

05.2;09;12

ОБНАРУЖЕНИЕ АНТИФЕРРОМАГНИТНОЙ ФАЗЫ В СТЕКЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОКИСЛАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПО ЕЕ МАГНИТОЗАВИСИМОМУ МИКРОВОЛНОВОМУ ПОГЛОЩЕНИЮ

© А.И.Вейнгер, А.Г.Забродский, Т.В.Тиснек,
К.О.Шавелев, О.С.Шавелев

Обнаружение сильного магнитоинвариантного микроволнового поглощения (ММП) в сверхпроводниках [1] стимулировало исследование этого эффекта в других материалах [2], и в частности в оксидных стеклах [3]. Цель таких исследований состояла, главным образом, в обнаружении увеличения микроволнового поглощения в слабых магнитных полях, наличие которого указывает на возможность существования сверхпроводящих фаз в исследуемом материале [4]. При изучении ряда стекол наряду с увеличением микроволнового поглощения в слабых полях наблюдался и другой эффект, а именно нерезонансное уменьшение микроволнового поглощения в более сильных полях [4], исследованию которого и посвящена настоящая работа.

Технология варки стекол, приготовления образцов и методика измерения эффекта ММП описаны ранее [3]. Спектры ММП в полях до 3.5 кЭ для различных стекол, легированных оксидами меди, железа и никеля, представлены на рис. 1. Из него видно, что все спектры имеют характерные особенности.

1. В области малых полей порядка десятков эрстед при низких температурах (3 К) величина $dP/dH > 0$.

2. В более сильных полях в стеклах, легированных оксидами железа и никеля, величина dP/dH меняет знак: с ростом магнитного поля микроволновое поглощение начинает уменьшаться. В то же время в стеклах, легированных оксидом меди, смены знака производной dP/dH не происходит.

3. Видны также узкие линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, в стекле, специально легированном Fe_2O_3 , в поле 1.6 кЭ, соответствующем $g = 4$, наблюдается интенсивная линия ЭПР от ионов Fe^{3+} . В остальных стеклах в том же поле наблюдается более слабая линия от остаточных примесей Fe^{3+} . В стекле, легированном CuO , интенсивная линия ЭПР в поле 3.2 кЭ, соответствующем $g = 2$, связана с ионами Cu^{2+} . В остальных стеклах в этом поле наблюдается слабая фоновая ЭПР линия от деталей резонатора, криостата и держателя образца.

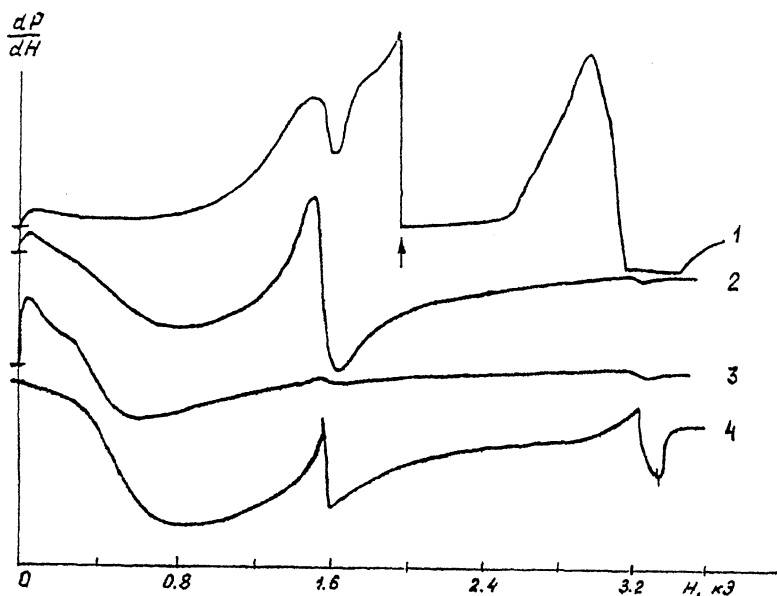


Рис. 1. Зависимости производной микроволнового поглощения от магнитного поля для стекол различного состава: 1 — стекло ОПС-1 (27% SiO_2 , 39% B_2O_3 , 21% Al_2O_3 , 8% CaO , 2% MgO), легированное CuO , $T = 3 \text{ K}$; стрелкой указано поле, при котором чувствительность спектрометра уменьшена на 2 порядка; 2 — стекло ОПС-1, легированное Fe_2O_3 , $T = 3 \text{ K}$; 3 — закаленное германатное стекло состава 84% GeO_2 , 16% Na_2O , легированное NiO , $T = 3 \text{ K}$; 4 — то же германатное стекло, $T = 20 \text{ K}$. На вертикальной оси горизонтальными черточками отмечены значения $dP/dH = 0$ для каждой кривой.

Далее мы сосредоточимся на нерезонансных явлениях.

Положительный (в полях порядка десятков эрстед) и отрицательный (в полях порядка сотен эрстед) экстремумы обладают различной температурной зависимостью. На рис. 2 такие зависимости представлены для закаленного стекла состава: 80 мас.% GeO_2 , 15 мас.% Na_2O , 5 мас.% NiO (кривые 1 и 3) и для стекла сходного состава, но с добавлением 5 мас.% B_2O_3 (кривые 2 и 4). Видно, что положительный экстремум уменьшается гораздо быстрее, чем отрицательный, и все кривые описываются степенными зависимостями:

$$\begin{aligned}
 1 - dP/dH &\sim T^{-7}, & 2 - dP/dH &\sim T^{-3.6}, \\
 3 - dP/dH &\sim T^{-1.24}, & 4 - dP/dH &\sim T^{-1.43}.
 \end{aligned}$$

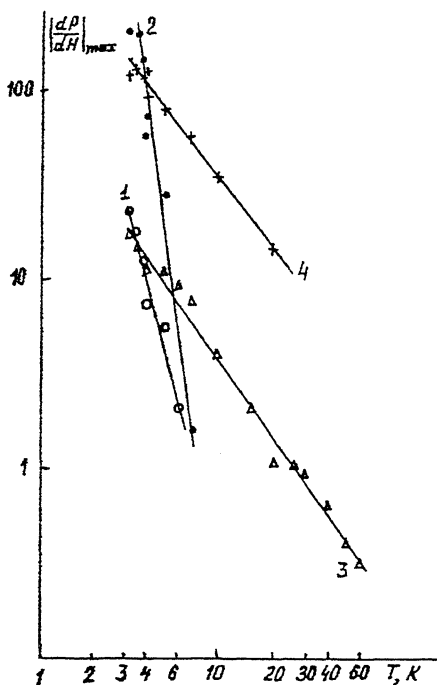


Рис. 2. Зависимости абсолютного значения $(dP/dH)_{\max}$ от температуры для сверхпроводящей (кривые 1 и 3) и антиферромагнитной (кривые 2 и 4) фаз в германатных стеклах. Состав стекол указан в тексте.

Разные температурные зависимости экстремумов показывают, что в образцах существуют различные фазы, которые и определяют существование описанных особенностей спектра. При добавлении Fe_2O_3 в стекло ОПС-1 (основной состав: 27% SiO_2 , 39% B_2O_3 , 21% Al_2O_3 , 8% CaO , 2% MgO) в эти фазы входит железо в виде Fe^{2+} и магний в виде Mg^{2+} и наличие участка спектра, на котором $dP/dH > 0$ [3,5], указывает на возможное присутствие в образце мелких сверхпроводящих включений, а участок спектра, на котором $dP/dH < 0$, указывает на присутствие в образце фазы, микроволновое поглощение которой уменьшается с ростом магнитного поля и которая, по литературным данным, находится в виде таких же мелких включений.

Аналогичные фазы появляются в германатных стеклах при добавлении NiO . В эти фазы ион никеля входит в виде Ni^{2+} . Исходя из зависимости отрицательного участ-

ка dP/dH от температуры и магнитного поля, рассмотрим особенности фазы, ответственной за эффект ММП на этом участке.

Поскольку в процессе записи спектра остаются постоянными амплитуды микроволнового магнитного поля и поля низкочастотной модуляции, изменение микроволнового поглощения при изменении постоянного магнитного поля должно определяться изменением намагниченности образца. Увеличение намагниченности должно приводить к уменьшению потерь в образце, поскольку ориентированные в магнитном поле элементарные магнитные моменты хуже чувствуют переменное магнитное поле (увеличивается магнитная вязкость), а при достижении предельной намагниченности они вообще перестают его чувствовать. В связи с этим производная микроволнового поглощения по магнитному полю должна быть отрицательной и стремиться к нулю в сильных магнитных полях. Однако ее изменение в полях, далеких от насыщающих, должно определяться магнитными характеристиками фазы.

Простейшую зависимость намагниченности от магнитного поля имеет парамагнитная фаза. Эта зависимость описывается функцией Ланжевена (или Бриллюэна — при учете спина), которая имеет вид

$$L(\alpha) = \text{cth}\alpha - 1/\alpha, \quad (1)$$

где $\alpha = MH/kT$, M — магнитный момент, H — внешнее поле, T — температура.

Однако анализ этой функции показывает, что ее производная не имеет экстремумов, и следовательно, рассматриваемая фаза не может быть парамагнитной.

Различить между собой фазы, в которых существует сильное внутреннее поле (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики), гораздо сложнее, поскольку все они имеют сложную зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля и температуры. Однако ряд свойств рассматриваемых фаз указывает на их антиферромагнитный характер.

1. Фаза в стекле, легированном оксидом железа, наблюдается только в том случае, когда основная часть ионов находится в виде Fe^{2+} . Эти ионы образуют ферримагнитную фазу при одновременном присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} . Ионы Ni вообще не образуют ферримагнитную фазу без участия Fe^{3+} . Следовательно, образование ферримагнитной фазы в нашем случае маловероятно.

2. Отсутствие резонансного поглощения в этих фазах также указывает на их антиферромагнитный характер, так

как, как правило, для наблюдения антиферромагнитного резонанса необходимы гораздо более высокие частоты.

3. Если считать, что микроволновое поглощение P линейно связано с намагниченностью фазы M , т.е.

$$P \sim (1 - M(H)/M_s), \quad (2)$$

где M_s — предельная намагниченность, то

$$dP/dH \sim dM/dH, \quad (3)$$

т. е. зависимость производной ММП от магнитного поля отражает зависимость производной намагничивания от того же поля. Сравнение кривой 4 (рис. 1) с зависимостью намагничивания от магнитного поля для легкоосного антиферромагнетика MnF_2 [6] показывает их близость. В слабых полях обе зависимости медленно изменяются с полем. Затем на них наблюдается довольно резкий изгиб, связанный с достижением поля опрокидывания магнитных подрешеток (спин-флоп), и они становятся гораздо более резкими. При дальнейшем увеличении поля производные достигают максимумов, а затем асимптотически приближаются к нулю. Таким образом, характер зависимости ММП от магнитного поля также указывает на антиферромагнитный характер фаз, ответственных за уменьшение ММП в исследованных стеклах.

4. Уменьшение эффекта ММП с ростом температуры естественно связать с уменьшением магнитной вязкости при приближении к точке Нееля. Отсюда следует, что температура Нееля для фазы, содержащей ионы Ni^{2+} , около 60 К. Для стекол с ионами Fe^{2+} такая зависимость пока нами не снималась.

Перечисленные доводы не являются, конечно, строгим доказательством антиферромагнитного характера фазы. Малая ее концентрация не позволяет в настоящий момент провести эксперименты, подтверждающие эти доводы.

Известно [7], что купраты одного и того же состава могут образовывать сверхпроводящую или антиферромагнитную фазу в зависимости от концентрации кислородных дефектов в структуре. Возможно, что в исследованных стеклах имеется аналогичное соотношение между антиферромагнитной и сверхпроводящей фазовой, поскольку эффекты увеличения и уменьшения ММП одинаково зависят от концентрации соответствующих ионов переходных металлов. В таком случае, изменяя концентрацию кислорода в стеклах добавлением соответствующих металлов, можно надеяться увеличить концентрацию сверхпроводящей фазы до такой степени, чтобы подтвердить ее присутствие в образце другими методами.

Список литературы

- [1] Романюха А.А., Швачко Ю.Н., Устинов В.В. // УФН. 1991. Т. 161. № 10. С. 37.
- [2] Baranowski J.M., Liliental-Weber Z., Yau W.F., Weber E.R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 23. P. 3079.
- [3] Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Глебов Л.Б. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 8. С. 1627.
- [4] Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T.V. // Supercond. Sci. Technol. 1995. V. 8. P. 368.
- [5] Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Teisnek T.V. et al. // Supercond. Sci. Technol. 1996. (in press).
- [6] Jacods J.S. // Appl. Phys. 1961. V. 32S. P. 61.
- [7] Ross N.L., Angel R.J., Finger L.W. et al. // Chemistry of High Temperature Superconductors / Ed. by D.L. Nelson, M.S. Wittinghau and T.G. Georg. Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1987.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе
РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
16 ноября 1995 г.