

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.611.4

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВЕ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$: МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. В. И. Белоконов^а, О. И. Дьяченко^б, *

^аИнститут наукоемких технологий и передовых материалов, департамент теоретической физики
и интеллектуальных технологий, Дальневосточный федеральный университет,
п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

^бИнститут наукоемких технологий и передовых материалов, департамент общей и экспериментальной физики,
Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

*e-mail: dyachenko.oi@dyfu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Проведено исследование магнитных свойств сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с использованием метода случайных полей обменного взаимодействия. Определены критические концентрации, при которых наблюдается переход из ферромагнитного состояния в спин-стекольное ($x = 0.66$) с последующим переходом в антиферромагнитное состояние ($x = 0.99$). Построена магнитная фазовая диаграмма, на которой приведено сравнение результатов расчета с экспериментом.

Ключевые слова: метод случайного поля, модель Изинга, магнитное упорядочение

DOI: 10.31857/S001532302360079X, **EDN:** UUZRTC

ВВЕДЕНИЕ

Сложные соединения на основе ферритов и хромитов переходных металлов со структурой шпинели являются одним из перспективных объектов исследования в физике конденсированного состояния благодаря сочетанию важных технических характеристик. Так, соединение FeCr_2S_4 известно как ферромагнетик с удельным сопротивлением, близким к полупроводниковому [1–3], температура магнитного упорядочения одна из самых высоких среди магнитных полупроводников, этот сплав относится к мультиферроикам [4–6] и перовскитным манганитам [7–9]. Применение таких материалов открывает большие возможности в различных сферах науки и техники.

Сплав FeCr_2S_4 , как один из компонентов соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, представляет собой нормальную кубическую шпинель с магнитным моментом $1.6\mu_B$. Магнитное взаимодействие ионов Cr^{3+} между собой преимущественно ферромагнитное. В свою очередь взаимодействие ионов Fe^{2+} с ионами Cr^{3+} является антиферромагнитным. Как следует из экспериментальных исследований, магнитный момент иона Fe составляет $4.2\mu_B$, Cr — $2.9\mu_B$. Намагниченность насыщения достигается при $1.6\mu_B$ ($2\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$), при этом реализуется

ферромагнитное упорядочение. При температуре 60 К наблюдали пологий пик на кривых температурной зависимости намагниченности, что могло быть следствием состояния возвратного спинового стекла. Другой компонент сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ — антиферромагнетик ZnCr_2S_4 ($T_N = 18$ К). Данное соединение имеет сложную магнитную структуру, характеризуется сосуществованием двух магнитных фаз ниже температуры упорядочения. Одна из них имеет спиральную структуру при температуре ниже 15.5 К, в то время как другая фаза представляет собой коллинеарный антиферромагнетик при температуре ниже 12 К [10].

В зависимости от концентрации цинка, как следует из экспериментальной работы [11], соединение $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ может находиться в ферромагнитном, спин-стекольном и антиферромагнитном состояниях.

В попытке дальнейшего исследования магнитных свойств $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ и его компонентов мы соотнесем экспериментальные данные с нашими результатами, полученными методом случайных полей обменного взаимодействия [12–15].

Метод случайных полей обменного взаимодействия является перспективным методом исследования критических явлений в различных магнитных материалах, включая сплавы с различной концентрацией обменно-взаимодействующей

щих ионов. В большинстве подходов к описанию магнетизма неупорядоченных и квазиупорядоченных сред используют предположение о случайном распределении обменных интегралов в гамильтониане спин-спинового взаимодействия. При этом параметры функции распределения должны быть согласованы с экспериментальными данными. Данный метод позволяет в рамках модели Изинга определить функцию распределения случайных полей обменного взаимодействия, параметры которой согласованы между собой и вычисляются с использованием закона взаимодействия спинов (или магнитных моментов частиц, кластеров, зерен и т.п.). Также этот подход позволяет связать возможность фазовых переходов с концентрацией “ферромагнитных” атомов и вычислить критические концентрации.

МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ПОЛЕЙ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Метод случайных полей взаимодействия является методом молекулярного (эффективного) поля, которое рассматривается как случайная величина [12]. Гамильтониан Гейзенберга системы взаимодействующих частиц (ионов) имеет вид:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < k} J_{ik} S_i S_k - g \mu_B H_l \sum_i S_i, \quad (1)$$

где S_i — компоненты вектора спина, g — множитель Ланде, H — внешнее магнитное поле, μ_B — магнетон Бора. Поскольку $g \mu_B S_i$ — магнитный момент иона m , классический гамильтониан можно записать так:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i < k} J_{ik} m_i m_k - H_l \sum_i m_i. \quad (2)$$

Суммирование в первом слагаемом ведется по всем парам частиц. В модели Изинга магнитный момент может иметь только две возможные ориентации: $+m$ (вверх), $-m$ (вниз). Если допустить возможность замены обменно-взаимодействующих частиц в некоторых узлах решетки “вмороженными” “немагнитными” примесями с плотностью $1 - p$, получится модель с разбавлением по узлам. Слагаемое $m_i J_{ik} m_k$ можно рассматривать как энергию магнитного момента m_i в поле обменного взаимодействия $H_{ik} = J_{ik} m_k$. В теории молекулярного поля (поля обменного взаимодействия) рассматривается отдельный ион $m_i \equiv m$, взаимодействующий с окружением. Если $H = 0$, то

$$\mathcal{H} = -\sum_i m_i \sum_k J_{ik} m_k = -\sum_i m_i \sum_k H_{ik} = -\sum_i m_i H_i, \quad (3)$$

где $H_i = \sum_k J_{ik} m_k$ — суммарное поле обменного взаимодействия на m_i , $\phi_k = H_{ik}$, индекс i опущен.

Зависимость обменного интеграла от расстояния определяет число слагаемых, которые следует учитывать в сумме. Эта сумма является случайной величиной, плотность распределения которой в некотором приближении, как было показано в наших работах [12–15], имеет вид:

$$W(H, M) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left\{ -\frac{[H - H_0 M]^2}{B^2} \right\}, \quad (4)$$

где среднее значение $\langle H \rangle = H_0 M$ и дисперсия $2\sigma^2 = B^2$ выражаются через концентрацию обменно-взаимодействующих частиц p , эффективное поле обменного взаимодействия ϕ_k , создаваемое атомом с номером k и конфигурационно и термодинамически усредненный магнитный момент M следующим образом:

$$H_0 = p \sum_k \phi_k, \quad B^2 = 2p [1 - M^2 p] \sum_k \phi_k^2. \quad (5)$$

Уравнение, определяющее зависимость среднего магнитного момента M от температуры и концентрации атомов, имеет вид:

$$M = \int \text{th} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] W(H, M) dH. \quad (6)$$

где m_0 — магнитный момент атома. $W(H, M)$ представляет из себя “размазанную” δ — функцию.

Тогда уравнение (6) будет иметь вид:

$$M = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \int \text{th} \left(\frac{m_0 (H + H_0 M)}{kT} \right) \exp \left(-\frac{H^2}{B^2} \right) dH. \quad (7)$$

Простые оценки можно получить, заменив гауссову функцию распределения приближенной функцией $f(H)$:

$$f(H) = \begin{cases} 0, & H > B, \quad H < -B, \\ \frac{1}{2B}, & -B < H < B. \end{cases} \quad (8)$$

В работе [13] приведены примеры численного решения уравнения (7) с точной и приближенной функциями, из которых следует, что вблизи точек фазового перехода, где значения M малы, погрешность в вычислениях незначительна.

Для малых значений M в этом случае имеем

$$M = \frac{1}{2B} \int \text{th} \left(\frac{m_0 (H + H_0 M)}{kT} \right) dH. \quad (9)$$

При разложении в ряд по малому параметру:

$$\begin{aligned} \text{th} \left(\frac{m_0 H}{kT} + \frac{m_0 H_0 M}{kT} \right) &= \text{th}(x + y) = \text{th} x + \\ &+ (\text{th}(xy))' + \frac{1}{2!} (\text{th}(xy^2))'' + \frac{1}{3!} (\text{th}(xy^3))''' \dots \end{aligned} \quad (10)$$

После интегрирования данного выражения с учетом четности $(\text{th}(x))'$ и $(\text{th}(x))'''$ для M^2 получим:

$$M^2 = \frac{3 \left(\frac{H_0}{B} \text{th} \left(\frac{m_0 B}{k_B T} \right) - 1 \right)}{\frac{H_0^3}{B k^2 T^2} \left(\text{th} \left(\frac{m_0 B}{k T} \right) - \left(\text{th} \left(\frac{m_0 B}{k T} \right) \right)^3 \right)}. \quad (11)$$

Условие появления отличного от нуля M :

$$\frac{H_0}{B} \text{th} \left[\frac{m_0 B}{k T} \right] > 1. \quad (12)$$

Приближенное уравнение для точки Кюри:

$$\frac{H_0}{B} \text{th} \left[\frac{m_0 B}{k T_c} \right] = 1. \quad (13)$$

Следует заметить, что поскольку B зависит от M^2 , то непосредственно около точки Кюри используем значение B при $M = 0$.

Очевидно, что $\frac{H_0}{B}$ должно быть больше, чем 1.

И условие $\frac{H_0}{B} = 1$ определяет критическую концентрацию p_c обменно-взаимодействующих ионов. В случае кристаллического ферромагнетика и взаимодействия между частицами только первой координационной сферы $\phi_k = f = \text{const}$. Отсюда

$$\gamma = \frac{H_0}{B} = \frac{p_c z f}{f \sqrt{2 p_c z}}, \quad (14)$$

где z — число ближайших соседей. Для случая прямого обмена условие $\frac{H_0}{B} < 1$ означает исчезновение протекающего кластера. При

$$\frac{H_0}{B} < 1 \quad (15)$$

и T ниже парамагнитной точки Кюри возможно упорядочение типа кластерного стекла.

Мы уже отметили выше, что в случае прямого обмена, то есть обмена только с ближайшими соседями, критическое значение концентрации близко к значениям, при которых исчезает протекающий кластер в теории перколяции. Соответственно, исчезает дальний порядок, но еще сохраняется ближний в кластерах. При переходе к теории молекулярного поля, которая не делает различия между дальним и ближним порядком, точка Кюри является температурой разрушения и ближнего порядка в том числе. Как было показано в нашей работе [17], обратная магнитная восприимчивость обращается в бесконечность в точке Кюри и при температуре выше точки Кюри асимптотически стремится к значению, которое следует из теории молекулярного поля. Именно температура разрушения ближнего порядка называется парамагнитной точкой Кюри, что подробно описано в монографии [18].

При $B \rightarrow 0$ для определения парамагнитной точки Кюри получаем выражение $\frac{m_0 H}{k T_c} = 1$, что соответствует теории молекулярного поля. В свою очередь, отношение $\frac{H_0}{B}$ для простых решеток не зависит от обменного интеграла и определяется только числом ближайших соседей z . Если концентрация взаимодействующих ионов меньше $p_c = \frac{2}{z}$, $\frac{H_0}{B} < 1$, термодинамически и конфигурационно среднее значение магнитного момента M обращается в нуль. Так как $\frac{2}{z}$ близки к критическим значениям теории протекания, равенство $M = 0$ можно интерпретировать как разрушение протекающего кластера и переход в фазу кластерного стекла.

Как было показано в нашей работе [14], для двухподрешеточного ферромагнетика выражение, определяющее точку Кюри T_c выглядит более сложно, но в случае отсутствия внутривидовых взаимодействий $p_c = \frac{2}{z_1 z_2}$, где z_1 и z_2 — ближайшие соседи ионов из соседних подрешеток.

ВИДЫ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВЕ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

В качестве примера работы методы случайных полей взаимодействия можно рассмотреть сплав $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Его компонент FeCr_2S_4 принадлежит к хорошо известному семейству шпинелей с формулой AB_2X_4 , где A — катион двухвалентного металла (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}), B — катион трехвалентного металла (Al^{3+} , U^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), X — анион (F^- , Cl^- , CN^- , Se^{2-} , S^{2-} , Te^{2-}). Кристалл шпинели имеет ГЦК-решетку, в узлах которой расположены анионы серы, образующие плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. В структуре шпинели имеются две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или A -подрешетка (заполнены 1/8 позиций) и октаэдрическая, или B -подрешетка (заполнены 1/2 позиций). В нормальных шпинелях катионы Fe^{2+} занимают тетраэдрические A -, а катионы Cr^{3+} октаэдрические B -междоузлия (см. рис. 1) [16].

Тетраэдрический ион Fe^{2+} в FeCr_2S_4 окружен 12 ближайшими октаэдрическими ионами Cr^{3+} . В свою очередь, октаэдрический ион Cr^{3+} окружен 6 ближайшими тетраэдрическими ионами Fe^{2+} [11]. Число действующих соседей Cr^{3+} через ионы серы равно 4. В свою очередь 3 иона Fe^{2+} могут быть связаны с 12 ионами Cr^{3+} , т.е. фактически на ион хрома действует 3 иона железа и 3 иона хрома. Взаимодействие ионов хрома между собой, а также

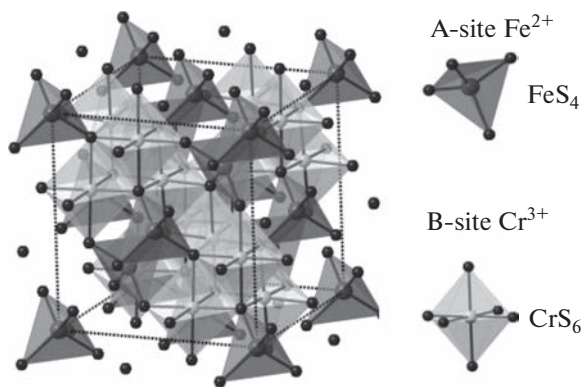


Рис. 1. Схема кристаллической структуры FeCr_2S_4 . Ионы Fe^{2+} и Cr^{3+} расположены в центре тетраэдрических и октаэдрических S^{2-} -ячеек.

ионов хрома с ионами железа, представляет собой косвенный обмен через ионы серы, поэтому можно предположить, что в случае существенного превышения интенсивности обменного взаимодействия $\text{Fe}-\text{Cr}$ над $\text{Cr}-\text{Cr}$ критическое значение плотности ионов Fe^{2+} составляет $\rho_c = \frac{2}{z_1} \frac{2}{z_2} = \frac{22}{34} = 0.33$.

Обменное взаимодействие в подрешетке Fe является слабым и подавляется гораздо более сильным АФМ обменом $\text{Fe}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, который приводит к ферримагнитному упорядочению с взаимодействующими Cr^{3+} и Fe^{2+} подрешетками при температуре $T = T_N \sim 180 \text{ K}$ [1].

Схема расположения ионов Fe и Cr в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ представлена на рис. 2. Стрелками показаны взаимодействия между группами ионов. Ионы Cr разбиты на 2 группы, так как при 100% содержании немагнитных ионов Zn в сплаве $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ остается только взаимодействие $\text{Cr}-\text{Cr}$, которое обычно описывают в рамках двухподрешеточных моделей.

Таким образом, в рамках нашей модели, следуя формулам (5), для соединения $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (см. рис. 2) можно записать моменты функции распределения в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_{21} &= z_1 m_1 J_{21} (1-x); & H_{31} &= z_1 m_1 J_{31} (1-x); \\ H_{13} &= z_2 m_3 J_{13}; & H_{12} &= z_2 m_2 J_{12}; \\ H_{23} &= z_1 m_3 J_{23}; & H_{32} &= z_1 m_2 J_{32}; \\ B_1 &= \sqrt{2(z_2 (M_2 J_{12})^2 + z_2 (m_3 J_{13})^2)}; \\ B_2 &= \sqrt{2(z_1 (1-x) (m_1 J_{21})^2 + z_1 (m_3 J_{23})^2)}; \\ B_3 &= \sqrt{2(z_1 (1-x) (m_1 J_{13})^2 + z_1 (m_2 J_{32})^2)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь H_{ij} — поля, действующие на ионы i -ой группы со стороны ионов j -ой группы; J_{ij} — обменные интегралы между ионами групп i и j ; B_1 —

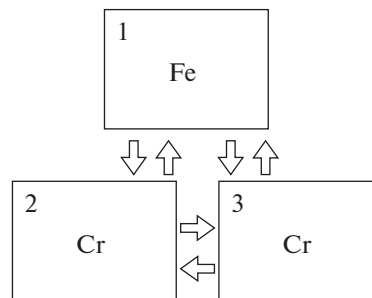


Рис. 2. Схема расположения ионов хрома в FeCr_2S_4 .

дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Fe первой группы, со стороны ионов Cr, принадлежащих второй и третьей группе; B_2 — дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Cr второй группы, со стороны ионов Fe, принадлежащих первой группе и ионов Cr третьей группы; B_3 — дисперсия, определяющая поля, действующие на ионы Cr третьей группы, со стороны ионов Fe, принадлежащих первой группе и ионов Cr второй группы; магнитные моменты ионов хрома из третьей и второй групп $m_3 = m_2 = 3\mu_B = 3 \times 927 \times 10^{-26} \text{ Дж/Тл}$, магнитный момент иона железа из первой группы $m_1 = 4\mu_B = 4 \times 927 \times 10^{-26} \text{ Дж/Тл}$, константа Больцмана $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $z_1 = 3$, $z_2 = 4$, x — степень замещения ионов Fe ($p = 1 - x$).

Относительные магнитные моменты M_1, M_2, M_3 , соответствующие каждой группе (рис. 2), можно вычислить, используя формулы теории случайного поля [12]:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{2B_1} \int_{-B_1}^{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1}{kT} (H_1 + M_2 H_{12} + M_3 H_{13}) \right] dH_1; \\ M_2 &= \frac{1}{2B_2} \int_{-B_2}^{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2}{kT} (H_2 + M_3 H_{23} + M_1 H_{21}) \right] dH_2; \\ M_3 &= \frac{1}{2B_3} \int_{-B_3}^{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3}{kT} (H_3 + M_1 H_{31} + M_2 H_{32}) \right] dH_3. \end{aligned} \quad (17)$$

В первом приближении по M_k вблизи точки фазового перехода намагниченность принимает вид:

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{1}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] (M_2 H_{12} + M_3 H_{13}); \\ M_2 &= \frac{1}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] (M_1 H_{21} + M_3 H_{23}); \\ M_3 &= \frac{1}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] (M_1 H_{31} + M_2 H_{32}). \end{aligned} \quad (18)$$

Определитель системы уравнений относительно M_k равен:

$$\begin{vmatrix} 1 & -\frac{H_{12}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] & -\frac{H_{13}}{B_1} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \\ -\frac{H_{21}}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] & 1 & -\frac{3}{B_2} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \\ -\frac{H_{31}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & -\frac{H_{32}}{B_3} \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] & 1 \end{vmatrix}. \quad (19)$$

При $T = T_N$ определитель обращается в 0.

Теперь можно найти значение обменного интеграла $J_{23} = J_{32}$, ответственного за взаимодействие между ионами хрома второй и третьей групп по экспериментальной температуре Нееля антиферромагнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 1$. Как следует из рис. 3 [11], $T_N = 18$ К.

В этом случае магнитные ионы Fe^{2+} замещаются только немагнитными ионами Zn^{2+} , так как имеют одинаковый ионный радиус (0.83 Å), поэтому $J_{21} = J_{12} = J_{13} = J_{31} = 0$, тогда значение определителя имеет вид:

$$1 - \frac{1}{B_2 B_3} H_{23} H_{32} \text{th} \left[\frac{B_2 m_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{B_3 m_3}{kT} \right] = 0. \quad (20)$$

При подстановке формул (16) в уравнение (20) получим $J_{23} = J_{32} = -1.5 \times 10^{23}$ Тл²/Дж.

Из рис. 3 видно, что температура Нееля ферри-магнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $x = 0$ составляет $T_N = 180$ К. Значение определителя для ферри-магнетика в этом случае:

$$\begin{aligned} & 1 - \frac{H_{12} H_{21}}{B_1 B_2} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] - \frac{H_{13} H_{31}}{B_1 B_3} \times \\ & \times \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \frac{H_{23} H_{32}}{B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \\ & - \frac{H_{12} H_{23} H_{31}}{B_1 B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] - \\ & - \frac{H_{13} H_{21} H_{32}}{B_1 B_2 B_3} \text{th} \left[\frac{m_1 B_1}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_2 B_2}{kT} \right] \text{th} \left[\frac{m_3 B_3}{kT} \right] = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Из уравнения (21) можно найти значение интеграла обменного взаимодействия между ионами железа и хрома: $J_{21} = J_{12} = J_{13} = J_{31} = -6.5 \times 10^{23}$ Тл²/Дж.

Тогда, изменяя концентрацию ионов цинка x от 0 до 1, с учетом полученных обменных интегралов, используя формулу (21), можно построить график зависимости температуры от концентрации x для сплава $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (рис. 4). Как видно из графика, для концентраций x от 0 до 0.66 соединение находится в ферримагнитном состоянии и кривая, полученная нами, согласуется с экспериментальными данными. Для более высо-

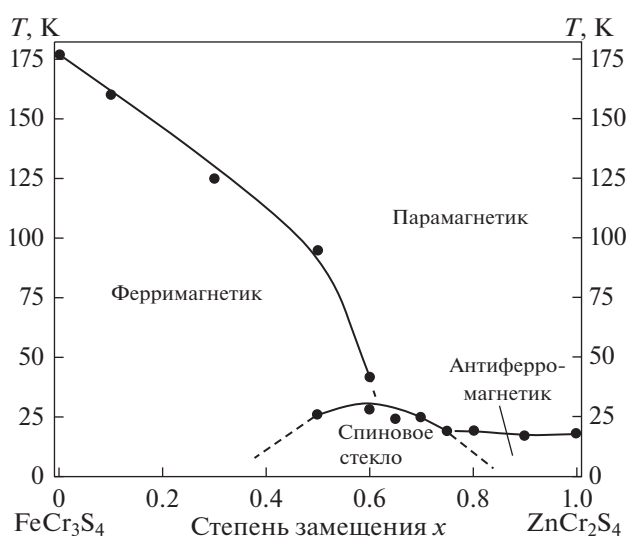


Рис. 3. Магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – ZnCr_2S_4 [11].

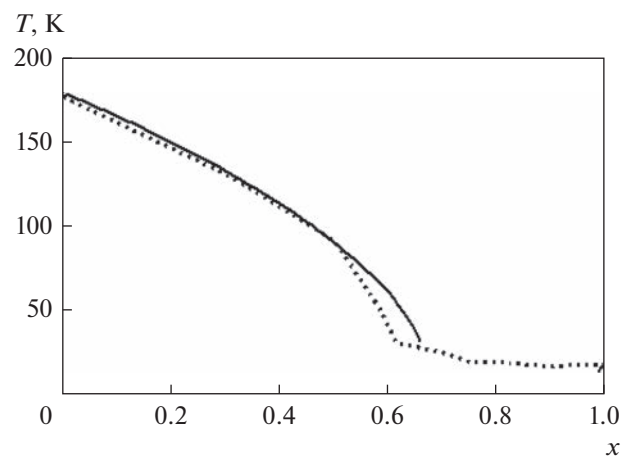


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – ZnCr_2S_4 . Пунктирная линия – экспериментальные данные [11], сплошная линия – результаты расчета.

ких концентраций определитель не имеет решения, что соответствует спин-стеклольному упорядочению, при $x = 0.99$ сплав переходит в антиферромагнетик (что также следует из наших расчетов).

Если мы устремим $B_1 \rightarrow 0$, $B_2 \rightarrow 0$, $B_3 \rightarrow 0$, т.е. перейдем к теории молекулярного поля, и рассчитаем парамагнитную точку Кюри из уравнения (21), то получим график (рис. 5), из которого видно, что на интервале x от 0.66 до 0.99 разрушается дальний порядок, но все еще присутствует ближний порядок.

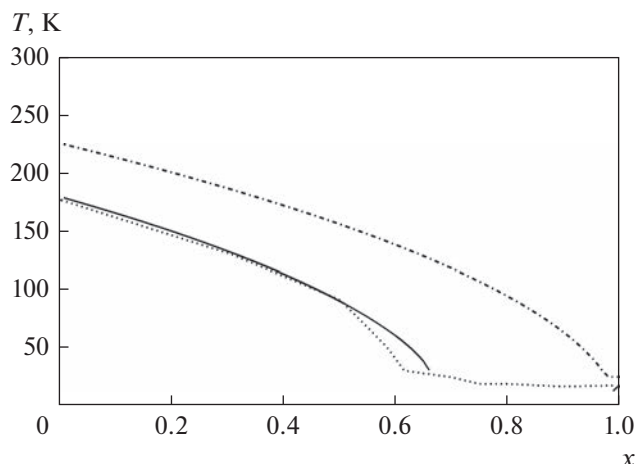


Рис. 5. Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--ZnCr}_2\text{S}_4$. Пунктирная линия — экспериментальные данные [11], сплошная линия — результаты расчета для точки Нееля, пунктирная с точкой линия — результаты расчета для парамагнитной точки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод случайных полей взаимодействия позволяет достаточно точно описать зависимость температуры фазового перехода $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--ZnCr}_2\text{S}_4$ от концентрации ионов железа и определить критическую концентрацию, соответствующую переходу в состояние кластерного стекла.

Результаты исследований, представленные в статье, получены за счет средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-2559.2022.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berry F.J., Dmitrieva T.V., Ovanesyan N.S., Lyubutin I.S., Thomas M.F., Sarkisyan V.A., Ren X., Aminov T.G., Shabunina G.G., Rudenko V., Vorotyнов A., Dubinskaya Yu.L. Magnetic order in FeCr_2S_4 -type chalcogenide spinels // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2007. V. 19. № 26. P. 266204.
2. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal Magnetoresistance in Cr-Based Chalcogenide Spinels // *Nature*. 1997. V. 386. P. 156.
3. Fritsch V., Deisenhofer J., Fichtl R., Hemberger J., Krug von Nidda H.-A., Mücksch M., Nicklas M., Samusi D., Thompson J.D., Tidecks R., Tsurkan V., Loidl A. Anisotropic colossal magnetoresistance effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 144419.
4. Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R. et al. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 // *Nature*. 2005. V. 434. P. 364.
5. Yamasaki Y., Miyasaka S., Kaneko Y., He J.-P., Arima T., Tokura Y. Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 207204.
6. Weber S., Lunkenheimer P., Fichtl R., Hemberger J., Tsurkan V., Loidl A. Colossal Magnetocapacitance and Colossal Magnetoresistance in HgCr_2S_4 // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 157202.
7. Mertinat M., Tsurkan V., Samusi D., Tidecks R., Haider F. Low-temperature. Structural transition in FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 100408(R).
8. Kalvius G.M. Low temperature incommensurately modulated and noncollinear spin structure in FeCr_2S_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. V. 22. P. 052205.
9. Choi K.Y. Anomalous electronic, phonon, and spin excitations in the chalcogenide spinel FeCr_2S_4 // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. V. 19. P. 145260.
10. Aminov T.G., Kirdyankin D.I., Shabunina G.G., Novotortsev V.M. The study of magnetic phase diagram of $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions // *J. Solid State Chemistry*. 2013. V. 204. P. 123.
11. Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Мыслицкий О.Е., Новоторцев В.М. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2012. Т. 14(4). С. 405.
12. Belokon V., Semkin S. Random field method in the theory of ferromagnetism of binary alloys // *J. Exp. Theor. Phys.* 1993. V. 104 (5). P. 3784.
13. Belokon V., Nefedev K. Distribution function for random interaction fields in disordered magnets: Spin and macrospin glass // *J. Exp. Theor. Phys.* 2001. V. 93(1). P. 136.
14. Belokon V.I., Dyachenko O.I., Lapenkov R.V., Chibiriak E.V. Variety of Types of Magnetic Ordering: The Method of Random Exchange Interaction Fields // *Phys. Met. Metal.* 2020. V. 121(8). P. 729.
15. Belokon V., Trofimov A., Dyachenko O. Oguchi's method and random interaction fields' method: Investigation of properties of ferromagnetic materials // *J. Magn. Mater.* 2019. V. 471. P. 501.

16. Lin L., Zhu H.X., Jiang X.M., Wang K.F., Dong S., Yan Z.B., Yang Z.R., Wan J.G., Liu J.-M. Coupled ferroelectric polarization and magnetization in spinel FeCr_2S_4 // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 6530.
17. Белокопъ В.И., Лапенков Р.В., Дьяченко О.И. Магнитная восприимчивость сплавов ниже порога перколяции // ФММ. 2023. Т. 124(1). С. 24.
18. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1984. С. 208.

Magnetic Phase Transitions in $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ Alloy: Method of Random Exchange Interaction Fields

V. I. Belokon¹ and O. I. Dyachenko^{2, *}

¹Department of Theoretical Physics and intelligent technologies, Institute of High Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russia

²Department of General and Experimental Physics, Institute of High Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Russky Island, Vladivostok, 690922 Russia

*e-mail: dyachenko.oi@dvfu.ru

Abstract—The article studies the magnetic properties of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ alloy using the method of random fields of exchange interaction. The critical concentrations are determined at which a transition from the ferrimagnetic state to the spin-glass state ($x = 0.66$) is observed, followed by a transition to the antiferromagnetic state ($x = 0.99$). A magnetic phase diagram is constructed, which compares the results of calculation with experiment.

Keywords: method of random fields, Ising model, magnetic ordering