом случае легко показать (см., например, [10, 11]), что  $G_{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$  следующим образом связана с экспериментально измеряемым дифференциальным сечением магнитного рассеяния нейтронов  $d\sigma_{\mathbf{m}}/d\Omega$

$$\frac{d\sigma_{\mathbf{m}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_p}{d\Omega} \left( 1 + \int_0^\infty r G_{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right), \quad (2)$$

где  $d\sigma_p/d\Omega = \frac{2}{3} \cdot S(S+1)(r_0\gamma)^2 f^2(q)$  — дифференциальное сечение парамагнитного рассеяния нейтронов;  $r_0$  — классический радиус электрона;  $\gamma$  — магнитный момент нейтрона в ядерных магнетонах;  $f(q)$  — магнитный форм-фактор (сферически-симметричный) иона железа;  $q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$  — модуль вектора рассеяния.

Введем магнитный структурный фактор в виде

$$S_M(q) = \left( \frac{d\sigma_M}{d\Omega} - \frac{d\sigma_P}{d\Omega} \right) / \frac{d\sigma_P}{d\Omega}. \quad (3)$$

Тогда из (2), учитывая (3), получаем

$$G_M(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{q_{\max}} q S_M(q) M(q) \sin(qr) dq, \quad (4)$$

где  $M(q)$  — модифицированная функция, ослабляющая эффекты обрыва интегрирования по  $q$  при  $q_{\max}$ , достигаемом в реальном эксперименте.

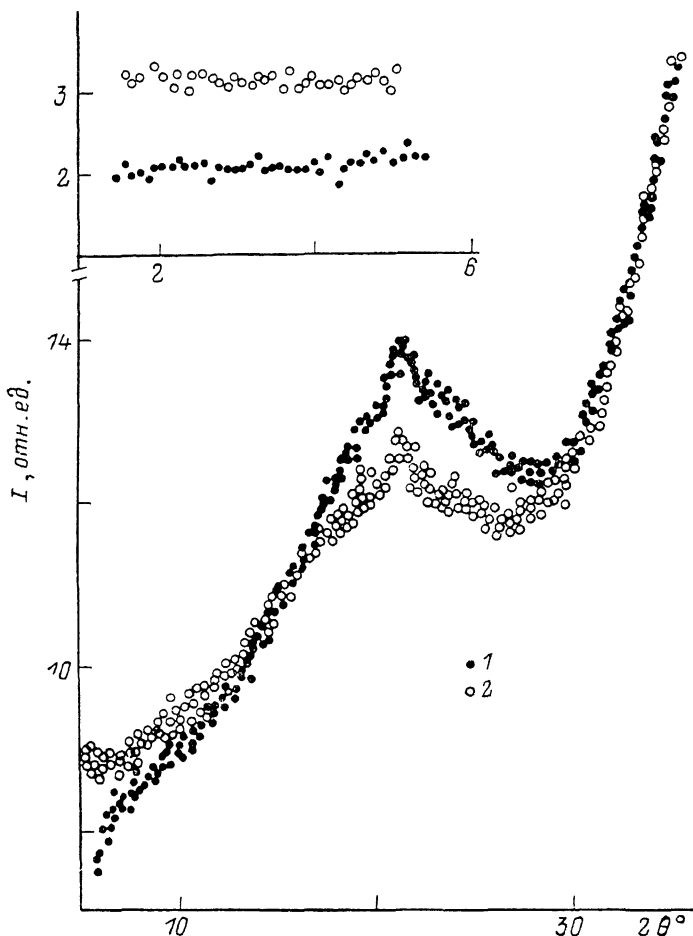


Рис. 1. Фрагмент нейтронограммы аморфного  $Y_3Fe_5O_{12}$  при  $T=4.2$  (1) и 300 К (2). На вставке — рассеяние в малых углах. Масштабы по оси ординат на рисунке и вставке различны.

Напомним, что из-за сильного уменьшения  $f(q)$  при возрастании  $q$  магнитный структурный фактор в случае неполяризованных нейтронов может быть измерен лишь до  $q_{\max} \sim 50 \div 70 \text{ нм}^{-1}$ . В нашем случае выберем модифицированную функцию в виде  $M(q) = f^2(q)$ . На эксперименте удобно пользоваться не  $S_M(q)$ , а  $S'_M(q) = S_M(q) \cdot f^2(q) = S_M(q)M(q)$ , так как при определении  $S'_M(q)$  не нужно знать конкретный вид  $f(q)$ . Экспериментально  $S'_M(q)$  находили следующим образом:

$$S'_M(q) = (i_{T_1} - i_{T_0}/D(q)) / (2/3) S(S+1) (r_0\gamma)^2, \quad (5)$$

где  $i_{T_1}$ ,  $i_{T_0}$  — нормированные интенсивности рассеянных нейтронов при температурах  $T_1$  и  $T_0$ ;  $D(q)$  — поправка на изменение ядерной интенсивности в зависимости от температуры. При определении  $S'_M(q)$  для уменьшения статистической погрешности проводили усреднение по 5 ближайшим (по  $2\theta$ ) точкам нейтронограмм. Температурная поправка вводилась с помощью феноменологического фактора Дебая—Валлера  $D(q) = \exp[-2B(\sin \theta/\lambda)^2]$ . Из измерений в области больших углов, где маг-

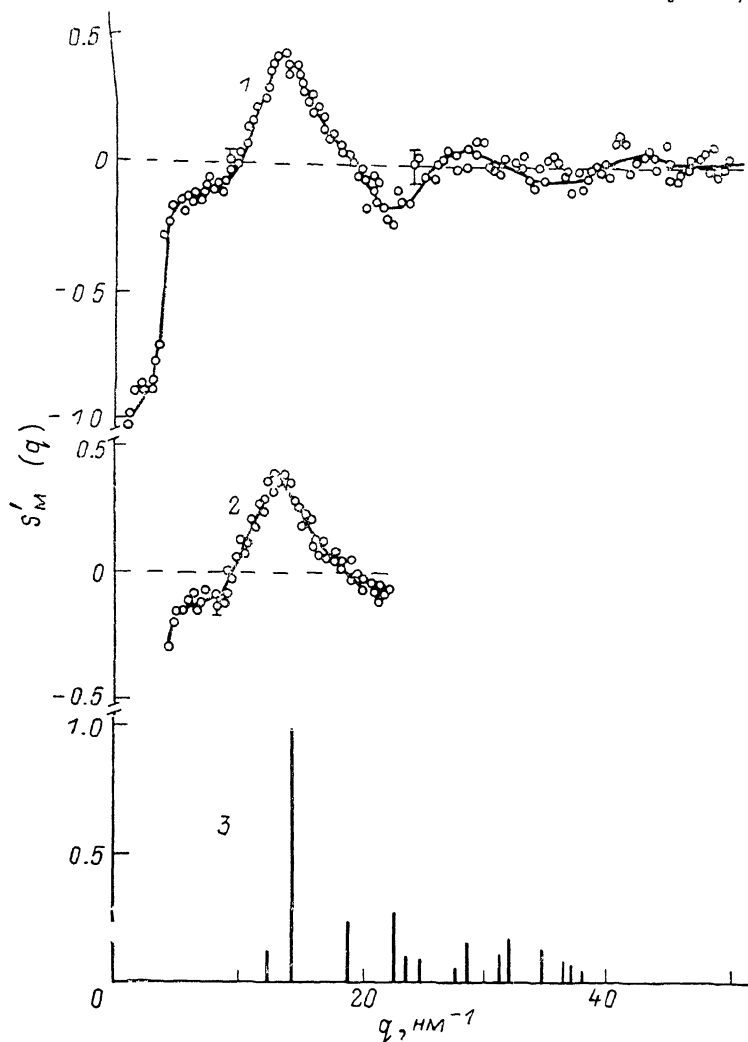


Рис. 2. Магнитный структурный фактор, определенный по формуле (5).

$T_0=300$ ,  $T_1=4.2$  (1) и 80 К (2); 3 — интенсивности магнитного рассеяния при 4.2 К для кристаллического  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

нитное рассеяние практически отсутствует ( $f^2(q) \approx 0$ ), было найдено, что для  $T_1=4.2$  и  $T_0=300 \text{ K}$   $2B=0.5 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$ . Из измерений в области малых углов рассеяния ( $f(q) \rightarrow 1$  при  $q \rightarrow 0$ ), полагая, что наблюдаемая разница (вставка к рис. 1) обусловлена парамагнитным рассеянием, мы нашли, что магнитный момент иона железа равен 2.2  $\mu_B$ , что в пределах экспериментальной точности совпадает с величиной 2.3  $\mu_B$ , определенной из магнитных измерений [3].

Как видно из рис. 2, магнитное рассеяние аморфного оксида в отличие от кристаллического непрерывно распределено в  $q$ -пространстве.  $S'_M(q) \approx -1$  при  $q \rightarrow 0$ , т. е. магнитное рассеяние в области малых углов отсутствует при низких температурах. В интервале  $q=3 \div 4 \text{ нм}^{-1}$  наблюда-

ется резкий подъем интенсивности, а при  $q=13 \text{ нм}^{-1}$  — широкий максимум в положительной области. При больших значениях  $q$  наблюдаются затухающие вблизи нуля осцилляции. Характерное магнитное рассеяние сохраняется и при 80 К, т. е. при  $T >$  температуры максимума  $\chi(T)$ .

На рис. 3 представлена функция магнитного распределения, рассчитанная на ЭВМ по формуле (4). Отчетливо разрешаются экстремумы при

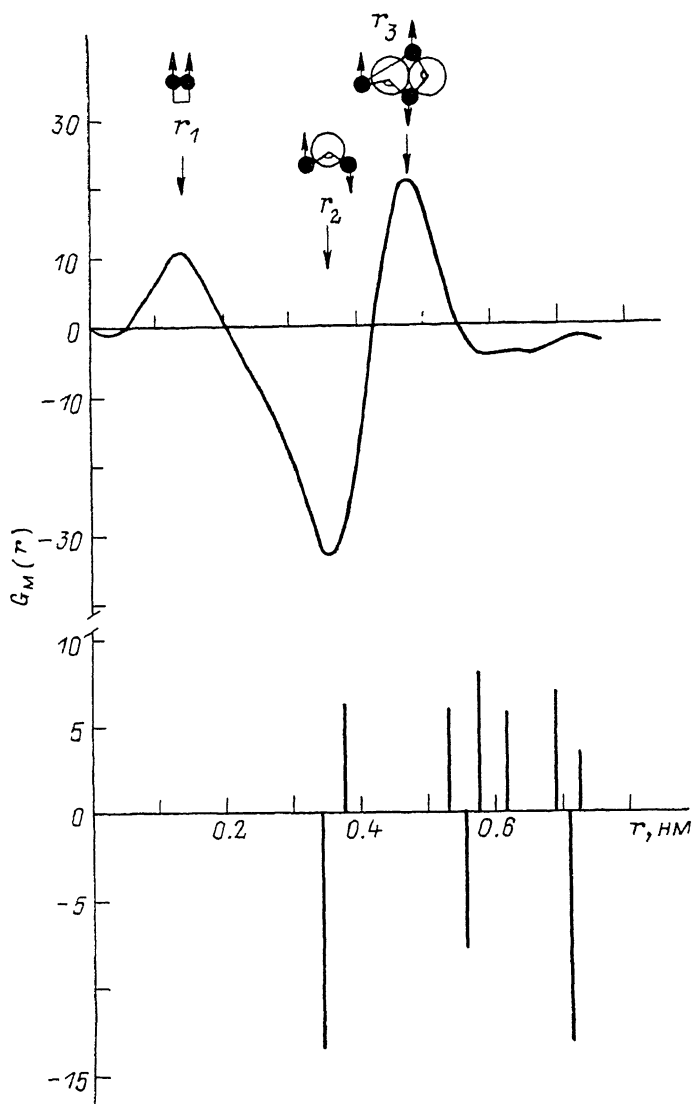


Рис. 3. Функция магнитного распределения для аморфного (верхняя часть рисунка) и кристаллического  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

$r_1=0.14$ ,  $r_2=0.36$ ,  $r_3=0.48$  и более слабо при  $r_4 \approx 0.64$  нм. Положительные и отрицательные максимумы указывают соответственно на преимущественно ферро- и антиферромагнитную ориентацию магнитных моментов понов на расстоянии  $r$  относительно момента первоначального иона при  $r=0$ . Здесь же представлены для кристаллического  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  величины

$$\frac{\langle \mathbf{S}(0) \mathbf{S}(r_i) \rangle}{S(S+1)} \frac{z_i}{r_i}, \quad (6)$$

где  $z_i$  — число магнитных соседей на расстоянии  $r_i$ . Проведено усреднение по всем неэквивалентным магнитным ионам, выбранным в качестве начального. Величины (6) имеют тот же смысл, что и  $G_M(r)$ .

Кристаллический  $Y_3Fe_5O_{12}$ , как известно, содержит ионы  $Fe^{3+}$  в (16a)- и (24d)-позициях, окруженных соответственно шестью и четырьмя анионами. Сильный межподрешеточный отрицательный обмен через возбужденное состояние аниона приводит к антипараллельной ориентации магнитных моментов катионов в (16a)-позициях относительно магнитных моментов катионов в (24d)-позициях. Ближайшее расстояние между ионами железа обуславливается взаимным расположением кислородных тетраэдров и октаэдров, в центре которых находятся ионы железа, и составляет 0.346 нм.

Глубокий минимум функции  $G_x(r)$  при  $r_2$ , близком к приведенному выше, наблюдается и для аморфного оксида. Этот факт указывает на сохранение кислородных полиэдров в аморфном состоянии, подтверждая тем самым гипотезу, высказываемую в работе [9]. Последующий максимум  $G_x(r)$  при  $r_3=0.48$  нм обусловлен ферромагнитным (относительно начального) упорядочением магнитных моментов ионов железа, расположенных на следующей координационной сфере. Взаимное расположение ионов железа и кислорода, а также соответствующие ориентации моментов приведены в верхней части рис. 3. Очевидно, что за локальное магнитное упорядочение ионов железа при  $r_2$  и  $r_3$  ответствен косвенный обмен через промежуточные анионы.

Принципиальное отличие аморфного оксида от кристаллического заключается в наличии локального ферромагнитного упорядочения при  $r_1=0.14$  нм. Это расстояние близко к удвоенному радиусу трехвалентного иона железа  $2R_{Fe^{3+}}=0.134$  нм. Первоначально мы считали этот максимум ложным. Однако стандартные процедуры, предпринимаемые для подавления ложных максимумов при небольших значениях  $r$ , а именно: варьирование нормирующего коэффициента в пределах возможных экспериментальных ошибок, учет возможного отклонения от статического приближения с помощью поправки Плачека [12], изменение пределов интегрирования и т. д., не уничтожают этот максимум. Поэтому скорее всего максимум при  $r_1$  отвечает реально существующему локальному упорядочению в аморфном оксиде. При таком расстоянии между ионами железа положительный обмен обусловлен, видимо, непосредственным перекрытием волновых функций. Интегрирование функции  $rG_x(r)$  в районе первого максимума дает (в предположении коллинеарности магнитных моментов) координационное число  $z_1 \sim 0.1$  атома. Это означает, что такая конфигурация возникает по крайней мере для каждого десятого иона железа. Концентрация таких ферромагнитно скоррелированных катионов  $\sim 2.5\%$  от общего числа ионов, что весьма далеко от порога перколяции и, естественно, не может привести к ферромагнитному упорядочению в пределах всего образца.

Локальная магнитная структура аморфного оксида в общих чертах (за исключением максимума при  $r_1=0.14$  нм) похожа на спиновое упорядочение в кристалле (рис. 3). Количественный анализ, однако, показывает, что микроструктура основного магнитного состояния аморфного и кристаллического  $Y_3Fe_5O_{12}$  существенно отличается. Интегрирование функции  $rG_x(r)$  в районе минимума при  $r_2=0.36$  нм приводит к координационному числу  $z_2 \approx 1.3$ , что составляет примерно  $1/4$  от аналогичной величины для кристалла. Так как координационные числа при аморфизации кристалла существенно не изменяются, как известно из многочисленных опытов [13], то этот результат указывает, что магнитные моменты ионов железа при  $r_2$  не строго антипараллельны магнитному моменту иона при  $r=0$ , а в значительной степени распределены в пространстве таким образом, что их средняя антиферромагнитная проекция относительно невелика. Грубо можно оценить, что в среднем магнитные моменты отклонены от антипараллельной ориентации на угол порядка  $75^\circ$ . Такие отклонения возникают скорее всего в результате конкурирующего влияния отрицательного обмена со стороны ближайших соседей этой же коор-

динационной сферы. В кристалле межподрешеточный отрицательный обмен, как известно, по крайней мере на порядок превышает внутривидовые отрицательные также отрицательные обменные взаимодействия. Поэтому в кристалле реализуется коллинеарная ферритмагнитная структура. В [14] мы предполагали, что радиационная аморфизация оксидов со структурой граната обусловлена статистическим перераспределением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  с существенно различающимися ионными радиусами по кристаллографически неэквивалентным позициям. Этот процесс должен приводить к большим неоднородным статистическим смещениям ионов в структуре граната и, как следствие, потере трансляционной симметрии. Появление ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в додэкаэдрических ( $24c$ )-позициях приводит к возникновению сильного отрицательного обмена  $\text{Fe}^{3+}$  ( $24d$ )— $\text{O}^{2-}$ — $\text{Fe}^{3+}$  ( $24c$ ) с углом связи  $\sim 122^\circ$  (для кристалла [6]), конкурирующего с обменом  $\text{Fe}^{3+}$  ( $16a$ )— $\text{O}^{2-}$ — $\text{Fe}^{3+}$  ( $24d$ ) (угол связи  $126.6^\circ$ ). Разумеется, статические смещения, ведущие к аморфизации, обуславливают деформацию координационных многогранников и могут вызвать заметные изменения углов связи. Конкурирующий характер обмена при этом, видимо, сохраняется.

Таким образом, в аморфном  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  значительная доля отрицательных обменных связей фрустрирована. Наличие фрустрированных связей неизбежно должно приводить к вырождению основного магнитного состояния аналогично спиновым стеклам, обуславливая тем самым известную схожесть их свойств. Действительно, ниже температуры максимума восприимчивости  $T_m \approx 50$  К в аморфном  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  наблюдали значительную необратимость намагниченности [3, 6], что обычно интерпретируют как одно из экспериментальных проявлений неэргодичности.

Отметим, что спиновые корреляции в аморфном  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  возникают при температурах заметно выше  $T_m$ . На это указывает отклонение зависимости  $\chi^{-1}(T)$  от закона Кюри—Вейсса при  $T < 120\text{--}150$  К [3, 6]; существование магнитного рассеяния нейтронов при 80 К (т. е. выше  $T_m$ ), слабо отличающегося от измеренного при 4.2 К (рис. 3). Поэтому трудно ожидать, что  $T_m$  является температурой возникновения кооперативного магнитного упорядочения. Наблюдаемый максимум восприимчивости в аморфном  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  вероятнее всего носит релаксационный характер, как это установлено, например, для аморфного  $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$  [15].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Simpson A. W., Lucas J. M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 6. P. 2181—2185.
- [2] Gyorgy E. M., Nassau K., Eibschutz M., Waszczak J. V., Wang C. A., Shelton J. C. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 4. P. 2883—2886.
- [3] Штирц В. Р., Чукалкин Ю. Г., Петров В. В., Гошицкий Б. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 890—892.
- [4] Хандрик К., Кобе С. Аморфные ферро- и ферритмагнетики. М.: Мир, 1982. 293 с.
- [5] Херд К. М. // УФН. 1984. Т. 142. № 2. С. 331—355.
- [6] Гошицкий Б. Н., Мень А. Н., Сивичский И. А., Чукалкин Ю. Г. Структура и магнитные свойства окисных магнетиков, облученных быстрыми нейтронами. М.: Наука, 1986. 176 с.
- [7] Rouse K. D., Cooper M. J., York E. J., Chakera A. // Acta Cryst. 1970. V. A26. N 6. P. 682—691.
- [8] Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. Т. 1. М.: Атомиздат, 1979. 343 с.
- [9] Дорнер Б., Комес Р. // Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. М.: Мир, 1980. С. 162—257.
- [10] Wedgwood F. A., Wright A. C. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. V. 24. N 1. P. 95—105.
- [11] Wright A. C. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 40. N 1—3. P. 325—346.
- [12] Placzek G. // Phys. Rev. 1952. V. 86. N 3. P. 377—388.
- [13] Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 327 с.
- [14] Chukalkin Yu. G., Shtirz V. R., Goshchitskii B. N. // Phys. Stat. Sol. (a) 1983. V. 79. N 2. P. 361—366.
- [15] Nägele W. // Z. Phys. B.: Condens. Matt. 1981. V. 42. N 2. P. 135—142.