

Температурные зависимости высокополевой намагниченности разбавленных фрустрированных ферримагнитных шпинелей

© Н.Н. Ефимова, С.Р. Куфтерина

Харьковский государственный университет,
310077 Харьков, Украина

(Поступила в Редакцию 4 августа 1997 г.
В окончательной редакции 29 декабря 1997 г.)

Представлены результаты исследования магнитных свойств разбавленных фрустрированных ферримагнитных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.2$), характеризующие основные параметры ферримагнитного состояния и свидетельствующие о наличии локального нарушения коллинеарного спинового упорядочения и фрустраций. В частности, измерены концентрационные зависимости магнитного момента $n_0(x)$ и точки Кюри $T_c(x)$, изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ при $T = 4.2\text{ К}$ и $H \leq 10\text{ кОе}$, а также низко- и высокополевые политермы намагниченности $\sigma_H(T)$. Установлено, что при $x \geq 0.8$ в полях, больших поля технического насыщения $H_s \sim 2\text{ кОе}$, температурные зависимости высокополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ в интервале температур 4.2–230 К не могут быть описаны законом Блоха $T^{3/2}$, тогда как для неразбавленной Li-шпинели ($x = 0$) этот закон выполняется. Во всем интервале температур (4.2–230 К) экспериментальные кривые $\sigma_H(T)$ могут быть аппроксимированы соотношениями $\sigma_H(T) = \sigma_0(1 - AT^{3/2} - BT^{5/2})$ для $x = 0.8-1.0$ и $\sigma_H(T) = \sigma_0[1 - CT^{3/2} \exp(\mu(H - H_0)/k_B T)]$ для $x = 1.1, 1.2$, где $\mu H_0 \sim 15\text{ К}$ — внутреннее поле, обусловленное конкуренцией обменных взаимодействий и фрустрациями.

В настоящей работе представлены результаты исследования магнитных свойств разбавленных двухподрешеточных ферримагнитных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.2$) с одним сортом магнитных ионов — Fe^{3+} . Основное внимание уделено выяснению вопроса о характере температурных зависимостей высокополевой намагниченности σ_H , т.е. намагниченности в полях, больших поля технического насыщения $H > H_s$, и, в частности, о возможности их описания законом Блоха $T^{3/2}$, который для коллинеарных ферро- и ферримагнетиков может выполняться вплоть до температур $\sim 0.8T_c$ [1,2].

При рассматриваемых концентрациях немагнитных ионов Ga^{3+} Li-Ga шпинели являются слабо фрустрированными гейзенберговскими ферримагнетиками. При $x = 0.8, 0.9$ во всем интервале температур $T = 4.2\text{ К} - T_c$ (точка Кюри) реализуется ферримагнитное (ФМ) состояние, а интервал $x = 1.0-1.2$ соответствует возвратной (reentrant) области $x-T$ -диаграммы [3]. В нулевом или слабом магнитном поле при понижении температуры здесь последовательно происходит два перехода: парамагнетик-ферримагнетик (ПМ-ФМ) в точке Кюри T_c и ферримагнетик-ферримагнитное спиновое стекло (ФМ-ФСС) при температуре замерзания $T_f < T_c$. Для $x = 1.0-1.2$ значения T_f составляют 10–12 К [4].

Влияние конкуренции обменных взаимодействий и фрустраций на спектр магнитных возбуждений первоначально рассматривалось главным образом в контексте проблемы неупорядоченных состояний типа СС [5]. Хотя в последние годы ситуация изменилась и возрос интерес непосредственно к изучению различного рода моделей фрустрированных магнетиков [6,7], для экспериментальных исследований по-прежнему наиболее перспективными являются системы, в которых при изменении концентрации компонент происходит переход в СС-состояние.

1. Образцы и методика измерений

Поликристаллические образцы шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.2$) были синтезированы путем реакции в твердой фазе аналогично [3]. Однофазность контролировалась рентгенографическим методом.

Во избежание недоразумений нужно отметить, что в отличие от [4] в настоящей работе использованы образцы с $x = 0.9$, которые не имеют перехода в ФСС-состояние.

Для исследования магнитных свойств применялись методы и установок, аналогичные [3,4]. Политермы низкополевой намагниченности в интервалах температур 4.2–200 К, 77–300 К и 300–950 К были измерены индукционным методом на трех баллистических магнетометрах с чувствительностями 10^{-3} , 10^{-2} и $10^{-2}\text{ Г}\cdot\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Изотермы $\sigma_T(H)$ в полях до 10 кОе, а также высокополевые политермы намагниченности $\sigma_H(T)$ измерялись на баллистическом ($4.2 \leq T \leq 230\text{ К}$) магнетометре. При измерениях зависимостей $\sigma_H(T)$ шаг по температуре составлял 3–5 К. Температура измерялась углеродным термометром сопротивления ТСУ-2.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Влияние диамагнитного разбавления на магнитные свойства. Влияние диамагнитного разбавления на макроскопические параметры ферримагнитного состояния иллюстрируют данные рис. 1, где приведены концентрационные зависимости точки Кюри $T_c(x)$ и магнитного момента при $T = 4.2\text{ К} - n_0(x)$. Значения T_c были определены двумя методами: Белова-Аррота [1] и посредством экстраполяции к оси T высо-

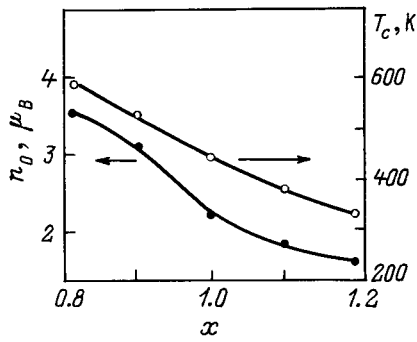


Рис. 1. Концентрационные зависимости точек Кюри $T_c(x)$ и магнитного момента $n_0(x)$ шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$.

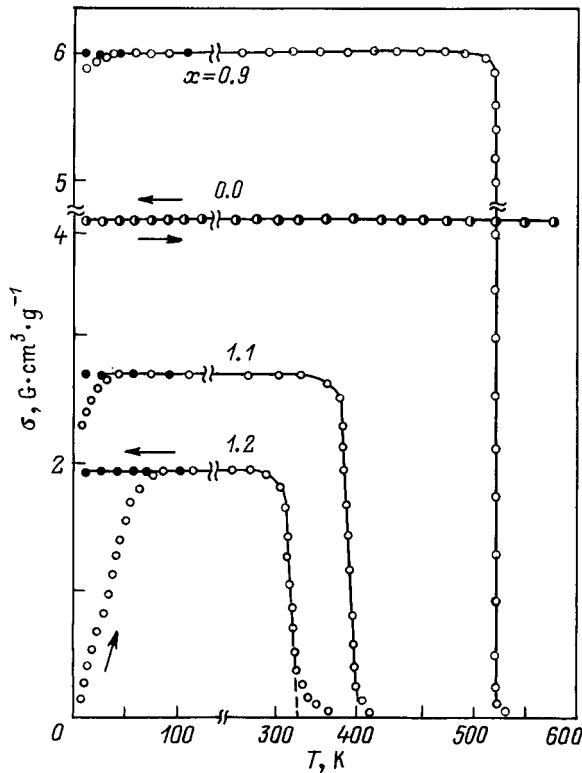


Рис. 2. Политермы низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ разбавленных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.9, 1.1$ и 1.2). $H = 50$ Ое.

котемпературных участков кривых $\sigma_H(T)$, соответствующих максимальному значению производной $(\partial\sigma/\partial T)$ (рис. 2). В пределах точности обоих методов (± 2 К) полученные величины T_c совпадали.

В таблице представлены сведения о катионном распределении, рассчитанном с использованием значений n_0 (рис. 1), как в [8]. Основанием для использования такого приближения послужили результаты исследования намагничивания $\sigma_T(H)$, подобные представленным на рис. 3 для $T = 4.2$ К. Для $x = 0.8-1.1$ насыщение достигается при $H = H_x \sim 2$ кОе. Низкотемпературный парапроцесс, являющийся признаком неколлинеарности

спинового упорядочения [1], при $M > M_s$ наблюдается лишь для образцов с $X = 1.2$.

Однако при $x = 0.8$ немагнитными ионами Ga^{3+} замещено уже 32 mol.% ионов Fe^{3+} , и в слабых полях или $H = 0$ коллинеарная в макроскопическом смысле ФМ-структура имеет локальные нарушения — кантинг спинов в окрестностях магнитных вакансий (Ga^{3+}) [3,9]. Качественным подтверждением наличия областей локальной неколлинеарности (ОЛН) могут служить результаты, показанные на рис. 2, где представлены политермы низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$, соответствующие различной предыстории образцов: ZFC — предварительное охлаждение до $T = 4.2$ К в отсутствие поля, а FC — при $H \neq 0$. Видно, что во всех случаях, за исключением $X = 0$ (незамещенная Li-шпинель), имеет место необратимость хода политерм: $\sigma_{\text{ZFC}}(T, H) \neq \sigma_{\text{FC}}(T, H)$. Отсутствие эффекта для Li-шпинели показывает, что он не связан с особенностями поликристаллической структуры образцов. В полях ~ 1 Ое необратимые явления наблюдаются в интервале температур примерно 4.2–100 К, а при $H > 100$ Ое — только для $x = 1.2$ в низкотемпературной области. В целом же наблюдающиеся во всей области концентраций $x = 0.8-1.2$ эффекты необратимости (с учетом их зависимости от x, T, H) хорошо согласуется с моделью формирования ФСС-состояний [9], предполагающей образование ОЛН на предшествующей по концентрации ($T = 0$) или температуре ($T > T_f$) стадии.

Поскольку существование фрустраций связано с ОЛН, из факта наличия ($x \geq 1.0$) или отсутствия ($x = 0.8, 0.9$) низкотемпературных ФСС-состояний, а также по поведению в слабых и сильных полях (рис. 2, 3) исследуемые образцы можно подразделить на группы, которые ориентировочно соответствуют одинаковому уровню фрустраций. По мере возрастания это будет: 1) $x = 0.8, 0.9$; 2) $x = 1.0, 1.1$; 3) $x = 1.2$.

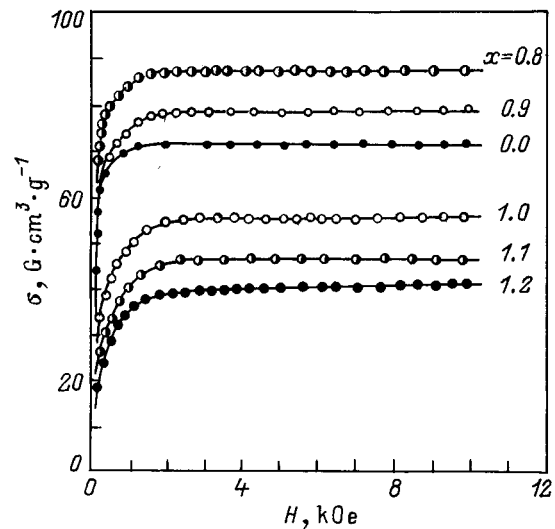


Рис. 3. Изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ Li-Ga-шпинелей с $x = 0.0, 0.8-1.2$ при $T = 4.2$ К.

2) Температурные зависимости высокополевой намагниченности. На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости $\sigma_H(T)$, измеренные в поле $H = 5 \text{ кОе}$. Для сравнения на этом же рисунке приведена кривая для незамещенной Li-шпинели ($x = 0$).

На рис. 5 экспериментальные результаты $\sigma_H(T)$ представлены в координатах $\sigma_H(T^{3/2})$. Из этих данных отчетливо видно, что для $x = 0.8-1.0$ зависимости $\sigma_H(T^{3/2})$ хорошо аппроксимируются двумя линейными участками, плавно сменяющими друг друга. Изменение хода наблюдается при $T \sim 100 \text{ К}$, т.е. в той области температур, где, согласно результатам низкополевых исследований, начинают проявляться эффекты, связанные с возмущением обмена: понижение $\chi'(T)$ [4] и необратимость хода политерм (см. п.1 настоящего раздела). При $T \rightarrow 0 \text{ К}$ для образцов с $x = 1.1$ и 1.2 , у которых на кривых $\sigma_H(T)$ соответственно наблюдается плато (при $T < 30 \text{ К}$) или слабый размытый максимум (при $T < 50 \text{ К}$), закон $T^{3/2}$, естественно, не выполняется. Однако при более высоких температурах, как видно из данных рис. 5, для $x = 1.1$ ($T > 30 \text{ К}$) также можно выделить два линейных участка с разными наклонами, в то время как для $x = 1.2$ существует лишь один линейный участок — в области $T > 50 \text{ К}$.

Наклон прямых $\sigma_H(T^{3/2})$ определяется коэффициентом A в законе Блоха

$$\sigma_s(T) = \sigma_{s0}(1 - AT^{3/2}), \quad (1)$$

где σ_{s0} и $\sigma_s(T)$ — значения спонтанной намагниченности при $T = 0$ и $T > 0 \text{ К}$. В нашем случае в качестве σ_s и σ_{s0} использованы соответственно значения $\sigma_H(T)$ в поле $H = 5 \text{ кОе}$ и σ_{s0} , полученные экстраполяцией к 0 К прямых $\sigma_H(T^{3/2})$.

Значения коэффициентов A из (1), определенные по низко- ($T < 100 \text{ К}$) и высокотемпературному ($T > 100 \text{ К}$) участкам зависимостей $\sigma_H(T^{3/2})$ (соответственно A_{LT} и A_{HT}), представлены в таблице. Так же

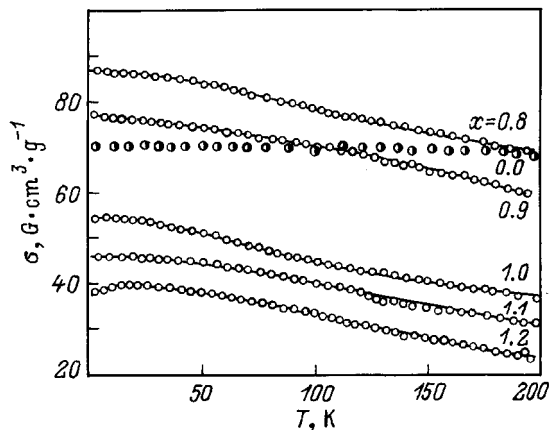


Рис. 4. Политермы высокополевой намагниченности в поле $H > H_s$ ($H = 5 \text{ кОе}$) для шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.8-1.2$). Сплошные линии — кривые, рассчитанные в соответствии с (2) ($x = 0.8-1.0$) и (4) ($x = 1.1, 1.2$).

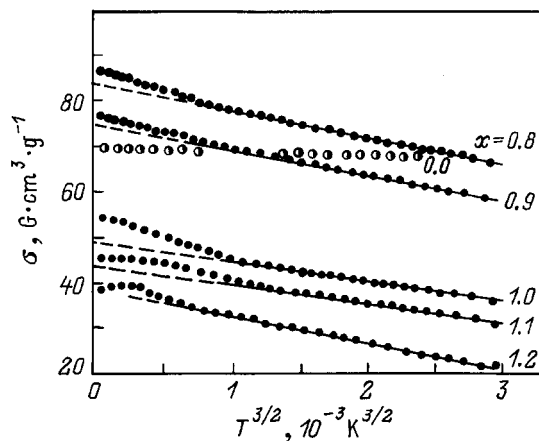


Рис. 5. Политермы рис. 4, представленные в координатах $\sigma - T^{3/2}$.

для сравнения приведен этот коэффициент для незамещенной Li-шпинели, а также для случая использования уравнения (1) с $A = \text{const}$ во всем интервале температур. Из этих данных следует, что исследуемые образцы подразделяются на группы, причем те же самые, что были выделены ранее (см. п.1 настоящего раздела).

Рассматриваемые порознь концентрационные изменения коэффициентов A_{LT} и A_{HT} вполне закономерны [10]. Изменение же A с температурой, т.е. $A_{LT} \neq A_{HT}$, было бы оправданным, например, при наличии фазового перехода. Однако в соответствующей температурной области мы не обнаружили типичных для этого особенностей низкополевой динамической восприимчивости, тогда как при $T = T_c$ и $T = T_f$ зависимости $\chi'(T)$ имеют характерные максимумы [4,11]. Особенности хода $\sigma_H(T^{3/2})$ для рассматриваемых объектов нельзя объяснить также с позиций зависимости D от температуры за счет взаимодействия спиновых волн (СВ) с двухуровневыми системами [12], так как этот механизм предполагает наличие плато или максимума на зависимости $D(T)$ в интервале $T_c < T < T_f$ и заметное понижение величины D при $T \rightarrow T_f$. Такое поведение явно не согласуется с полученными в работе экспериментальными результатами. Таким образом, для аппроксимации экспериментальных зависимостей $\sigma_H(T)$ двумя линейными участками $\sigma_H(T^{3/2})$ нет сколько-нибудь убедительных физических причин. В связи с этим, применив математическую обработку экспериментальных кривых $\sigma_H(T)$, мы рассмотрели вопрос о возможности их описания едиными функциональными зависимостями во всем интервале температур.

3) Выбор аппроксимирующих функций. Предполагая, что для зависимостей $\sigma_H(T)$ выполняется спин-волновое приближение, мы использовали разложение Дайсона [13]

$$\sigma_s(T) = \sigma_{s0}(1 - A2T^{3/2} - BT^{5/2}), \quad (2)$$

а также различные аппроксимации, учитывающие наличие щели в спектре СВ [14]. Первоначально отбор заслуживающих внимания функциональных приближений

Катионное распределение в системе разбавленных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.2$) и коэффициенты A в законе Блоха для намагниченности (1), A_2 и B в разложении Дайсона (2), коэффициент C и величина щели Δ (3). N_A и N_B — числа магнитных ионов (Fe^{3+}) в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках

	x						Примечание
	0	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	
$N_A \pm 0.05$	1	0.49	0.52	0.50	0.51	0.47	
$N_B \pm 0.05$	1.5	1.21	1.08	1.00	0.89	0.83	
$A_{LT} \cdot 10^5, \text{K}^{-3/2}$		10.0 ± 0.7	10.0 ± 0.7	18.1 ± 1.2	17.4 ± 1.4		
$A_{HT} \cdot 10^5, \text{K}^{-3/2}$		7.0 ± 0.7	7.0 ± 0.7	10.0 ± 1.2	9.5 ± 1.4	15.50 ± 1.4	(1)
$A \cdot 10^5, \text{K}^{-3/2}$	1.4 ± 0.10	8.00 ± 0.11	8.00 ± 0.11	13.00 ± 0.32	13.00 ± 0.30	15.00 ± 0.13	(1)
« χ^2 »		0.202	0.198	0.293	0.396	0.197	
$A_2 \cdot 10^5, \text{K}^{-3/2}$		11.03 ± 0.36	11.7 ± 0.43	19.76 ± 0.71	17.84 ± 1.12	17.6 ± 0.66	(2)
$B \cdot 10^7, \text{K}^{-5/2}$		1.58 ± 0.20	1.69 ± 0.24	4.18 ± 0.41	2.71 ± 0.63	1.15 ± 0.31	
« χ^2 »		0.071	0.072	0.060	0.154	0.141	
$C \cdot 10^5, \text{K}^{-3/2}$		8.00 ± 0.75	8.00 ± 0.64	12.00 ± 2.00	12.00 ± 0.46	14.00 ± 0.12	(3)
Δ, K		-9.4 ± 27.3	-16.2 ± 29.6	-5.80 ± 12.02	-15.20 ± 0.13	-14.80 ± 1.23	
« χ^2 »		0.178	0.176	0.259	0.378	0.168	

производился с учетом значений коэффициента корреляции R , а также с точки зрения физичности значений расчетных параметров, в частности щелевого — Δ . В итоге для анализа были оставлены только закон Блоха (1), разложение Дайсона (2) и соотношение (3), предполагающее наличие щели Δ в спектре СВ,

$$\sigma_s(T) = \sigma_0 \left[1 - CT^{3/2} \exp(-\Delta/k_B T) \right], \quad (3)$$

где k_B — константа Больцмана. Во всех этих случаях были получены коэффициенты корреляции $R > 0.99$. Далее в качестве критерия достоверности рассматривался «критерий χ^2 ». Из сопоставления данных таблицы (с учетом «критерия χ^2 » и соответственно ошибки в определении Δ видно, что для концентраций $x = 0.8-1.0$ предпочтение следует отдать уравнению Дайсона (2), где « χ^2 » имеет минимальное значение, а ошибка в определении Δ значительно превышает ее величину. Для $x = 1.1$ и 1.2 ситуация сложнее: при $x = 1.2$ величины « χ^2 », соответствующие аппроксимирующим функциям (2) и (3), близки, а для $x = 1.1$ отличаются более чем вдвое. Однако, несмотря на то что аппроксимация экспериментальных кривых $\sigma_H(T)$ уравнением Дайсона соответствует $R = 0.99$ и наиболее низким значениям « χ^2 », она явно «не работает» при низких температурах. Вместе с тем эти участки кривых $\sigma_H(T)$ до температур $T = 4.2 \text{ K}$ хорошо описываются уравнением (3). Кривые $\sigma_H(T)$, рассчитанные по (2) для $x = 0.8$ и по (3) для $x = 1.1$ и 1.2 , показаны сплошными линиями на рис. 3. Таким образом, если руководствоваться задачей описания экспериментальных кривых $\sigma_H(T)$ во всем интервале температур ($T = 4.2 - 230 \text{ K}$) одной функциональной зависимостью, то с учетом низкотемпературного поведения более предпочтительным для образцов с $x = 1.1$ и 1.2 является уравнение (3), а для $x = 0.8-1.0$ — уравнение (2).

Для щелевого параметра Δ получены отрицательные значения, причем близкие по величине к значениям температур замерзания T_f (см. выше). Это согласуется с результатами работ [15–17], где рассмотрена щель в спектре возбуждения вида $\Delta = \mu(H - H_0)$. Поскольку в нашем эксперименте $H = 5 \text{ kOe}$, $\mu = 5\mu_B$ для Fe^{3+} и $\mu H \sim 0.3 \text{ K}$, щель практически определяется внутренним полем, т.е. $\Delta = -\mu H_0$. Такой вид щели обусловлен тем, что разупорядочение спинов и фрустрации способствует появлению возбуждений в магнитной подсистеме, тогда как магнитное поле их подавляет [17]. Отметим, что независимо от результатов расчета [14], щель такого типа получена на основании экспериментальных данных по исследованию теплоемкости в сильных магнитных полях для возвратных и спин-стекольных образцов системы (Eu–Sr)S [15,16]. Таким образом, в общих чертах результаты настоящей работы согласуются с имеющимися данными, полученными для других фрустрированных систем [15–19].

Таким образом, результаты исследования магнитных свойств разбавленных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($x = 0.8-1.2$) показали, что этот интервал концентраций немагнитных ионов Ga^{3+} подразделяется на области, отличающиеся степенью насыщенности фрустрациями. Последнее определяет не только тип низкотемпературных состояний в нулевом магнитном поле (ФМ или ФСС), но и особенности поведения температурной зависимости высокополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ в полях, превышающих поле технического насыщения ФМ.

Установлено, что для рассматриваемых фрустрированных ФМ зависимости $\sigma_H(T)$ в интервале температур $4.2-230 \text{ K}$ не следуют закону Блоха $T^{3/2}$, который выполняется при отсутствии фрустраций (незамещенная Li-шпинель). В случае если при наложении внешнего поля $H > H_s$ восстанавливается коллинеарное ферромагнитное упорядочение, зависимости $\sigma_H(T)$ могут

быть описаны с помощью приближения Дайсона, включающего члены $T^{3/2}$ и $T^{5/2}$, — уравнение (2). При этом роль члена $T^{5/2}$ возрастает по мере увеличения температуры. При сохранении в поле $H > H_s$ локальных нарушений коллинеарной ФМ-структуры и фрустраций зависимости $\sigma_H(T)$ также могут быть описаны в рамках спин-волнового приближения, но со щелью типа $\Delta = \mu(H - H_0)$ в спектре возбуждений.

Список литературы

- [1] К.П. Белов. Ферриты в сильных магнитных полях. Наука, М. (1972). 200 с.
- [2] S.J. Poon, J. Durand. Phys. Rev. **B16**, 1, 316 (1977).
- [3] Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Н.В. Ткаченко. ЖЭТФ **90**, 4, 1413 (1986); ФТН **16**, 12, 1565 (1990).
- [4] Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, С.Р. Куфтерина, М. Халиби, В.А. Перваков, В.И. Овчаренко, Н.Ю. Тютрюмова. ФНТ **20**, 6, 564 (1994).
- [5] K. Binder, A.P. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 4, 801 (1986).
- [6] M. Benakli, H. Zheng, M. Gabay. Phys. Rev. **B55**, 1, 278 (1997).
- [7] A.E. Feiguin, C.J. Gazza, A.E. Trumper, H.A. Ceccato. Phys. Rev. **B52**, 21, 15043 (1995).
- [8] Д. Худсон. Статистика для физиков. Мир, М. (1970). 296 с.
- [9] J. Villain. Z. Phys. **B33**, 1, 31 (1979).
- [10] Ю.А. Изюмов, М.В. Медведев. Теория магнитоупорядоченных кристаллов с примесями. Наука, М. (1970). 271 с.
- [11] Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Г.А. Такзей, А.Б. Сурженко, А.М. Двоглазов. ФТТ **36**, 2, 490 (1994).
- [12] I.Ya. Korenblit, E.F. Shender. Phys. Rev. **B33**, 1, 624 (1986).
- [13] Ю.А. Изюмов, Р.П. Озеров. Магнитная нейтронография. Наука, М. (1966). 532 с.
- [14] А.И. Ахиезер, В.Г. Барьяхтар, С.В. Пелетминский. Спиновые волны. Наука, М. (1967). 368 с.
- [15] H. v. Löhneysen, R. Berg, G.V. Lekomte, W. Zinn. Phys. Rev. **B31**, 5, 2920 (1985).
- [16] J. Woznitza, H. v. Löhneysen, W. Zinn, U. Krey. Phys. Rev. **B33**, 5, 3436 (1986).
- [17] U. Krey. J. Physique Lett. **46**, Z-845 (1985).
- [18] G. Gavaille, J. Hubsch. J. Phys. C (Paris) **49**, 1159 (1988).
- [19] P.Z. Paulose, V. Nagarajan. Phys. Rev. **B54**, 21, 14934 (1996).