

ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ  
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИК—ФЕРРИМАГНЕТИК  
В СИСТЕМЕ Li—Zn ФЕРРИТОВ

В. Г. Вологин

Экспериментально исследовано поведение магнитной теплоемкости системы твердых растворов  $(Zn_{1-c}Fe_c)[Fe_{2-0.5c}Li_{0.5c}]O_4$  в интервале концентраций  $0 \leq c \leq 0.27$ . Показано, что дальний АФМ порядок в цинковом феррите неустойчив. Основное магнитное состояние  $ZnFe_2O_4$  в значительной степени определяется качеством образца. В области концентраций  $0.03 \leq c \leq 0.18$  основному магнитному состоянию соответствует вырожденное АФМ состояние. Температурный ход магнитной составляющей теплоемкости описывается аномалией Шоттки. АФМ разбивается на совокупность невзаимодействующих частиц с двухуровневым спектром магнитных возбуждений. В окрестности критической концентрации  $0.18 < c < 0.21$ , по данным измерения теплоемкости, основному состоянию соответствует состояние типа спинового стекла. Наблюдаемая в ФМ области составов аномалия теплоемкости обусловлена существованием в бесконечном ФМ кластере конечных областей с АФМ упорядочением спинов. Дан анализ причин неустойчивости дальнего АФМ порядка в цинковом феррите и рассмотрена качественная модель вырожденного АФМ состояния в шпинелях с разбавлением в тетраэдрической подрешетке.

По данным нейтронографии [1, 2] и измерениям теплоемкости [3], известно, что ионы  $Fe^{3+}$ , занимающие в  $ZnFe_2O_4$  октаэдрические позиции, антиферромагнитно (АФМ) упорядочиваются по звезде  $\{1\ 0\ 1/2\}$  при 9 К. При замещении катионов  $Zn^{2+}$  комплексом  $0.5 (Li^{+1} + Fe^{+3})$  часть ионов железа занимает тетраэдрические позиции, включая сильный межподрешеточный обмен, который разрушает дальний АФМ порядок и приводит к возникновению ферримагнитного (ФМ) состояния.

В соответствии с теорией перколяционных явлений в шпинелях [4] критическая концентрация, при которой разрушается дальний АФМ и возникает ФМ порядок в системе  $(Zn_{1-c}Fe_c)[Fe_{2-0.5c}Li_{0.5c}]O_4$ , равна 0.092. Однако результаты экспериментальных исследований [5] показывают, что дальний АФМ порядок вырождается при аномально низких степенях разбавления  $ZnFe_2O_4$   $c \geq 0.03$ , а дальний ФМ порядок возникает при концентрации, вдвое большей критической  $c = 0.19$  [6].

Причины резкой деградации дальнего АФМ порядка при разбавлении цинкового феррита кроются в том, что решетка октаэдрических позиций в шпинелях топологически фрустрирована для АФМ взаимодействий [5]. Наличие топологических фрустраций приводит к вырождению АФМ состояния на уровне примитивной ячейки. Поэтому структура основного состояния в такой решетке, как показал Андерсон [7], несовместима с дальним порядком. Однако такое состояние в шпинелях не реализуется, так как его локальная неустойчивость приводит к понижению симметрии кристаллической решетки и расщепляет вырожденный обменный мультиплет [5]. Дальнему АФМ порядку соответствует наименьшая энергия. Переход к магнитоупорядоченному состоянию в цинковом феррите не сопровождается изменением симметрии, а дальний порядок стабилизируется взаимодействиями во второй сфере [8], решетка которого также топологи-

чески фрустрирована. Поэтому дальний порядок соответствует локальному минимуму свободной энергии и обладает относительной устойчивостью и структура основного состояния в  $ZnFe_2O_4$  в значительной степени определяется качеством изучаемого образца.

В работах [5, 6] было показано, что при малых степенях разбавления  $ZnFe_2O_4$  реализуется вырожденное АФМ состояние. Однако не были определены границы его существования и не исследован спектр магнитных возбуждений в таком АФМ.

Изучение концентрационной зависимости магнитной составляющей теплоемкости Li—Zn ферритов позволяет определить границы существования вырожденного АФМ состояния и изучить его спектр магнитных возбуждений.

## 1. Экспериментальные результаты

Измерения теплоемкости выполнены на поликристаллических образцах системы твердых растворов  $(Zn_{1-c}Fe_c)[Fe_{2-0.5c}Li_{0.5c}]O_4$  следующих составов:  $c=0.03, 0.06, 0.15, 0.18, 0.21, 0.27$ , приготовленных методом керамической технологии.

Рентгеновский фазовый анализ показал, что в этих образцах не присутствует других окисных фаз, кроме шпинелей.

Нейтроннографическим методом при комнатной температуре для составов  $c=0.03, 0.06, 0.15, 0.18, 0.21$  определено распределение катионов по тетраэдрическим позициям решетки шпинеля. С погрешностью  $\pm 2\%$  оно описывается следующей формулой:  $(Zn_{1-c}Fe_c)[Fe_{2-0.5c}Li_{0.5c}]O_4$ , где в круглых и квадратных скобках обозначены ионы в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно.

Измерения теплоемкости проведены на монокристалле  $ZnFe_2O_4$ , выращенном методом спонтанной кристаллизации в Симферопольском государственном университете. Аттестация кристалла проведена по двум параметрам: рентгенографическим методом при 293 К определен параметр решетки, который хорошо согласуется с литературными данными; нейтроннографическим методом при 4.2 К исследовано распределение интенсивности упругого рассеяния нейтронов в сечении  $\langle 001 \rangle$  обратной решетки. Обнаружен весь набор сверхструктурных линий звезды  $\{1\ 0\ 1/2\}$ , соответствующих АФМ упорядочению в цинковом феррите. Все сверхструктурные рефлексы звезды  $\{1\ 0\ 1/2\}$  исчезают при 9 К.

Исследование температурного хода теплоемкости выполнено в адиабатическом калориметре при температурах 2.5—40 К. Погрешность в определении полной теплоемкости составляет 1.5 % при температурах 2.5—10 К, 1 % в интервале температур 10—20 К и менее 0.7 % при температурах выше 20 К. Полная теплоемкость изучаемых соединений определяется магнитным и решеточным вкладами. При температурах ниже 10 К вклад решеточной теплоемкости мал и им можно пренебречь. При температуре выше 10 К решеточный вклад определялся по низкотемпературному приближению формулы Дебая [9].

Значения  $\vartheta$ , в исследуемом интервале температур 10—40 К получены линейной экстраполяцией высокотемпературных значений  $\vartheta$ , ( $70 \leq T \leq 150$  К) в область низких температур. Данные по теплоемкости цинкового феррита при  $70 \leq T \leq 150$  К взяты из [3].

Нейтроннографические измерения выполнены на дифрактометре с двойным монохроматором пирографит—германий. Длина волны падающих монохроматических нейтронов  $\lambda=0.252$  нм<sup>-1</sup>. Для уменьшения вклада высших дифракционных гармоник использован фильтр из пиролитического графита. Вклад высших дифракционных гармоник не превышает 1 % от соответствующих структурных отражений.

Измерение температурной зависимости полной теплоемкости монокристалла цинкового феррита показало, что при температуре 9.4 К имеется  $\lambda$ -аномалия теплоемкости. Положение этой аномалии совпадает

с температурой, при которой интенсивность АФМ рефлексов звезды  $\{1\ 0\ 1/2\}$  обращается в нуль.

На рис. 1,  $I$  в координатах  $C_v/RT=f(T)$  представлен температурный ход теплоемкости монокристалла  $ZnFe_2O_4$ . Как видно из этого рисунка, при температурах ниже  $T_N$  экспериментальные значения теплоемкости ложатся на прямую линию, т. е. при  $T < T_N$  наблюдается квадратичный рост теплоемкости.

Для сравнения на рис. 1, 2 нанесены экспериментальные значения теплоемкости поликристаллического образца  $ZnFe_2O_4$  из [3]. Сравнение этих двух кривых показывает, что скачок теплоемкости наблюдается при 9.4 К. При температурах выше 15 К значения теплоемкостей этих образцов совпадают. Но при  $T < T_N$  температурный ход теплоемкости монокристалла и порошка различен. У поликристаллического образца наблюдается более резкий нелинейный ход теплоемкости.

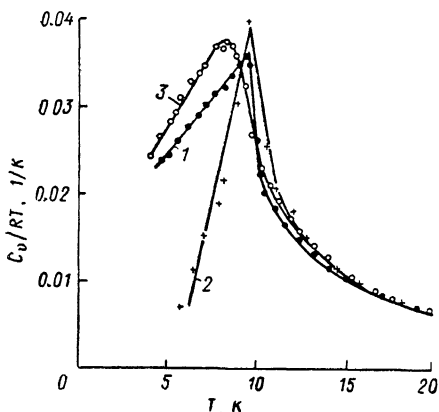


Рис. 1. Температурная зависимость полной теплоемкости в координатах  $C_v/RT=f(T)$  монокристалла цинкового феррита (1), поликристаллического образца цинкового феррита [3] (2) и образца состава  $(Zn_{0.97}Fe_{0.03})[Fe_{1.985}Li_{0.015}]O_4$  (3).

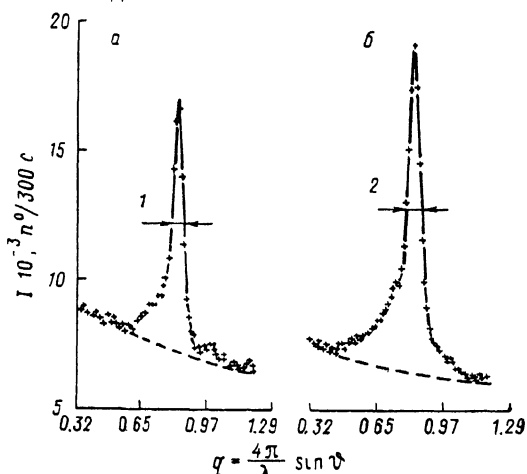


Рис. 2. Фрагменты нейтронограмм образцов  $ZnFe_2O_4$  (а) и  $(Zn_{0.97}Fe_{0.03})[Fe_{1.985}Li_{0.015}]O_4$  (б) в окрестности узла  $(1\ 0\ 1/2)$  обратной решетки при 4.2 К.  $\Delta 2\theta=0.85$  (1) и  $1.0^\circ$  (2).

Как видно из рис. 2, где представлены фрагменты нейтронограмм поликристаллических образцов  $ZnFe_2O_4$  и  $(Zn_{0.97}Fe_{0.03})[Fe_{1.985}Li_{0.015}]O_4$ , замещение 3%-ного цинка комплексом 05 ( $Li^{+1}+Fe^{+3}$ ) увеличивает полуширину АФМ рефлекса  $(1\ 0\ 1/2)$  на 18 % по сравнению с соответствующей величиной в цинковом феррите.

Данные нейтронографии хорошо коррелируют с результатами измерения теплоемкости на том же образце. На рис. 1, 3 в координатах  $C_v/RT=f(T)$  приведен температурный ход теплоемкости образца  $c=0.03$ . Видно, что для образца этого состава размывается  $\lambda$ -аномалия теплоемкости, а положение максимума смещается в сторону более низких температур.

Зависимость теплоемкости от температуры ниже температуры максимума, так же как и в монокристалле  $ZnFe_2O_4$ , квадратична. При температурах выше 15 К значения теплоемкостей образцов равны.

При больших степенях разбавления  $c=0.06, 0.15$  эффект вырождения дальнего АФМ порядка нарастает. Это хорошо видно из рис. 3, а, б, где представлены фрагменты нейтронограмм образцов составов  $c=0.06, 0.15$  в окрестности точки  $(1\ 0\ 1/2)$  обратной решетки. Полуширины АФМ рефлекса для образцов этих составов по сравнению с цинковым ферритом увеличиваются в 3.8 и 6.6 раза. Наблюдается заметное смещение максимума рефлекса  $(1\ 0\ 1/2)$  в сторону малых векторов рассеяния. Величины смещений для этих двух образцов составляют  $\Delta q_{max}=2.6 \cdot 10^{-3}$  и  $3.5 \times 10^{-3}$   $nm^{-1}$  соответственно.

$\lambda$ -аномалия теплоемкости в образце состава  $c=0.06$  трансформируется в куполообразную кривую (рис. 4). Если из полной теплоемкости вычесть решеточный член, то ход теплоемкости очень напоминает кривую Шоттки для температурной зависимости теплоемкости не взаимодействующих частиц с двухуровневым спектром. Действительно, температурная зависимость теплоемкости образца  $c=0.06$  удовлетворительно описывается выражением

$$\frac{C_p}{R} = K \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_0/T)}{[\exp(T_0/T) + 1]^2}, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент, определяющий концентрацию двухуровневых систем;  $T_0$  — ширина энергетической щели. На рис. 4 (сплошная кривая) приведен температурный ход теплоемкости, рассчитанный по формуле

(2) со следующими значениями параметров:  $K=0.44$ ,  $T_0=18$  К. Как видно из рис. 4, экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую как ниже, так и выше температуры максимума теплоемкости. Вблизи температуры максимума наблюдается расхождение между расчетом и экспериментом.

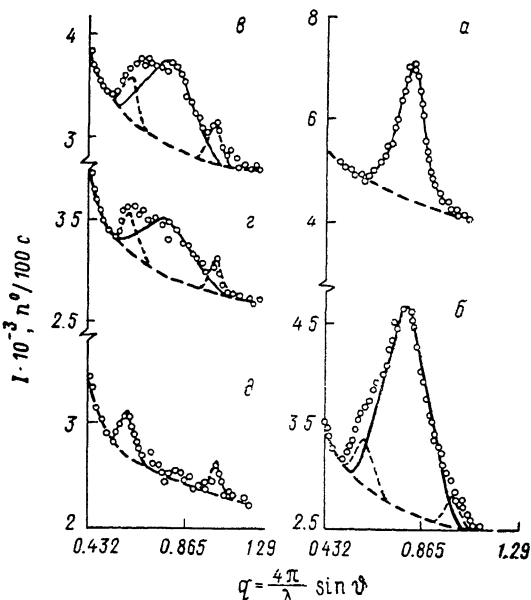


Рис. 3. Фрагменты нейтронограмм образцов  $c=0.06$  (а), 0.15 (б), 0.21 (в), 0.3 (г), 0.4 (д) в окрестности точки  $(1\ 0\ 1/2)$  обратной решетки при 4.2 К.

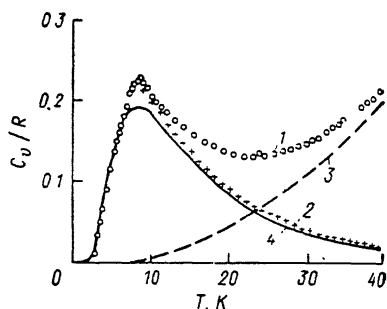


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости образца  $(Zn_{0.94}Fe_{0.06})[Fe_{1.97}Li_{0.03}]O_4$ .

1 — полная теплоемкость, 2 — магнитная составляющая, 3 — решеточный вклад в теплоемкость в приближении Дебая, 4 — расчет магнитной составляющей теплоемкости по формуле (1).

Температурный ход теплоемкости в образце состава  $c=0.15$  также описывается формулой (2). Для образца этого состава  $T_0=21$  К, а  $K=0.33$ . На рис. 5, 2 приведены экспериментальные значения магнитной составляющей теплоемкости; сплошная кривая — расчет по формуле (1). Видно, что экспериментальные значения магнитной теплоемкости при  $12 < T < 30$  ложатся выше расчетных значений.

В [6] показано, что концентрация  $c=0.19$  является критической, при которой возникает дальний ФМ порядок. По данным нейтронографии (рис. 3), переход через критическую точку не сопровождается резким изменением характера рассеяния вблизи точки  $(1\ 0\ 1/2)$ . По мере изменения концентрации железа в тетраэдрических узлах интенсивность рассеяния монотонно падает, полуширина диффузного максимума возрастает, но он наблюдается и в ФМ области составов.

Поведение теплоемкости для образца состава  $c=0.18$ , однако, существенно отлично от температурного хода теплоемкости образцов составов  $c=0.06$ , 0.15. В частности, температурный ход теплоемкости при  $T < T_{max}$  существенно более крутой, нежели для образцов составов  $c=0.06$ , 0.15 (рис. 6). Попытка описать температурную зависимость магнитной составляющей теплоемкости выражением (2), варьируя значения  $K$  и  $T_0$ , не увен-

чалась успехом. Наблюдается большое расхождение между расчетными значениями и экспериментом (рис. 6, сплошная линия).

Наконец, при переходе через критическую точку (образцы составов  $c=0.21, 0.27$ ) возникает бесконечный кластер ФМ взаимодействий, но вместе с тем на картинах нейтронной дифракции (рис. 3, *в, г*) наблюдается рассеяние вблизи точки  $(1 \ 0 \ 1/2)$ . Это рассеяние связано с существованием в октаэдрических позициях конечных областей с АФМ коррелирующей спинов. Интенсивность рассеяния уменьшается по мере роста концентрации железа, а полуширина диффузного максимума возрастает. Максимум рассеяния смещается в сторону малых векторов рассеяния. Величина смещений максимума для образцов состава 0.24 и 0.3 составляет  $0.0052$  и  $0.0061 \text{ нм}^{-1}$  соответственно. В образце состава  $c=0.4$  интенсивность диффузного рассеяния обращается в нуль (рис. 3, *д*). Небольшие рефлекс при  $q=0.0605$  и  $0.0995 \text{ нм}^{-1}$  связаны с высшими порядками рассеяния от структурных рефлексов решетки шпинеля.

Переход в ФМ область значительным образом изменяет ход магнитной

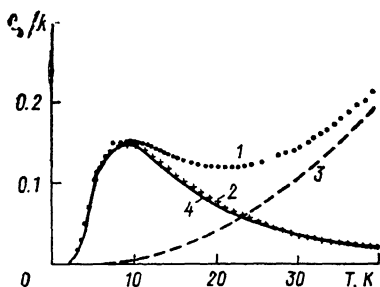


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости образца  $(\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})[\text{Fe}_{1.925}\text{Li}_{0.075}]\text{O}_4$ .

Обозначения те же, что и на рис. 4.

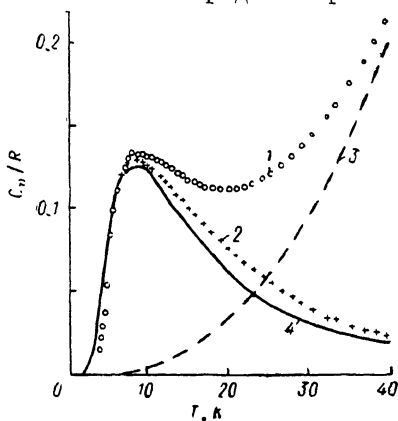


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости образца  $(\text{Zn}_{0.82}\text{Fe}_{0.18})[\text{Fe}_{1.81}\text{Li}_{0.09}]\text{O}_4$ .

Обозначения те же, что и на рис. 4, 5.

теплоемкости при температурах, больших температуры максимума. Как видно из рис. 7, 2 и 8, 1, для образцов  $c=0.21, 0.27$  при  $T > T_{\text{max}}$  теплоемкость линейно падает с температурой. Максимум теплоемкости смещается в сторону более высоких температур и равен 12 К. Что касается хода теплоемкости ниже температуры максимума (рис. 7, 1 и 8, 1), то он аналогичен зависимости теплоемкости от температуры для образцов составов  $c=0.06, 0.15$ .

Экспериментальная кривая магнитной составляющей теплоемкости в образцах из ФМ области концентраций описывается выражением, представляющим собой суперпозицию двух аномалий Шоттки

$$\frac{C_v}{R} = K \left( \frac{T_0}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_0/T)}{[\exp(T_0/T) + 1]^2} + R \left( \frac{T_2}{T} \right)^2 \frac{\exp(T_2/T)}{[\exp(T_2/T) + 1]^2}, \quad (2)$$

где  $K, R$  — концентрации частиц в состоянии 0 и 1 (рис. 9);  $T_0, T_2$  — ширина энергетической щели в единицах абсолютной температуры. Наилучшее совпадение расчета по (2) с экспериментом достигается в том случае, если  $T_0=18 \text{ К}$ , а отношение  $T_2/T_0=3$ . Величины  $T_0$  и  $T_2$  в ФМ области составов не зависят от состава. С изменением степени разбавления изменяются лишь коэффициенты  $K$  и  $R$ : для  $c=0.21$  они составляют 0.168 и 0.110, для  $c=0.27$  равны 0.110 и 0.0809.

## 2. Обсуждение результатов эксперимента

В зависимости от поведения магнитной теплоемкости всю исследованную область концентраций можно разбить на четыре части: цинковый феррит с дальним АФМ порядком; область составов  $0.03 \leq c \leq 0.18$ , где по-

ведение теплоемкости описывается аномалией Шоттки; концентрационный интервал вблизи критической точки; ФМ область концентраций.

Прежде всего обсудим проблему основного магнитного состояния феррита цинка. В приближении ближайших соседей АФМ в октаэдрических

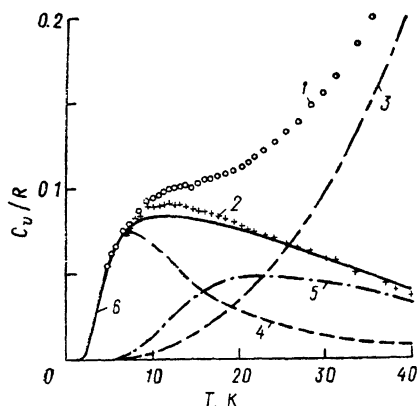


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости образца  $(\text{Zn}_{0.79}\text{Fe}_{0.21})[\text{Fe}_{1.895}\text{Li}_{0.105}\text{O}_4]$ .

1 — полная теплоемкость; 2 — магнитная составляющая теплоемкости; 3 — решеточный вклад в приближении Дебая; 4 — расчет по формуле (2), вклад от первого члена; 5 — вклад в магнитную теплоемкость второго члена в (2); 6 — магнитная составляющая теплоемкости, рассчитанная по формуле (2).

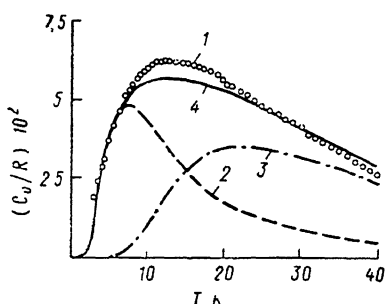


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной составляющей теплоемкости образца  $(\text{Zn}_{0.73}\text{Fe}_{0.27})[\text{Fe}_{1.865}\text{Li}_{0.135}\text{O}_4]$ .

1 — экспериментальные значения магнитного вклада в теплоемкость, 2 — вклад в магнитную теплоемкость от первого члена в формуле (2), 3 — вклад в магнитную теплоемкость второго слагаемого в формуле (2), 4 — расчетное значение теплоемкости в соответствии с (2).

позициях шпинели, как показал Андерсон [7], является вырожденным и существование дальнего АФМ порядка в этой решетке весьма сомнительно. Причина вырождения скрыта в топологии решетки октаэдрических позиций, которая представляет собой совокупность тетраэдров,

связанных попарно общими вершинами. АФМ состояние в изолированном тетраэдре вырождено, и это вырождение снимается лишь частично при образовании решетки октаэдрических позиций.

При наличии вырождения основному магнитному состоянию будет соответствовать структура, обладающая макси-

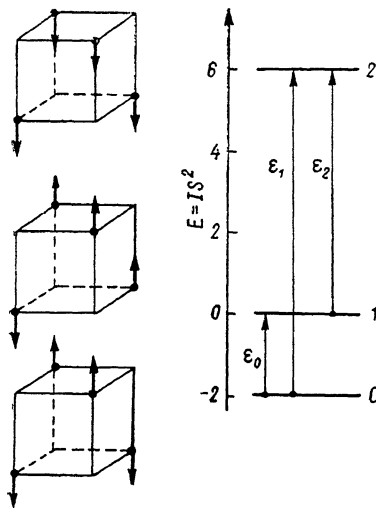


Рис. 9. Спектр магнитных возбуждений изолированного тетраэдра в приближении модели Изинга.

$\epsilon_0$  — энергия перехода и состояния с наименьшей энергией в первое возбужденное состояние,  $\epsilon_1$  — энергия перехода из основного во второе возбужденное состояние,  $\epsilon_2$  — энергия перехода из первого во второе возбужденное состояние. Слева — спиновые конфигурации в тетраэдре, соответствующие основному и возбужденным состояниям.

мальной энтропией, т. е. без дальнего порядка. В каждом тетраэдре с равной вероятностью реализуется одна из вырожденных конфигураций, соответствующих наименьшей энергии. АФМ в такой решетке носит не кооперативный, а локальный характер, т. е. внутри каждого тетраэдра существует АФМ порядок, но корреляций между конфигурациями в разных тетраэдрах нет.

В [5] показано, что такая ситуация в шпинелях не реализуется из-за локальной неустойчивости этого состояния. В точке возникновения магнитоупорядоченного состояния понижается симметрия кубической решетки и расщепляется вырожденный обменный мультиплет. Дальнему АФМ порядку соответствует наименьшее значение энергии упорядочения.

Исключением является феррит цинка, в котором не обнаружено экспериментально понижения симметрии. Дальний АФМ порядок в нем стабилизируется взаимодействиями во второй сфере [8]. Однако если рассмотреть магнитную структуру, предложенную в [8], с учетом взаимодействий во второй сфере, то она оказывается фрустрированной и соответствует в лучшем случае локальному минимуму свободной энергии. Поэтому дальний порядок обладает лишь относительной устойчивостью и магнитное состояние  $ZnFe_2O_4$  в значительной степени определяется качеством образца. При наличии неконтролируемой примеси, нестехиометрии по кислороду и т. д. возникает частичное вырождение дальнего порядка. Это подтверждается данными нейтронографии [1, 2, 10], когда авторы, изучая магнитную структуру, обнаруживают разный характер магнитного упорядочения в образцах формально одного состава. На это указывают и данные по теплоемкости на поликристалле [3] и измерения теплоемкости монокристалла, выполненные в настоящей работе. Температурный ход теплоемкости ниже точки Нееля поликристалла и монокристалла существенно различен, хотя при  $T > 15$  К значения теплоемкости обоих образцов совпадают. Оба образца имеют одинаковую температуру разрушения дальнего порядка и примерно равную величину скачка. По всей вероятности, дальний АФМ порядок в монокристалле оказывается частично вырожденным из-за наличия примесей или нестехиометрии монокристалла по кислороду.

Разбавление феррита цинка комплексом  $0.5 (Li^{+1} + Fe^{+3})$  приводит к тому, что часть катионов цинка в тетраэдрах замещается ионами железа. Сильный межподрешеточный обмен  $Fe^{+3} - Fe^{+3}$  переводит часть тетраэдров, образующих октаэдрическую решетку, в возбужденное состояние. Тем самым увеличивается энергия АФМ упорядочения решетки октаэдрических позиций. Неустойчивый дальний АФМ порядок вырождается уже при малых степенях замещения и приводит к росту энтропийного члена свободной энергии. В результате вырожденное состояние обладает меньшим значением свободной энергии и является более устойчивым. Степень вырождения дальнего порядка растет с увеличением концентрации железа в тетраэдрах, что хорошо видно из данных нейтронографии. Полуширина АФМ рефлекса  $(1\ 0\ 1/2)$  увеличивается по мере роста концентрации железа в тетраэдрах. Предельной степенью вырождения дальнего АФМ порядка является состояние, когда в каждом из тетраэдров, образующих решетку октаэдрических позиций, реализуется с равной вероятностью одна из вырожденных конфигураций, соответствующих наименьшей энергии, но конфигурации в тетраэдрах не коррелируют. Поскольку спиновые конфигурации в тетраэдрах реализуются статистически, то АФМ в решетке октаэдрических позиций можно рассматривать как АФМ системы невзаимодействующих тетраэдров. Физические свойства вырожденного АФМ будут определяться спектром магнитных возбуждений изолированного тетраэдра.

В приближении модели Изинга спектр изолированного тетраэдра имеет три энергетических уровня (рис. 9): при нуле температуры в каждом тетраэдре реализуется конфигурация, соответствующая наименьшей энергии; при конечных температурах возникают переходы из основного состояния в возбужденное. Как видно из рис. 9, энергетическая ширина между основным и первым возбужденным уровнем существенно меньше расстояния между основным и вторым возбужденным состоянием  $\epsilon_1$ , поэтому в слаборазбавленном феррите цинка в первом приближении спектр тетраэдра можно считать двухуровневым. Поведение теплоемкости такой системы описывается аномалией Шоттки. По мере дальнейшего разбавления феррита цинка за счет межподрешеточных взаимодействий часть тетра-

здоров, образующих октаэдрические узлы, переходит в статические конфигурации, соответствующие состояниям 1 и 2 (рис. 9), наличие которых открывает канал перехода  $\epsilon_2$ . Таким образом, по мере роста концентрации железа в тетраэдрах вклад в теплоемкость за счет переходов  $\epsilon_0$  падает, в то время как вклад за счет переходов  $\epsilon_2$  возрастает. Как видно из рис. 5, 6, где представлен температурный ход теплоемкости образцов составов  $c=0.06$  и  $0.15$ , температурная зависимость теплоемкости обоих образцов удовлетворительно описывается аномалией Шоттки.

Для образца состава  $0.06$  расхождение между расчетом и экспериментом наблюдается вблизи температуры максимума. Наличие слабых взаимодействий приводит к корреляции спиновых конфигураций на конечных расстояниях. Как следует из работы [11], разрушение этих корреляций наблюдается при  $7.5$  К и обуславливает дополнительный вклад в теплоемкость.

С ростом концентрации железа вклад от этой составляющей уменьшается, так как уменьшается корреляционный радиус. Для образца состава  $c=0.15$  значения расчетной и экспериментально наблюдаемой теплоемкости в районе температуры максимума совпадают. Для этого образца наибольшее расхождение между расчетом по (1) и экспериментом обнаруживается в районе  $20$  К (рис. 6). Для образца этого состава необходимо учитывать вклад в теплоемкость от переходов  $\epsilon_2$ .

Концентрация, при которой возникает бесконечный ФМ кластер, как следует из работы [6], составляет  $c=0.19$ . В окрестности этой концентрации со стороны вырожденных АФМ состояний величина дисперсии эффективного обменного интеграла междоузельного взаимодействия максимальна. Что касается АФМ состояния, то бесконечный АФМ кластер имеет максимальную степень вырождения. Сосуществование этих двух факторов приводит к тому, что вблизи критической точки может реализоваться состояние, аналогичное состоянию спинового стекла. По крайней мере поведение теплоемкости в образце состава  $c=0.18$  не описывается со стороны низких температур кривой Шоттки (рис. 7, сплошная кривая). На существование спин-стеклового состояния указывает и поведение низкополевой восприимчивости [6].

При переходе через критическую точку в октаэдрических позициях возникает бесконечный ФМ кластер. Однако в решетке октаэдрических позиций существуют конечные области с АФМ упорядочением спинов. В пределах кластера можно выделить две области. На поверхности АФМ кластера тетраэдры, образующие октаэдрические узлы, находятся в состояниях 1 и 2, тогда как тетраэдры внутри объема находятся в состоянии 0 (рис. 9). Если принять во внимание, что для кластеров малого размера число частиц на поверхности сравнимо с числом частиц в объеме, и учесть, что эти частицы будут давать вклад в теплоемкость за счет переходов  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_2$ , то теплоемкость в ФМ области описывается суперпозицией двух аномалий Шоттки. Вклады от аномалий сравнимы по величине. В соответствии с теоретическим спектром тетраэдра энергии переходов  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_2$  соотносятся как  $1:3$ . Оно точно совпадает с экспериментальным отношением величин  $T_0:T_2$ , которые описывают кривую теплоемкости в ферритмагнитной области концентраций. Более того, величина  $T_0$  не зависит от состава в ФМ области и равна  $18$  К.

В заключение работы сформулируем основные выводы.

1. Измерения теплоемкости монокристалла  $ZnFe_2O_4$  подтверждают результаты нейтронографических исследований магнитной структуры феррита цинка: дальний АФМ порядок, неустойчивое состояние в решетке октаэдрических позиций шпинеля.

2. Разбавление феррита цинка приводит к реализации специфического магнитного состояния вырожденного АФМ, на существование которого указывал Андерсон. Это состояние, судя по измерению теплоемкости, существует в широком интервале концентраций  $0.03 \leq c < 0.18$ . Характерной особенностью этого состояния является то, что АФМ носит не кооперативный, а локальный характер. Судя по температурному ходу тепло-



емкости, АФМ разбивается на совокупность невзаимодействующих частиц (тетраэдров), а поведение физических свойств такого АФМ определяется спектром магнитных возбуждений отдельного тетраэдра.

3. В окрестности критической концентрации основному магнитному состоянию соответствует состояние спинового стекла.

4. Наблюдаемая в ФМ области особенность теплоемкости суперпозиция двух аномалий Шоттки указывает на существование в бесконечном ФМ кластере конечных областей с АФМ упорядочением спинов. Важным моментом, подтверждающим то, что в рассматриваемой качественной модели вырожденного АФМ есть рациональное зерно, служит следующее обстоятельство. Отношение ширины щели первой и второй аномалий Шоттки, полученное из эксперимента, равно  $1 : 3$ , что совпадает с отношением  $\epsilon_0 : \epsilon_2$  теоретического спектра изолированного тетраэдра.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность В. И. Мальцеву, Р. А. Никитиной, В. Н. Селезневу, синтезировавшим образцы, и А. Е. Карькину, оказавшему помощь в измерении теплоемкости.

#### Список литературы

- [1] Boucher V., Buhl R., Perkin M. // Phys. St. Sol. 1970. V. 40. N 1. P. 171—182.
- [2] König U., Bertaut E. F., Gros Y., Chol G. // J. Phys. (France). 1971. V. 32. N 2—3. Supl. G. P. 320—323.
- [3] Westrum Jr. E. F., Grimes D. M. // Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. P. 280—286.
- [4] Scholl F., Binder K. // Z. Physik B: Cond. Matter. 1980. V. 39. N 3. P. 239—247.
- [5] Вологин В. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2323—2333.
- [6] Вологин В. Г., Мальцев В. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2931—2937.
- [7] Anderson P. W. // Phys. Rev. 1950. V. 103. N 4. P. 1008—1013.
- [8] Masashi Tachiki, Kei Yosida // Progress of Theoretical Physics. 1957. V. 17. N 2. P. 357—364.
- [9] Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. С. 226.
- [10] Hasting J. H., Corlis L. H. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 6. P. 1460—1463.
- [11] Maltzev V. I., Vologin V. G. // Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 85. P. 529—534.

Институт физики металлов УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
21 марта 1989 г.