

УДК 541.139 : 546.723

## РАЗРУШЕНИЕ ФЕРРИМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ (ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ РАССМОТРЕНИЕ)

В. В. Петров, Ю. Г. Чукалкин, В. Р. Штирц, Б. Н. Гоцицкий

В рамках континуальной модели теории протекания рассмотрено изменение магнитных свойств  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  в результате облучения быстрыми нейтронами. Результаты магнитных, нейтронографических и рентгеноструктурных исследований указывают на наличие двух порогов протекания. При достижении первого из них возникает протекание по разупорядоченным кластерам, образующимся в процессе облучения. Магнитные свойства этой фазы похожи на свойства слизового стекла. Второй порог связан с прекращением протекания в исходной матрице, которое сопровождается разрушением ферримагнитного упорядочения. Взаимодействие разупорядоченной фазы с исходной ферримагнитной матрицей определяет сложный характер магнитного поведения  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  между этими порогами протекания.

Ранее нами было показано [1-3], что облучение быстрыми нейтронами ( $E_n \geq 1$  мэВ) ферритов со структурой шпинели приводит к радикальным изменениям их магнитных свойств. Наблюдаемые изменения получили качественное объяснение в рамках модели гетерогенного разупорядочения, предложенной в [1]. Согласно этой модели, основным следствием воздействия быстрых нейтронов на ферриты является образование разупорядоченных микрообластей (кластеров), в которых катионы статистически распределены по тетраэдрическим (8a)- и октаэдрическим (16d)-позициям.

В отличие от ферритовых шпинелей в хромовых шпинелях  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  при облучении быстрыми нейтронами в кластерах реализуется более сложное распределение катионов. Как было показано в [4, 5], катионы перераспределяются как по «разрешенным» (8a и 16d), так и по «запрещенным» (8b, 16c, 48f) в структуре шпинели позициям. Цель данной работы заключается в выяснении влияния такого характера разупорядочения на изменение магнитных свойств  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  в процессе облучения.

### 1. Образцы и методики измерений

Исследования проводились на тех же самых порошковых образцах, которые использовались в [5]. Аналогичными были условия облучений и методики нейтронографических исследований. Магнитные измерения проводили на вибромагнетометре в интервале температур 5-290 К и в интервале магнитных полей 50-20 000 Э. Нижний предел напряженности магнитного поля обусловлен остаточным полем, создаваемым полюсами электромагнита. В дальнейшем это значение магнитного поля будет называться «нулевым».

### 2. Результаты измерений

Нейтронографические исследования необлученного  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  при 4.2 К показали, что медный хромит имеет неколлинеарную магнитную структуру типа Яффета-Киттеля, как это было установлено ранее [6]. Обра-

ботка данных магнитных измерений по методу Белова—Аррота определили температуру Кюри  $T_C=128.5$  К и спонтанный молекулярный магнитный момент  $n_B=0.25 \mu_B$ . Эти результаты согласуются с имеющимися в литературе данными [6, 7]. Надо отметить, что намагниченность необлученного  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  зависит от способа охлаждения образца. Охлаждение от комнатной до гелиевой температур в магнитном поле дает разные намагниченности. Так, после охлаждения в магнитном поле были получены значения  $T_C=130$  К и  $n_B=0.34 \mu_B$ .

Рассмотрим изменение магнитных свойств  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , в зависимости от флюенса быстрых нейтронов ( $\Phi$ ). Можно выделить три группы образцов, которые характеризуются наличием общих магнитных свойств. Образцы первой группы ( $\Phi=0, 5.1 \cdot 10^{18}; 6.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) обладают спонтанной намагниченностью независимо от способа охлаждения образца. На рис. 1 приведены типичные для этой группы температурные зависимости намагни-

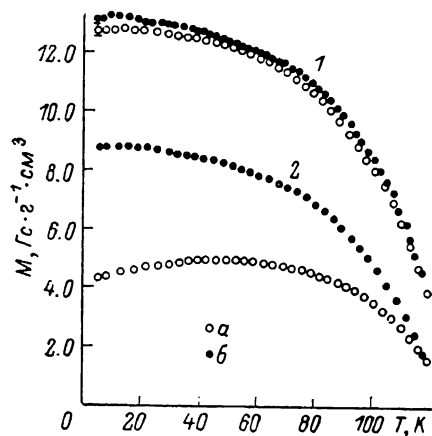


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , облученного флюенсом  $6.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

Измерения в магнитном поле, кЭ: 1 — 16.2, 2 — 2.0. а — охлаждение без магнитного поля, б — охлаждение в магнитном поле.

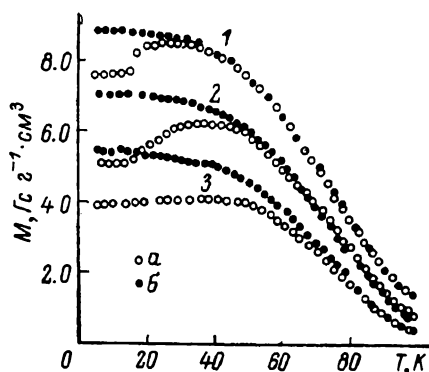


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , облученного флюенсом  $1.9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ .

Измерения в магнитном поле, кЭ: 1 — 13.9, 2 — 5.8, 3 — 1.9. а, б — то же, что на рис. 1.

ченности. Нейтронографические измерения показали, что в образцах этой группы сохраняется неколлинеарная магнитная структура типа Яффе́та—Киттеля.

Для второй группы образцов ( $\Phi=1.0 \cdot 10^{19}, 1.9 \cdot 10^{19}$  и  $2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) характерно появление максимумов на температурных зависимостях намагниченности, измеренных после охлаждения в «нулевом» магнитном поле (рис. 2). Температура  $T_m$ , при которой наблюдается максимум намагниченности, сдвигается в сторону более низких температур при увеличении внешнего магнитного поля. У этой группы образцов после охлаждения в «нулевом» магнитном поле не обнаружена спонтанная намагниченность при  $T < T_m$ , хотя магнитные измерения указывают на довольно высокие значения температур Кюри. С другой стороны, охлаждение в магнитном поле приводит к появлению спонтанной намагниченности при гелиевых температурах. Нейтронографические измерения при 4.2 К образца, облученного флюенсом  $2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , показали наличие рефлексов магнитного происхождения. Интенсивность рефлекса (101), которая пропорциональна квадрату суммы z-проекции намагниченностей подрешеток, составила  $\sim 35\%$  от интенсивности необлученного образца. Интегральная интенсивность рефлекса (002), появление которого обусловлено неколлинеарностью магнитных моментов в октаэдрической подрешетке, практически не изменилась, хотя его полуширина увеличилась в два раза. Оба рефлекса исчезают при 70 К. Процессы намагничивания образцов этой группы сопровождаются значительными необратимыми эффектами, которые усиливаются с увеличением флюенса. Это проявляется в том, что петля

гистерезиса, измеренная при  $T < T_m$ , имеет ассиметричную форму и является незамкнутой. Охлаждение в магнитном поле не приводит к смещению петли гистерезиса.

Третья группа образцов ( $\Phi = 2.6 \cdot 10^{19}$ ,  $2.9 \cdot 10^{19}$ ,  $3.8 \cdot 10^{19}$  и  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>) обладает магнитными свойствами, характерными для спинового стекла. Магнитные измерения не обнаружили спонтанной намагниченности. После облучения флюенсом  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup> температурная зависимость обратной восприимчивости выше 100 К хорошо описывается законом Кюри—Вейсса и дает значения парамагнитной температуры  $\Theta_p = -77$  К, что свидетельствует о наличии довольно сильных антиферромагнитных взаимодействий. Отклонение от закона Кюри—Вейсса ниже 100 К указывает на возникновение ближнего магнитного порядка. Нейтронографическое исследование

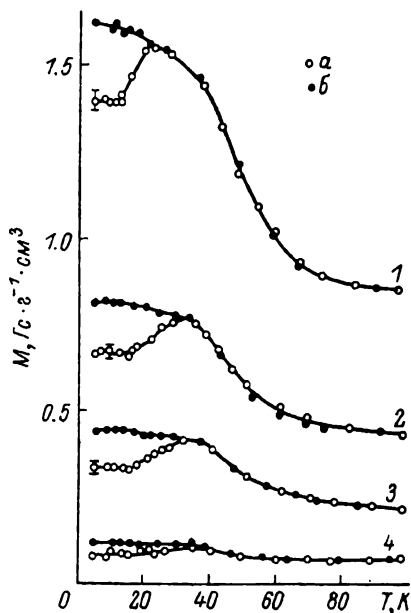


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , облученного флюенсом  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>.

Измерения в магнитном поле, кД: 1 — 19.5, 2 — 8.4, 3 — 4.0, 4 — 0.7. а, б — то же, что на рис. 1.

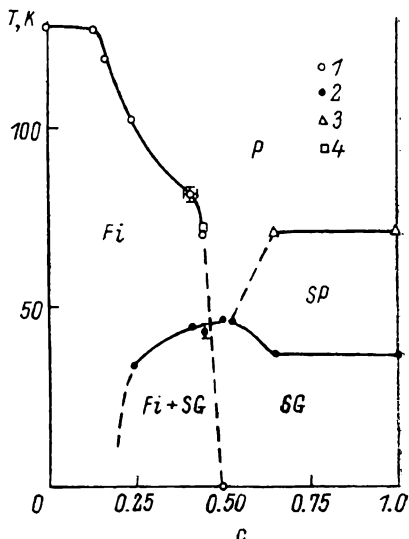


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма облученного  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $Fi$  — ферромагнетизм,  $P$  — парамагнетизм,  $SG$  — спиновое стекло,  $SP$  — суперпарамагнетизм.

1—3 — магнитные измерения; 4 — нейтронографические измерения.

дование этого образца при 4.2 К показало отсутствие какого-либо дальнего магнитного порядка. Температурные зависимости намагниченности образца, облученного  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>, представлены на рис. 3. Охлаждение этого образца до гелиевых температур в магнитном поле приводит к смещению петли гистерезиса вдоль оси намагниченности. Образцы, облученные флюенсами  $3.8 \cdot 10^{19}$  и  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>, ведут себя, как суперпарамагнетики в интервале температур  $T_m < T < 70$  К, тогда как после облучения меньшими флюенсами суперпарамагнитного поведения не обнаружено.

### 3. Обсуждение результатов

Естественно предполагать, что кластеры, образующиеся при облучении в результате воздействия каскадов атом-атомных смещений, расположены в объеме образца совершенно случайным образом. Поэтому для описания процесса накопления разупорядоченных кластеров можно применить хорошо разработанные методы теории протекания в континуальной среде [8, 9, 10]. По мере увеличения флюенса и, следовательно, концентрации кластеров ( $c$ ) наступит момент, когда возникает бесконечный разупорядочен-

ный кластер, состоящий из перекрывающихся кластеров объема  $v$ . Задача определения концентрации, при которой возникает бесконечный кластер, является типичной задачей теории протекания. Выше этого значения концентрации  $c'_p$  (порог протекания) будет существовать протекание как по разупорядоченным кластерам, так и в исходной матрице. При дальнейшем повышении концентрации кластеров мы достигнем второго порога протекания  $c''_p$ , когда прекратится протекание в матрице, т. е. бесконечный кластер исходной матрицы разобьется на отдельные конечные кластеры.

Рассмотрим с этих позиций полученные в настоящей работе данные. Для этого необходимо установить количественную зависимость концентрации разупорядоченных кластеров от флюенса быстрых нейтронов. В [1, 2] нами на примере ферритов-шпинелей было показано, что

$$\left. \begin{aligned} c &= 1 - \exp(-\beta\Phi), \\ \beta &= \bar{\sigma}n\bar{v}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\sigma$  — среднее сечение упругого рассеяния быстрых нейтронов катионами,  $n$  — плотность кластеров,  $\bar{v}$  — средний объем кластера.

Учитывая, что ядерно-физические характеристики ферритов-шпинелей и исследуемой хромовой шпинели близки, мы воспользовались численным значением  $\beta = 2.8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  из [1, 2] для построения на основе магнитных и нейтронографических измерений диаграммы магнитного состояния  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  в зависимости от концентрации разупорядоченных кластеров (рис. 4). Зачерненные точки на ней обозначают положение максимумов на температурных зависимостях намагниченности, измеренных после охлаждения в «нулевом» магнитном поле. Так как положение этих максимумов зависит от величины внешнего магнитного поля, то на диаграмме приведены значения, полученные экстраполяцией на нулевое поле.

Рассмотрим полученную диаграмму. Возникновение протекания по разупорядоченным кластерам должно приводить к появлению особенностей в магнитных свойствах. Действительно, магнитные свойства второй группы образцов ( $0.24 \leq c \leq 0.45$ ) кардинально отличаются от свойств первой группы ( $0 \leq c \leq 0.17$ ). Поэтому можно предположить исходя из магнитных данных, что порог протекания по кластерам  $c'_p$  лежит в пределах  $0.17 < c'_p < 0.24$ . Возможно также оценить значение порога протекания  $c''_p$ , при достижении которого прекращается протекание в исходной матрице, что соответствует исчезновению дальнего ферримагнитного порядка. Как видно из рис. 4, это происходит при  $0.45 < c''_p < 0.50$ .

Таким образом, в интервале концентраций  $0.24 \leq c \leq 0.45$  одновременно существует протекание как по исходной упорядоченной матрице, так и по разупорядоченным кластерам. Или, имея в виду магнитное состояние, можно сказать, что в этом интервале концентраций сосуществуют две магнитные фазы: исходная ферримагнитная и образующаяся в процессе облучения разупорядоченная фаза. Взаимодействие этих фаз определяет сложный характер магнитного состояния облученного  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ .

При  $c \geq 0.50$  есть только одна фаза, в которой существует протекание. Как отмечалось выше, при  $T < T_m$  магнитные свойства этой фазы аналогичны свойствам спинового стекла. Для  $T > T_m$  обнаружено суперпарамагнитное поведение, что обусловлено, по-видимому, наличием конечных кластеров исходной ферримагнитной фазы в образце, облученном флюенсом  $3.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  ( $c=0.65$ ). Эта точка зрения, однако, не может объяснить суперпарамагнитное поведение образца, облученного флюенсом  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  ( $c \approx 1$ ). Возможно, что в этом случае суперпарамагнитное поведение обусловлено возникновением ближнего магнитного порядка при  $T < 70 \text{ К}$ , на что указывает отклонение восприимчивости от закона Кюри—Вейсса при этих температурах.

Сопоставим полученные значения порогов протекания с расчетными величинами. В теории протекания для перекрывающихся идентичных сфер машинное моделирование методом Монте-Карло дает значения  $c'_p \approx 0.29$  [9, 10] и  $c''_p \approx 0.97$  [11, 12]. Для однородного распределения ра-

диусов перекрывающихся сфер получено близкое значение  $c'_p = 0.30$  [10]. Более того, в [13] было установлено, что значение  $c'_p$  слабо зависит от формы перекрывающихся кластеров (эллипсоиды, кубы, тетраэдры). Однако при этом рассматривались только одинаково ориентированные в пространстве несферические кластеры (анизотропная ориентация). Изотропная ориентация кластеров должна приводить к уменьшению  $c'_p$ , как показано в [14, 15]. Такого рода расчеты, к сожалению, отсутствуют для  $c'_p$ .

Полученные в работе значения порогов протекания  $0.17 < c'_p < 0.24$  и  $0.45 < c''_p < 0.50$  существенно отличаются от расчетных значений. На основе магнитных данных, по-видимому, трудно определить истинные значения порогов протекания, поскольку существуют эффекты магнитного взаимодействия [16, 17]. Образующиеся при облучении в результате воздействия каскадов атом-атомных столкновений разупорядоченные кластеры имеют малые эффективные размеры ( $10 \div 30 \text{ \AA}$  [2]), и поэтому эффекты взаимодействия могут быть достаточно сильны.

Тем не менее простая геометрическая интерпретация картины перколяции позволяет качественно описать процесс накопления разупорядоченных кластеров, образующихся в процессе облучения, и выявить в общих чертах их влияние на магнитные свойства  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Приведенная магнитная фазовая диаграмма не является окончательно установленной и нуждается в дальнейшем уточнении. Однако, на наш взгляд, важно то, что она во многих отношениях напоминает фазовые диаграммы  $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})\text{S}$  и  $\text{Fe}_x\text{Au}_{1-x}$ , хотя причины возникновения спин-стеклового состояния различны. Считается [18], что в этих соединениях вид фазовой диаграммы обусловлен возникновением состояния спинового стекла вследствие конкуренции ферро- и антиферромагнитных обменных взаимодействий в первой и последующих координационных сферах. В нашем случае реализация спин-стеклового состояния обусловлена появлением фрустрированных отрицательных обменных связей в результате катионного перераспределения при облучении [5], а «возвратное» поведение ферромагнитной фазы объясняется взаимодействием сосуществующих магнитных фаз.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Chukalkin Yu. C., Goschitskii B. N., Dubinin S. F., Sidorov S. K., Petrov V. V., Vologin V. G. Phys. St. Sol. (a), 1975, vol. 28, N 2, p. 345—354.
- [2] Parkhomenko V. D., Dubinin S. F., Goshchitskii B. N., Chukalkin Yu. G., Sidorov S. K., Vologin V. G., Petrov V. V. Phys. St. Sol. (a), 1976, vol. 38, N 1, p. 57—66.
- [3] Петров В. В., Чукалкин Ю. Г., Гошицкий Б. Н. ФТТ, 1980, т. 22, № 2, с. 581—583.
- [4] Чукалкин Ю. Г., Петров В. В., Дубровина И. Н., Гошицкий Б. Н. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1982, т. 18, № 6, с. 1055—1057.
- [5] Chukalkin Yu. G., Petrov V. V., Shtirts V. R., Goshchitskii B. N. Phys. St. Sol. (a), 1985, vol. 92, N 2, p. 347—354.
- [6] Prince E. Acta Cryst., 1954, vol. 10, N 9, p. 554—556.
- [7] Fricon B., Perrin M. Труды МКМ-73, 1974, т. V, с. 241—245.
- [8] Шкловский Б. Н., Эфрос А. Л. УФН, 1975, т. 117, № 3, с. 401—435.
- [9] Shante V. K., Kirpatrick S. Adv. Phys., 1971, vol. 20, N 85, p. 325—357.
- [10] Pike G. E., Seager C. H. Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 4, p. 1421—1434.
- [11] Kertesz J. J. Phys. Lett., 1981, vol. 41, N 17, p. 393—395.
- [12] Elan W. T., Kerstein A. R., Rehr S. S. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 17, p. 1516—1519.
- [13] Скал А. С., Шкловский Б. Н. ФТП, 1973, т. 7, № 10, с. 1589—1594.
- [14] Balberg J., Anderson C. H., Alexander S., Wagner N. Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 7, p. 3933—3943.
- [15] Balberg J., Bincubaum N. Phys. Rev. Lett., 1984, vol. 52, N 17, p. 1465—1469.
- [16] Buy A. L. R., Safran S. A., Gary S. Grest, Webman I. Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 55, N 18, p. 1896—1899.
- [17] Scholl F., Binder K. Z. Phys., 1980, vol. 39, N 3, p. 239—247.
- [18] Fischer K. H. Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 130, N 1, p. 13—17.