

Фрустрированные состояния типа спинового стекла в разбавленных ферримагнитных оксидах

Н.Н. Ефимова

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Alexander.V.Vankevich@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 1 октября 2004 г., после переработки 3 ноября 2004 г.

Представлены обзор и обобщение результатов систематического экспериментального исследования двух модельных фрустрированных систем разбавленных ферромагнитных оксидов: слабоанизотропных кубических шпинелей $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ и сильно анизотропных с гексагональной структурой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$. Обсуждаются впервые построенные для этого класса магнетиков концентрационные фазовые x - T -диаграммы, механизмы формирования неупорядоченных состояний типа спинового стекла (роль обменного взаимодействия и анизотропии), структура состояний и влияние эффектов пространственной неоднородности кластерного типа. На примере Li-Ga-шпинелей показано, что в этом классе анизотропных гейзенберговских магнетиков с короткодействующим обменом вид x - T -диаграммы отличается от канонического для спин-стекольных систем: в возвратной области ($0,9 \leq x \leq 1,5$) обнаружены новое кооперативное фрустрированное состояние и линия фазовых переходов первого рода $T_1(x)$, которая заканчивается критической точкой при $x = 0,8$.

Наведено огляд і узагальнення результатів систематичного експериментального дослідження двох модельних фрустрированих систем розведених ферромагнітних оксидів: слабоанізотропних кубічних шпінелей $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ і сильно анізотропних з гексагональною структурою $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$. Обговорюються вперше побудовані для цього класу магнетиків концентраційні фазові x - T -діаграми, механізми формування неупорядкованих станів типу спінового скла (роль обмінної взаємодії та анізотропії), структура станів та вплив ефектів просторової неоднорідності кластерного типу. На прикладі Li-Ga-шпінелей показано, що в цьому класі анізотропних гейзенбергівських магнетиків з короткодійчим обміном вид x - T -діаграми відрізняється від канонічного для спин-скляних систем: у зворотній області ($0,9 \leq x \leq 1,5$) виявлено новий кооперативний фрустрирований стан і лінія фазових переходів першого роду $T_1(x)$, що закінчується критичною точкою при $x = 0,8$.

PACS: 75.50.Bb

Введение

Датой рождения научного направления, именуемого физикой спиновых стекол (СС), принято считать появление в 1975 году работы Канеллы и Мидоша, которые для сплава Au-Fe со знакопеременным РККИ обменом обнаружили при некоторой температуре T_f (другое обозначение T_g) острый излом (касп) на температурной зависимости низкочастотной динамической восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в малых полях [1–3]. Существование при $T < T_f$ необычных магнитных свойств, отличающихся от свойств известных ранее магнетиков, послужило основанием для пред-

положения о существовании нового магнитного состояния с фазовым переходом при $T = T_f$.

«Экспериментальный портрет СС», составленный на основании результатов большого количества исследований, включает следующие феноменологические признаки [1–4]: наличие при $T = T_f$ особенностей на температурных зависимостях линейной и нелинейной частей низкочастотной динамической восприимчивости $\chi_{ac}(T)$, а также составляющих линейной восприимчивости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, причем $\chi''(T) \neq 0$ во всей области $T < T_f$; зависимость T_f от внешнего магнитного поля и частоты; отсутствие при $T = T_f$ аномалий на

температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость C и ее линейный ход при $T < T_f$; зависимость магнитных свойств от предыстории образца — охлаждения до $T < T_f$ в отсутствие (ZFC) или в присутствии (FC) магнитного поля; наличие релаксационных процессов на шкале от 10^{-12} с до макроскопически больших (\sim астрономических) времен; эффекты старения СС; появление однонаправленной анизотропии после охлаждения в режиме FC.

Переход в состояние типа СС, идентифицируемый по совокупности перечисленных выше феноменологических признаков, может происходить не только из парамагнитной (ПМ), но и из ферро- или антиферромагнитной фаз (ФМ, АФМ). Такой переход и состояние, реализующееся при $T < T_f$, принято называть возвратными. При $T < T_f$ в гейзенберговских системах реализуется смешанное состояние ферромагнитного спинового стекла (ФСС), когда сосуществуют два типа параметра порядка — ФМ и СС [1–3].

Значительным шагом в развитии современных представлений о природе состояний типа спинового стекла стали теоретические исследования в рамках изинговской модели с бесконечным радиусом взаимодействия, начало которым положено в работе Шеррингтона и Киркпатрика (ШК) [5]. На сегодняшний день теория среднего поля является, по существу, единственной последовательной теорией СС [5–7]. Несмотря на успехи в понимании природы СС состояний и объяснении характерных СС свойств, строго говоря, она применима лишь к классическим спиновым стеклам — сильно разбавленным сплавам благородных и переходных металлов с дальнедействующим РККИ обменом. Тот факт, что в системах с короткодействием наблюдаются те же феноменологические признаки СС состояния, что и в классических СС, безусловно, свидетельствует о единой природе этих неупорядоченных состояний. Однако, во всей видимости, это не распространяется на механизмы их формирования [2,3,6,7].

Использование численных методов и компьютерного моделирования, которые широко применяются при изучении свойств СС с короткодействием, показало, что в рамках обменного механизма переход в СС состояние при конечной температуре $T_f > 0$ К возможен только для изинговских спинов [8]. Для гейзенберговских систем устойчиво получается, что нижняя критическая размерность $d_c > 3$ [1–3]. Это противоречие в известной мере разрешается, если учесть присутствие случайной анизотропии: для гейзенберговской модели со взаимодействием ближайших соседей в [9] была получена конечная температура перехода $T_f \sim J(D/J)^{1/4}$, где J и D — дисперсии обмена и анизотропии соответственно.

Серьезные проблемы возникают и в связи с пространственной неоднородностью магнитных состояний, которая принципиально неустранима в разбавленных магнитных системах с короткодействием [1]. В такой ситуации трудно ожидать, что в качестве структурных единиц всегда будут выступать только отдельные спины. В общем нельзя считать окончательно установленным вид фазовой диаграммы в возвратной области [2,6,10,11]. Например, там не нашлось места регулярным неколлинеарным структурам, которые могут формироваться при $T < T_C$ (точка Кюри) [12]. В последнее время все большее внимание уделяется фрустрированным ФМ и АФМ, но их изучение практически еще не вышло за рамки теоретических моделей. Таким образом, на сегодняшний день широкий круг вопросов, относящихся к проблеме СС состояний в гейзенберговских системах с короткодействием, остается открытым.

В настоящей работе представлены обзор и обобщение результатов экспериментальных исследований анизотропных гейзенберговских СС систем с короткодействием, проведенных в Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина. В качестве модельных объектов в этих исследованиях использованы две системы разбавленных ферримагнитных оксидов: слабоанизотропная $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ (Ga_xS , $0,7 \leq x \leq 2,0$) и сильно анизотропная $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ (Ga_xM , $4,0 \leq x \leq 9,0$). При их выборе были учтены результаты исследования обменного взаимодействия в двух- и пятиподрешеточных ферритах, проведенные в рамках модели молекулярного поля с использованием метода диамагнитных замещений [13], а также литературные данные об источниках и механизмах анизотропии [14].

Изучение этих объектов представляет также самостоятельный интерес, поскольку заполняет пробел в базе данных о спиновых стеклах. Исторически сложилось так, что практически все известные фазовые x - T - H -диаграммы СС систем имеют на оси концентраций x исходным ($x = 0$) ферро- или антиферромагнитное, но не ферримагнитное состояние. Априори предположить, какой тип фазовой диаграммы получится при сочетании подрешеточного строения в совокупности с антиферромагнитными конкурирующими обменными взаимодействиями, с одной стороны, и наличия спонтанной намагниченности, с другой, довольно трудно.

1. Выбор модельных объектов и программы исследований

Общая задача исследования состояла в определении вида концентрационных фазовых диаграмм в ферримагнитных оксидах с возмущенным обменом и изучении на их примере механизмов формирова-

ний неупорядоченных состояний типа спинового стекла в гейзенберговских системах с короткодействием. Руководствуясь этим, мы выбрали в качестве исходных наиболее простые и хорошо изученные ферримагнитные оксиды с одним сортом магнитных ионов (Fe^{3+}): двухподрешеточную литиевую шпинель $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4(\text{S})$ с кубической структурой и пятиподрешеточный бариевый феррит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{M})$ с гексагональной структурой типа магнетоплюмбита. Эти соединения являются диэлектриками, и в них преобладает короткодействующий косвенный обмен Крамерса–Андерсона между магнитоактивными ионами (Me) через анион кислорода, т.е. парный обменный интеграл J_{nk} зависит от углов и расстояний $\text{Me}_n - \text{O}^{2-} - \text{Me}_k$ [15]. Для ионов Fe^{3+} $J_{nk} < 0$ при любой геометрии обменных связей [15]; для литиевой шпинели и М-феррита это показано в [13]. Уже в исходных соединениях меж- и внутриподрешеточные отрицательные обменные взаимодействия конкурируют между собой. Вследствие сильного межподрешеточного обмена в обоих соединениях формируется коллинеарное ферримагнитное упорядочение с магнитными моментами при 0 К равными 2,5 (S) и 20 (M) магнетонов Бора; значения точек Кюри T_C составляют соответственно 913 и 733 К [13].

Был выбран наиболее простой путь возмущения обмена – диамагнитное замещение, при котором изменяется число ближайших соседей. Этому условию в достаточной мере удовлетворяет замещение $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, так как их ионные радиусы близки и равны соответственно 0,62 и 0,67 Å. В обеих системах существует непрерывный ряд твердых растворов вплоть до немагнитных галлатов. Немаловажно, что первоначально ($x < 6,0$) ионы Ga^{3+} не имеют склонности к преимущественному замещению позиций в R-блоке гексагональной структуры (подрешетки $2b$ и $4f_2$) [16], которые играют очень важную роль в формировании магнитной структуры магнетоплюмбита [13]. Это позволяет предположить, что в обеих системах существует однотипное, хотя и не полностью идентичное возмущение обмена. Вопрос о возникновении фрустраций в замещенных шпинелях рассматривался в [17]. Поскольку кристаллическая структура типа M содержит в качестве элементов шпинельные S-блоки, выводы [17] могут быть распространены и на замещенные соединения Ga_xM .

Энергия анизотропии в шпинелях и М-ферритах на один–два порядка меньше обменной. Значения констант анизотропии K_1 при $T = 0$ К составляют для литиевой шпинели $1,25 \cdot 10^5$ эрг / см³, а для М-феррита $4,5 \cdot 10^6$ эрг / см³ [14]. В шпинелях анизотропия имеет одноионный характер. Вклад каждого иона определяется L–S-связью и кристаллическим полем, которое имеет кубическую точечную симметрию, но с

одноосными компонентами для октаэдрической подрешетки [14]. В магнетоплюмбите присутствуют два микроскопических источника анизотропии: диполь-дипольное и спин-орбитальное взаимодействия ионов Fe^{3+} (в низкосимметричных $2b$ -позициях) [14]. Оба вклада сравнимы по величине, но первый способствует появлению плоскости легкого намагничивания ($K_1 < 0$), а второй (преобладающий) – «легкой» оси с $K_1 > 0$. В Ga_xS «легкие» оси соответствуют направлениям типа [111].

Таким образом, выбор разбавленных систем Ga_xS и Ga_xM в качестве модельных позволяет исследовать x - T -диаграммы в широкой области концентраций и провести изучение роли обмена и анизотропии в формировании СС и ФСС состояний. Опираясь на тот факт, что самые разнообразные СС системы, в том числе всесторонне изученная система с короткодействием (Eu–Sr)S, обнаруживают совокупность свойств, предсказываемых теорией среднего поля, в программу исследований прежде всего было включено изучение канонических признаков СС состояния, перечисленных выше. В магнитных измерениях были использованы только статические и низкочастотные поля. Для обнаружения и идентификации состояний различных типов, а также фазовых переходов между ними, наряду с магнитными, использовались калориметрические измерения. Большинство экспериментальных результатов, которые будут излагаться и обсуждаться в дальнейшем, опубликованы в работах [18–25]. Там же описаны методики измерений, методы синтеза образцов, а также контроля их стехиометрического состава и однофазности.

Ввиду того, что первым шагом в решении поставленных задач были исследования, направленные на выявление «среднеполевых признаков» состояний типа СС, целесообразно кратко рассмотреть основные представления о СС в ракурсе теории среднего поля ШК [1–6].

2. Спиновое стекло в модели среднего поля Шеррингтона–Киркпатрика

Первое теоретическое рассмотрение СС было проведено Эдвардсом и Андерсоном (ЕА), которые предложили механизм его формирования, модель спиновой структуры и тип параметра порядка q_{EA} [26]. В совокупности это, по существу, представляло собой первое определение СС состояния. Согласно [26], переход в СС состояние при температуре $T = T_f$ связан с появлением на узлах, занятых магнитными ионами, случайной локальной намагниченности $\mathbf{m}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle_T \neq 0$, но $\sum_i^N \mathbf{m}_i = 0$ ($\langle \mathbf{S}_i \rangle_T$ – термо-

динамическое среднее). Замерзание спинов ($\mathbf{m}_i \neq 0$) обусловлено наличием конкурирующих, случайных по величине и знаку, обменных взаимодействий. Дисперсия обмена J определяет величину T_f .

Результаты последующих теоретических и экспериментальных исследований показали, что определение СС состояния в модели ЕА не отражает его физической сути. Фундаментальные отличительные свойства спинового стекла, как впервые было показано в модели ШК, связаны с особенностями энергетического спектра: высокой степенью вырождения основного состояния и неэргодичностью [1–6]. Вырождение связано с высокой концентрацией фрустрированных обменных связей, т.е. связей, для которых нет спиновых конфигураций, приводящих к абсолютному (единственному) минимуму энергии.

При переходе в СС состояние фазовое пространство разбивается на большое число долин, разделенных активационными барьерами, высота которых в пределе $N \rightarrow \infty$ (N — число спинов) становится бесконечной [1–6]. Таким образом, система всегда находится в ограниченной области фазового пространства — долине. Вследствие этого усреднение по всем возможным конфигурациям, т.е. по Гиббсу, не эквивалентно усреднению по времени, которое соответствует конфигурационному среднему только в пределах одной долины. Существенно, что дробление фазового пространства с образованием все новых бесконечных барьеров, начавшись при T_f , продолжается вплоть до 0 К [6]. Внутри долин также существуют активационные барьеры, но уже конечной высоты, которым соответствует очень широкий спектр времен релаксации. Эффекты долговременной релаксации (магнитная вязкость), экспериментально наблюдающиеся в СС на временной шкале (10^{-12} – 10^4) с, согласно выводам теории среднего поля, связаны с внутримолиновыми переходами, т.е. преодолением барьеров конечной высоты.

Введенный в [26] параметр порядка q_{EA} также является однодолинным. Эквивалентным ему в теории ШК является параметр q :

$$q_{EA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \langle \mathbf{s}_i(0) \mathbf{s}_i(t) \rangle_T \rangle_C, \quad q_{EA} = q = \langle \langle \mathbf{s}_i \rangle_T^2 \rangle_C, \quad (1)$$

$\langle \dots \rangle_C$ — конфигурационное среднее; $q_{EA} = 0$ при $T > T_f$ и имеет конечное значение при $T < T_f$. Он одинаков для всех долин и характеризует степень замерзания спинов в любой из них. Таким образом, q — величина в определенном смысле экспериментально воспроизводимая: при охлаждении ($T \leq T_f$) система может застрять в любой долине, но это не влияет на значение q_{EA} и его поведение при $T > 0$ К [3,6].

Вместе с тем совершенно очевидно, что однодолинный параметр порядка не может быть использован для адекватного описания СС состояния. Более успешно такую роль играет параметр порядка, известный как функция Паризи — $q(x)$, определенная на интервале $0 \leq x \leq 1$, которая является решением в модели ШК с нарушенной репличной симметрией [3,6]. Физический смысл функции $q(x)$ как параметра порядка СС определяется тем, что она обратна вероятности перекрытия долин, т.е. скоррелированности состояний в фазовом пространстве: $x(q) = \int_0^q P(q') dq'$, $P(q)$ — функция распределе-

ния перекрытий $q^{\alpha\beta}$, α, β — долины. Для нескоррелированных состояний $q^{\alpha\beta} = 0$, а при их полном совпадении $q^{\alpha\beta} = q^{\alpha\alpha} = q(1)$. Последнее означает, что система заперта в одной долине, т.е. $q^{\alpha\beta} = q_{EA}$.

Параметры порядка q_{EA} и $q(x)$ можно связать с неравновесной χ_{neq} и равновесной χ_{eq} восприимчивостями, которые обычно отождествляются с экспериментально измеряемыми χ_{ZFC} и χ_{FC} [3]:

$$\chi_{neq} = T^{-1} [1 - q_{FA}(T)], \quad \chi_{eq} = T^{-1} [1 - \int_0^x q(x) dx]. \quad (2)$$

Из (2) вытекает, что зависимость магнитных свойств СС от предыстории (магнитная необратимость — $\chi_{ZFC}(T) \neq \chi_{FC}$) обусловлена неэргодичностью СС состояния и разность этих восприимчивостей может служить ее мерой [3].

Результаты, полученные в пионерской работе Шеррингтона и Киркпатрика [5], соответствуют реплично-симметричному приближению, в котором нет фазового перехода в СС состояние в присутствии магнитного поля. В дальнейшем было установлено, что такой переход при $H \neq 0$ существует и проявляется в нарушении репличной симметрии [1–3]. Линии неустойчивости реплично-симметричного решения — линии критического поведения Альмейда-Таулесса (АТ) — имеют вид:

$$T_f(H) = J \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{H}{J} \right)^2 \right]^{1/3}, \quad H \ll J, \\ T_f(H) = (3\sqrt{2}\pi)^{-1} J \exp \left[-\frac{H^2}{2J^2} \right], \quad H > J. \quad (3)$$

Для гейзенберговского СС (векторное n -компонентное СС) переход ПМ–СС в общем случае описывается несколькими параметрами порядка [3]. В изотропном случае при $H \neq 0$ ситуация упрощается. Первоначально при $T_f(H)$ замерзают поперечные по

отношению к H составляющие спинов ($q_{\perp} \neq 0$) — линия Габэ–Тулуза (ГТ). Зависимость $T_f(H)$ при $H < J$ имеет вид [3]:

$$T_f(H) = J \left[1 - \frac{23}{110} \left(\frac{H}{J} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Как и для изинговского СС (см. уравнение (3)), переход при $T_f(H)$ вдоль линии ГТ — это переход в неэргодичное состояние, когда соответствующие параметры порядка являются функциями Паризи. При более высоких значениях H , т.е. более низких температурах, замерзают продольные составляющие спинов. Этот процесс описывается линией критического поведения, аналогичной линии АТ в изинговских системах. Реалистичность картины такого поэтапного замерзания вызывает сомнение. В работе [27], к примеру, теоретически было показано, что обе линии совпадают. Экспериментально в подавляющем большинстве случаев для гейзенберговских систем наблюдаются линии $\tau \propto H^{2/3}$ (АТ) в малых полях и $\tau' \propto H^2$ (ГТ) в больших [1–3]. Такое поведение объясняется влиянием случайной анизотропии, которая, согласно [28], делает переход изингоподобным.

3. Построение концентрационных x – T -фазовых диаграмм

3.1. Температурные зависимости низкополевой намагниченности и динамической восприимчивости

Рассмотрение результатов исследования магнитных свойств, на основании которых были построены концентрационные фазовые диаграммы для систем Ga_xS и Ga_xM , целесообразно начать с температурных зависимостей низкополевой статической восприимчивости χ_{dc} или намагниченности $\sigma_H(T)$, так как они непосредственно дают наглядное представление об изменениях в магнитной подсистеме исследуемых объектов при увеличении содержания немагнитных ионов.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости $\sigma_H(T)$ для систем Ga_xS и Ga_xM , измеренные в постоянном поле $H = 50$ Э при отогреве образцов после их предварительного охлаждения до 4,2 К при $H = 0$ (режим ZFC). Прежде всего, из данных рис. 1 и 2 хорошо видно, что замещение $Ga^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ приводит к понижению температуры Кюри T_C , которая, тем не менее, может быть достаточно надежно определена экстраполяцией к оси T участков с максимальной производной $\partial\sigma/\partial T$ вплоть до $x = 1,35$ (Ga_xS) и $x = 7,0$ (Ga_xM). За исключением низкотемпературной области, зависимости $\sigma_H(T)$ для Ga_xS при $x < 1,4$ типичны для магнитомягких материалов, у которых

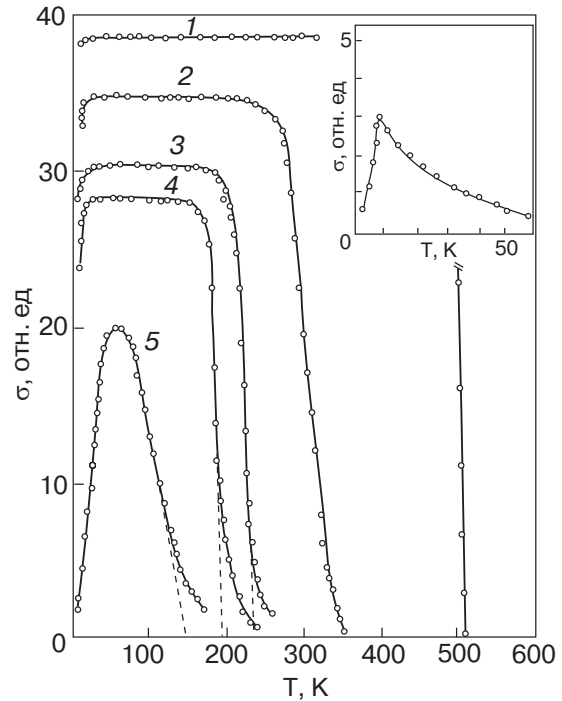


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности образцов Ga_xS при различных концентрациях x : 0,9 (1); 1,2 (2); 1,3 (3); 1,35 (4); 1,4 (5). На вставке $x = 1,7$; $H = 50$ Э.

преобладающей является анизотропия формы. В отличие от Ga_xS , в системе Ga_xM хорошо виден максимум при $T \rightarrow T_C$ (эффект Гопкинсона), который наблюдается, как правило, в присутствии сильной кристаллографической анизотропии [29]. Это означает, что при замещении $Ga^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ система Ga_xM остается высокоанизотропной. С точки зрения обнаружения СС состояний в этой области концентраций имеет значение поведение намагниченности в области низких температур: при $T \rightarrow 0$ К для обеих систем наблюдается типичное для этих состояний уменьшение $\sigma_H(T)$, причем тем более резкое, чем выше концентрация Ga^{3+} .

Далее, при практически одинаковых концентрациях немагнитных ионов $c \geq 60\%$ (Ga^{3+} в Ga_xM и $(xGa^{3+} + 0,5Li^+)$ в Ga_xS) для обеих систем сначала появляются зависимости $\sigma_H(T)$ колоколообразной формы, а затем кривые $\sigma_H(T)$ с каспом (вставка на рис. 1). Положение каспа на температурной шкале зависит от x .

Поведение температурной зависимости низкочастотной динамической восприимчивости χ и ее действительной части χ' аналогично зависимости $\sigma_H(T)$. Установлено, что существует минимальная концентрация (для Ga_xS $x = 0,9$), начиная с которой на зависимостях $\chi''(T)$ в области температур $T \ll T_C$ наблюдаются максимумы, положение и даже существование которых зависит от величины переменного поля h . Для иллюстрации полученных в

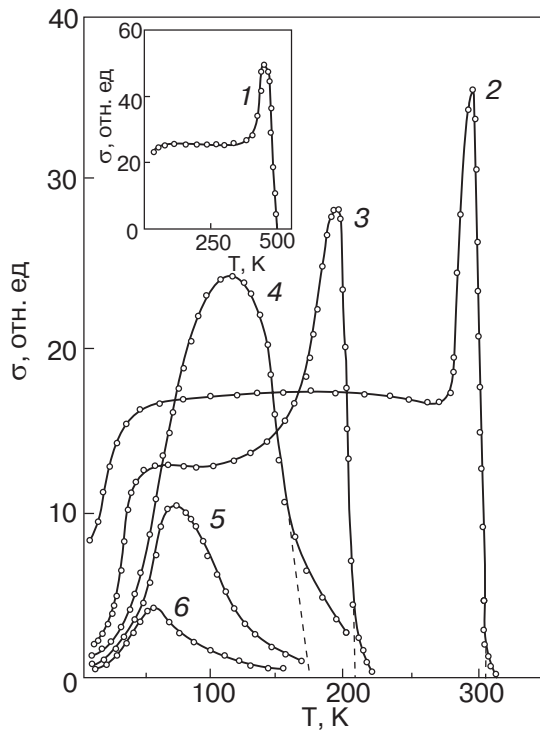


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов Ga_xM при различных концентрациях x : 4,0 (1); 6,0 (2); 7,0 (3); 7,5 (4); 8,0 (5); 8,5 (6), $H = 50$ Э.

этой серии исследований результатов на рис. 3 представлены зависимости $\chi''(T)$ для образцов Ga_xS с $x = 0,9$ и $1,35$.

3.2. Зависимость магнитных свойств от предыстории – магнитная необратимость

Основные черты поведения намагниченности, связанного с ее зависимостью от предыстории, для систем Ga_xS и Ga_xM иллюстрируют данные, представленные на рис. 4 и 5. Характер зависимостей $\sigma_{ZFC}(T)$ и $\sigma_{FC}(T)$, представленных на рис. 4, типичен для интервала концентраций $x \leq 1,35$ в системе Ga_xS и для $x \leq 6,0$ в Ga_xM [18,19]. Видно, что в обеих системах необратимость существует в широком интервале температур, т.е. ее появление наблюдается при температурах, намного превышающих температуру максимума на зависимостях $\chi''(T)$. По мере увеличения поля этот интервал сужается, и при некотором значении H необратимость исчезает: например, при $H = 100$ Э для $Ga_{0,9}S$ и $H > 10^3$ Э для Ga_6M . Намагниченность σ_{FC} в обсуждаемой области концентраций не зависит от температуры в Ga_xS и слабо увеличивается в Ga_xM .

Проявление необратимости, отличающееся от предсказанного теоретически, наблюдается и при более высоком содержании немагнитных ионов: $x \geq 1,5$ (Ga_xS) и $x \geq 8,0$ (Ga_xM). Как видно на рис. 5, в сравнительно слабых полях необратимость появляет-

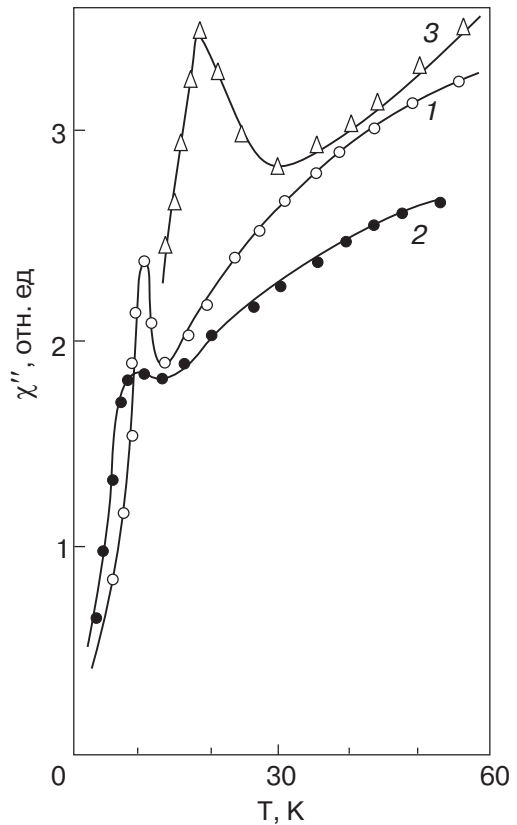


Рис. 3. Температурные зависимости мнимой части динамической восприимчивости $\chi''(T)$ для образцов Ga_xS : кривые 1,2 – $x = 0,9$ ($f = 120$ Гц, $h_0 = 1,4$ Э (1), $6,4$ Э (2)); кривая 3 – $x = 1,35$ ($f = 60$ Гц, $h_0 = 1$ Э).

ся при любой температуре, до которой нагревался образец в процессе измерения зависимости $\sigma_{ZFC}(T)$. Намагниченность σ_{FC} , как и $\sigma_{ZFC}(T)$, зависит от температуры, но в отличие от последней при $T \rightarrow 0$ К стремится к конечному пределу. При увеличении поля H необратимость становится низкотемпературным эффектом, т.е. существует в области $T \leq T_f$, если T_f – это температура, определенная по положению максимума на зависимости $\chi''(T)$. Такое отклонение от предсказаний модели ШК не удивительно, а скорее, закономерно, так как в этой модели не учитывается реальная структура образцов: существование областей ближнего атомного и магнитного порядка [1], а также наличие доменной структуры при сохранении дальнего ФМ порядка, т.е. в ФСС состояниях. Эти факторы, не влияющие непосредственно на переход в состояния типа СС, способствуют появлению эффектов необратимости в очень широкой области температур [30].

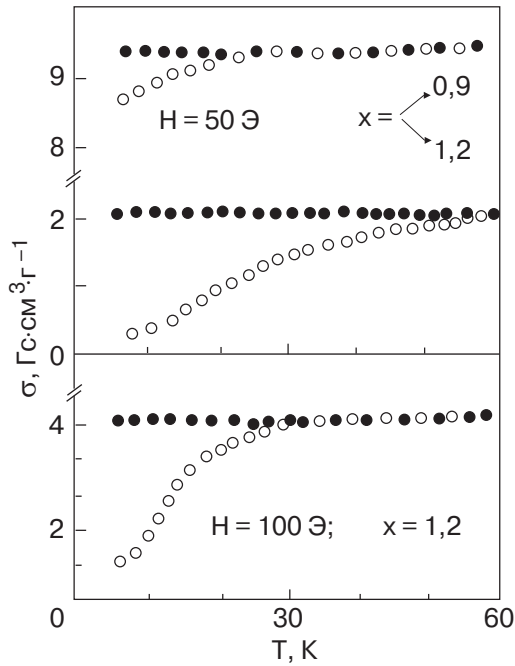


Рис. 4. Политермы намагниченности образцов Ga_xS с различной концентрацией x . Режимы охлаждения ZFC (○) и FC (●).

3.3. Долговременная релаксация неравновесной намагниченности σ_{ZFC} (магнитная вязкость); линии критического поведения $T_f(H)$

Релаксационные процессы хорошо описываются логарифмическим законом: зависимость от времени неравновесной намагниченности σ_{ZFC} при постоянных значениях поля H и температуры $T \leq T_f$ имеет вид [4]: $\sigma_{ZFC}(t) = \sigma_{ZFC}(0) + S \ln(t/t_0)$, где $t_0 \sim 10$ с, $\sigma_{ZFC}(0)$ — значение намагниченности через время t_0 после включения поля (первое измерение), $S = S(T, H)$ — коэффициент магнитной вязкости, $S_H(T) \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_f$ и $T \rightarrow 0$ К.

Поведение коэффициента $S = S(T, H)$ иллюстрируют данные, приведенные на рис. 6 и 7. Результаты рис. 6 демонстрируют характерные особенности проявления эффектов магнитной вязкости образцов системы Ga_xS в интервале концентраций $0,9 \leq x \leq 1,2$. Необходимо отметить, что для этой области концентраций магнитную вязкость удалось исследовать только с применением СКВИД-магнитометра (измерения проведены во ФТИНТ НАН Украины совместно с В.А. Десненко и А.С. Панфиловым [31]). Изменения $\Delta\sigma_{ZFC}(t)$ составляют $\sim 10^{-3}$ Гс·см³·Г⁻¹ за время $3,6 \cdot 10^4$ с. Высокая чувствительность метода позволила зарегистрировать не только обращение в нуль, но и изменение знака $S_T(H)$ или $S_H(T)$. Температура, соответствующая изменению знака $S_H(T)$, в пределах экспериментальной погрешности совпадает с величиной T , при которой наблюдаются максимумы на кривых $\chi''(T)$ (см. рис. 3). Учитывая, что в

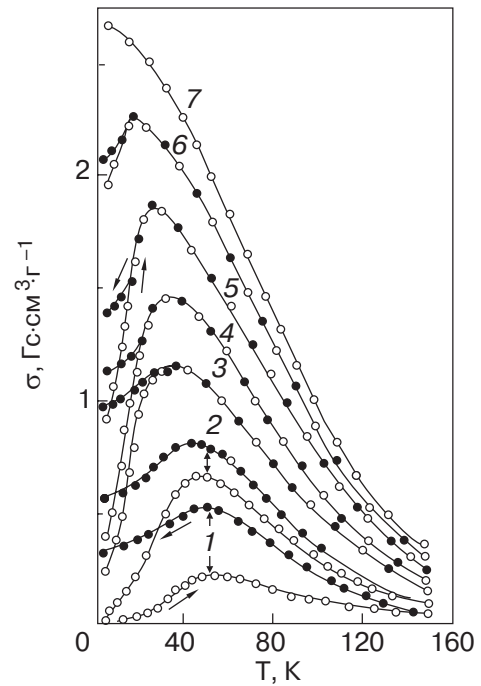


Рис. 5. Политермы намагниченности образцов Ga_xM с $x = 8,25$ в различных полях H , Э: 50(1); 200(2); 750(3); 10^3 (4); $3 \cdot 10^3$ (5); $5 \cdot 10^3$ (6); $8,25 \cdot 10^3$ (7). Режимы охлаждения ZFC (○) и FC (●).

концентрационной области $x \leq 1,5$ еще явно сохраняется дальний ФМ порядок и, соответственно, доменная структура, релаксация намагниченности, описываемая логарифмическим законом с $S < 0$, очевидно, связана с системой доменных границ. При более высоком содержании Ga^{3+} зависимости $S(T, H)$ могут быть исследованы на баллистическом магнитометре (чувствительность 10^{-3} Гс·см³·Г⁻¹). На рис. 7 представлены зависимости $S_H(T)$ для образцов Ga_8M и $Ga_{1,3}S$. Видно, что эти зависимости, как и $S_T(H)$, немонотонны и имеют максимумы в интервале 0 К — $T_f(H)$. Положение этих максимумов не случайно: для системы Ga_xS максимумы находятся при $T = 0,4T_f(H)$, а для системы Ga_xM — при $T = 0,6T_f(H)$ ($T_f(H)$ — температура, при которой коэффициент вязкости $S_H(T)$ обращается в нуль, по определению, является температурой перехода в состояние типа СС в магнитном поле $H \neq 0$). Ход зависимостей $S_T(H)$ и $S_H(T)$, полученных для разбавленных систем Ga_xS и Ga_xM , полностью аналогичен таковым для СС с РККИ обменом. Однако в нашем случае значения коэффициента вязкости на один-два порядка выше, особенно при концентрациях $\sim (60-70)\%$ [18,32].

Исследование зависимостей $S_H(T)$ в широком интервале полей дало возможность определить линии $T_f(H)$, а их математическая обработка с учетом уравнений (3), (4) — вид линий критического поведения в магнитном поле $\tau = f(H)$, где $\tau = 1 - T_f(H)/T_f(0)$. Во

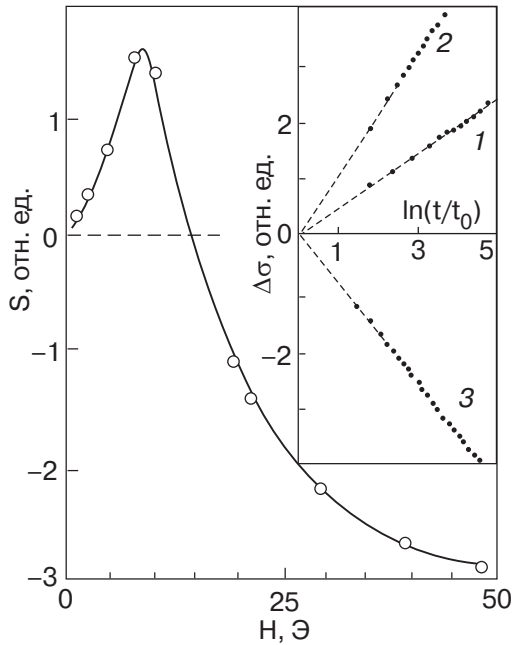


Рис. 6. Магнитополевые зависимости коэффициента логарифмической вязкости S_T образца $Ga_{0,9}S$ при 4,2 К. На вставке: зависимости $\Delta\sigma_{ZFC} - \ln(t/t_0)$ в поле $H = 4$ Э при различных температурах T , К: 4,2 (1); 8 (2); 11 (3).

всех случаях обнаружено критическое поведение, предсказываемое теорией среднего поля для гейзенберговских систем со случайной анизотропией [28]. В низкополевом пределе (режим сильной анизотропии) – это линия Алмейда–Таулесса – $\tau \propto H^{2/3}$. В больших полях (режим слабой анизотропии) – это линия Габе–Тулуза – $\tau' \propto H^2$; $\tau' = 1 - T_f(H)/T_f(0)$, где $T_f(0)$ – температура, к которой при $H \rightarrow 0$ экстраполируются высокополевые участки зависимостей $T_f(H)$. Режимы сильной и слабой анизотропии определяются условиями $d \gg h^{3/2}$ и $d \ll h^{5/3}$ соответственно. Параметры d и h зависят от соотношения между величинами H , дисперсий обмена J и анизотропии D : $d = D/J$, $h = \mu H/D$, μ – магнитный момент. Следует отметить, что значения $T_f(H)$, определенные независимо из условий $S_H(T) = 0$ и $\sigma_{ZFC}(T, H) \neq \sigma_{ZF}(T, H)$, в пределах 1–2 К совпадают.

В контексте среднеполевой теории наличие линий критического поведения и «релаксационный» способ определения $T_f(H)$ в совокупности с эффектами магнитной необратимости при низких температурах и наличием максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ свидетельствуют, что в изучаемых системах Ga_xS и Ga_xM в области низких температур происходит переход в неупорядоченные состояния типа СС. На рис. 8 представлены концентрационные x – T -фазовые диаграммы этих систем, для построения которых, кроме определения линий $T_f(0)$, были проведены дополнительные исследования. Их целью были идентификация и определение структуры маг-

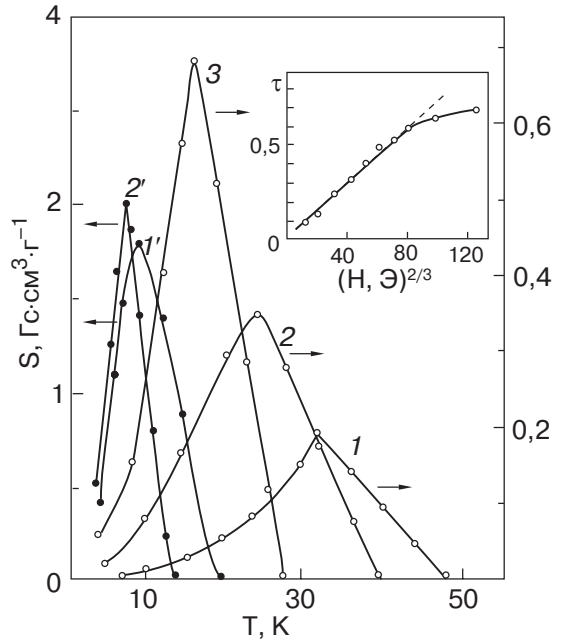


Рис. 7. Температурные зависимости S_H для образца Ga_8M в различных полях H , Э: 50(1), 200(2), 500(3); для образца $Ga_{1,3}S$ в полях H , Э: 70(1'), 100(2'). На вставке: $\tau = f(H^{2/3})$ для Ga_8M ; $\tau = [T_f(0) - T_f(H)]/T_f(0)$.

нитных состояний. В частности, большое внимание было уделено вопросу о существовании термодинамического перехода в точке Кюри при $c \rightarrow c_0$.

3.4. Концентрационная область существования дальнего ФМ порядка. Температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость

При определении концентрационной области существования дальнего ФМ порядка (особенно в «трудной» области, т.е. окрестностях c_0) был использован подход, основанный на обнаружении фазового перехода в точке Кюри. Для этого, помимо измерения температурных зависимостей низкополевой намагниченности (см. рис. 1 и 2), были проведены исследования критического поведения в магнитном поле [22,33] с использованием уравнения состояния в форме $(H/\sigma)^{1/\gamma} = A(T - T_C)/T_C + B\sigma^{1/\beta}$. На примере образца Ga_xS с $x = 1,45$ было впервые обнаружено, что при $c \rightarrow c_0$ (т.е. $x_0 = 1,5$) значения критических индексов зависят от величины поля H . Среднеполевые значения показателей, а именно, $\gamma = 1$, $\beta = 0,5$ и $\delta = 3$ для критической изотермы $\sigma \propto H^{1/\delta}$ в малых полях $H < 500$ Э сменяются значениями $\gamma = 1,33$, $\beta = 0,4$, $\delta = 4,41$ в интервале 1,5–8,0 кЭ. Величина T_C при этом остается неизменной: (97 ± 2) К. Применение такой же, как для $Ga_{1,45}S$, процедуры обработки изотерм намагниченности для образцов с $x \geq 1,5$ (Ga_xS) и $x \geq 7,75$ (Ga_xM) показало, что при $c \geq c_0$ спонтанная намагниченность $\sigma_s = 0$ во всем интервале температур.

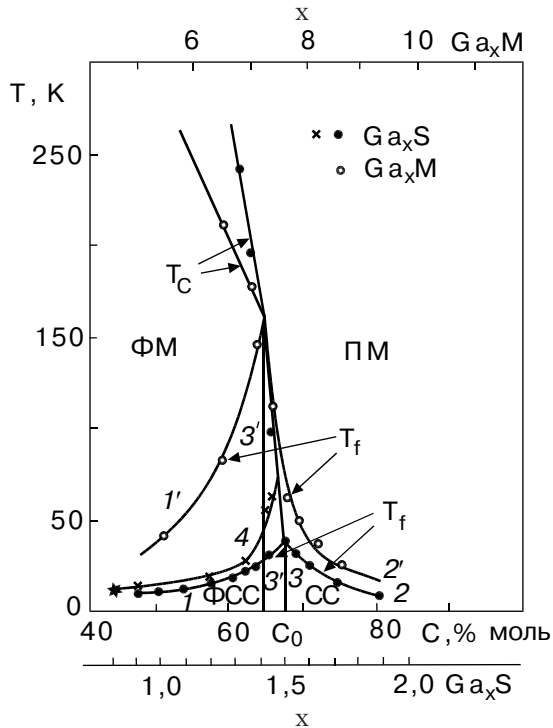


Рис. 8. Фазовые x - T -диаграммы слабоанизотропной системы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ и сильно анизотропной $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$. Линии $T_f(x)$ 1 и 1' соответствуют переходу в состояние ферримагнитного спинового стекла, $T_f(x)$ – 2 и 2' – переходу в состояние спинового стекла, вертикальные линии 3 и 3' – концентрационному переходу ФСС \rightarrow СС. 4 – линия переходов первого рода $T_1(x)$ в слабоанизотропной системе Ga_xS , T_C – линии точек Кюри.

Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследования температурных зависимостей магнитного вклада в теплоемкость $C(T)$, проведенного для системы Ga_xS . Магнитный вклад выделялся посредством вычитания из общей теплоемкости исследуемого образца теплоемкости немагнитного галлата $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5}\text{O}_4$. Последняя измерялась независимо и принималась равной теплоемкости решетки [21,23]. Сравнивая ход зависимостей $C(T)$ для образцов с $x = 1,45$ и $1,6$, представленных на рис. 9 и 10 соответственно, можно отметить, что для $x = 1,6$ на кривой $C(T)$ отсутствуют какие-либо особенности. Ее ход полностью соответствует канонической спин-стекольной зависимости $C(T)$ [1–3]. Для $x = 1,45$ при $T \sim 97$ К хорошо виден максимум, характерный для фазового перехода второго рода (ФП-II) в точке Кюри. Обсуждение природы максимумов, наблюдающихся для образцов с $x = 1,2$ и $1,45$ (рис. 9) при температурах ниже T_C , а также нерегулярности хода кривой $C(T)$ для $x = 1,2$ будет проведено ниже.

Типичные для СС состояний линейные зависимости $C(T)$ получены при $T < T_f$ для всех образцов системы Ga_xS при $x \geq 0,9$ [21,23]. Для $x = 1,2$ и $1,45$

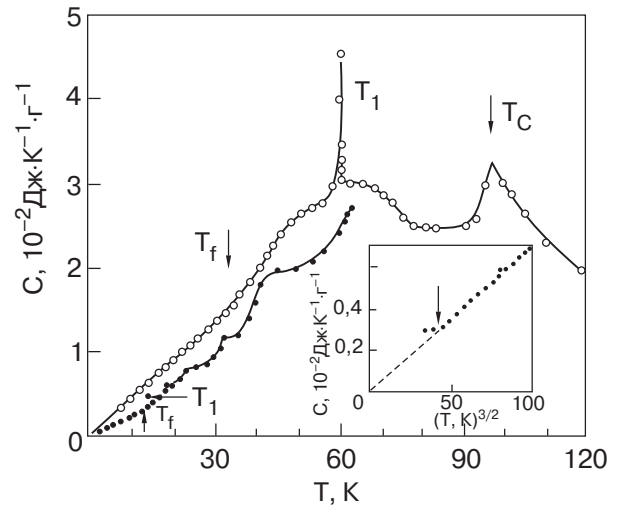


Рис. 9. Температурные зависимости магнитной части теплоемкости $C(T)$ для образцов $\text{Ga}_{1,45}\text{S}$ и $\text{Ga}_{1,2}\text{S}$. На вставке: зависимость $C(T^{3/2})$ для $\text{Ga}_{1,2}\text{S}$ при $T > T_f$. T_f – температура перехода в ФСС состояние, T_1 – фазового перехода первого рода, T_C – точка Кюри.

это видно из данных, представленных на рис. 9. В интервале температур 4,2–120 К измерения проведены нами совместно с В.А. Перваковым, Н.Ю. Тютрюмовой и В.И. Овчаренко (ХНУ им. В.Н. Каразина), при $T = 2$ –20 К – совместно с А.Г. Андерсом, А.М. Гуревич и В.Н. Еропкиным (ФТИНТ НАН Украины). Для системы Ga_xM исследование зависимостей $C(T)$ не проводилось.

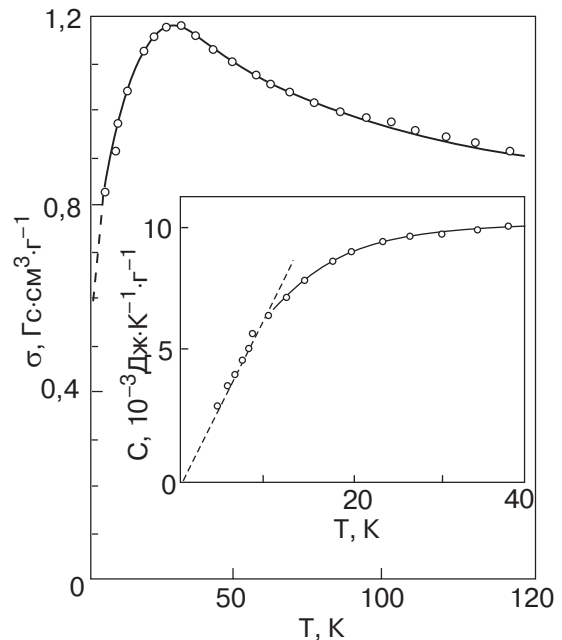


Рис. 10. Температурные зависимости низкополевой намагниченности $\sigma_{ZFC}(T)$ при $H = 50$ Э и магнитного вклада в теплоемкость при $H = 0$ (на вставке) для образца $\text{Ga}_{1,6}\text{S}$.

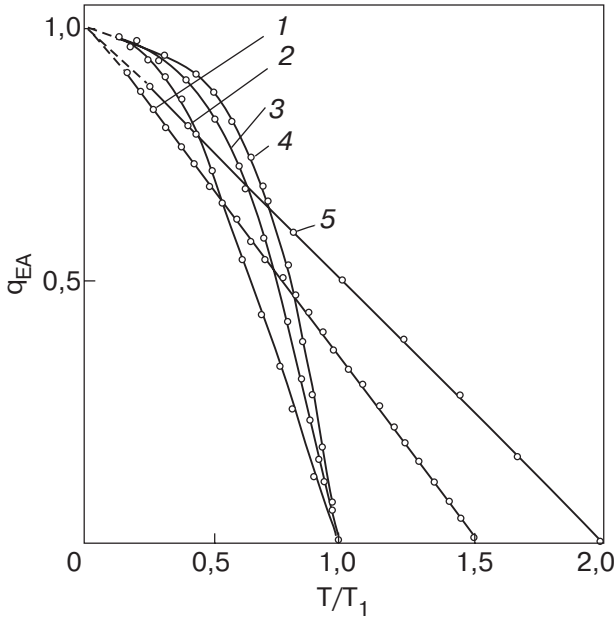


Рис. 11. Экспериментальные зависимости $q_{EA}(T)$ для образцов системы Ga_xS при различных x : 1,50(1); 1,55(2); 1,60(3); 1,9(4); для Ga_xM с $x = 8,25$ (5).

Таким образом, в системах Ga_xS и Ga_xM дальний ФМ порядок разрушается при критических концентрациях c_0 , значения которых очень близки. При $T < T_f$ в концентрационной области $c < c_0$ реализуется смешанное ФСС состояние, т.е. спонтанная намагниченность существует во всем интервале температур от 0 К до T_C .

3.5. Параметр порядка q_{EA}

В модели ШК переход ПМ–СС является фазовым переходом по параметру порядка q_{EA} . В гейзенберговских СС в пределе сильной анизотропии вследствие перемешивания продольных и поперечных компонент спина n -компонентный СС параметр

порядка становится изотропным однокомпонентным – совпадающим с однодолинным параметром q_{EA} [3,28]. Вблизи линии неустойчивости АТ (переход при $H \neq 0$) q_{EA} можно представить в виде ряда по степеням приведенной температуры $\tau = 1 - T/T_f(0)$: $q_{EA}(\tau) = \tau + \tau^2 - \tau^3$. С экспериментально определяемыми величинами параметр $q_{EA}(T)$ связан соотношением [1]:

$$q_{EA}(T) = 1 - T[C\chi_{ZFC}^{-1}(T) + \Theta]^{-1},$$

где C – постоянная Кюри, а Θ – парамагнитная температура Кюри.

Результаты расчета $q_{EA}(T)$ с использованием этого соотношения представлены на рис. 11 [18]. Параметры C и Θ определены в ближней к T_f ПМ области, где выполняется закон Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta)$. Видно, что для всех образцов Ga_xS с $x \geq 1,55$ имеет место переход ПМ–СС по параметру q_{EA} . Зависимость $q_{EA}(T)$ линейна вплоть до $\tau = 0,2$, а при $\tau > 0,2$ преобладает квадратичный член.

Для системы Ga_xM аналогичный расчет q_{EA} приводит к зависимостям типа кривой 5 на рис. 11, т.е. q_{EA} не может служить параметром порядка при переходе ПМ–СС. Анализируя причины этого по формальным признакам, а именно, по значениям параметров C и Θ , которые представлены в таблице, можно отметить следующее. Параметр q_{EA} не описывает переход ПМ–СС во всех случаях, когда $\Theta > 0$: $x = x_0 = 1,5$ (Ga_xS) и при $x \geq x_0 \approx 7,75$ в Ga_xM . Если считать, что $\Theta > 0$ соответствует отличному от нуля среднему ФМ обмену, то отличия систем Ga_xS и Ga_xM в смысле возможности описания в них перехода ПМ–СС при $c > c_0$ параметром порядка q_{EA} сводятся к тому, что в одном случае $J_0 = 0$, а в другом $J_0 \neq 0$. Такая ситуация в принципе возможна, так как выбранные системы близки, но отнюдь не полностью идентичны в смысле возмущения обмена. При $J_0 \neq 0$, в том числе в ФСС

Таблица. Значения постоянных Кюри C и парамагнитной температуры Кюри Θ для систем Ga_xS и Ga_xM в ближней к T_f ПМ области, а также определенные из уравнений (9) и (10) величины: $d = D/J$, $T_0 \sim J$ и ΔT_f – анизотропный вклад в T_f

x	Ga_xS					x	Ga_xM				
	C, K	Θ, K	d	T_0, K	$\Delta T, K$		C, K	Θ, K	d	T_0, K	$\Delta T, K$
1,4	–	–	0,51	25	3	6,0	–	0,38	35	5	
1,45	–	–	0,53	26	7	7,0	–	0,58	62	18	
1,5	190	49	0,47	30	7	7,5	–	0,65	107	38	
1,55	190	2	0,5	26	6	7,75	86	123	0,48	90	20
1,6	190	–56	0,47	18	4	8,0	55	108	0,49	43	9
1,7	46	–37	–	–	–	8,25	27	96	0,49	39	8
1,9	5	–4	–	–	–	8,5	–	–	0,50	29	6

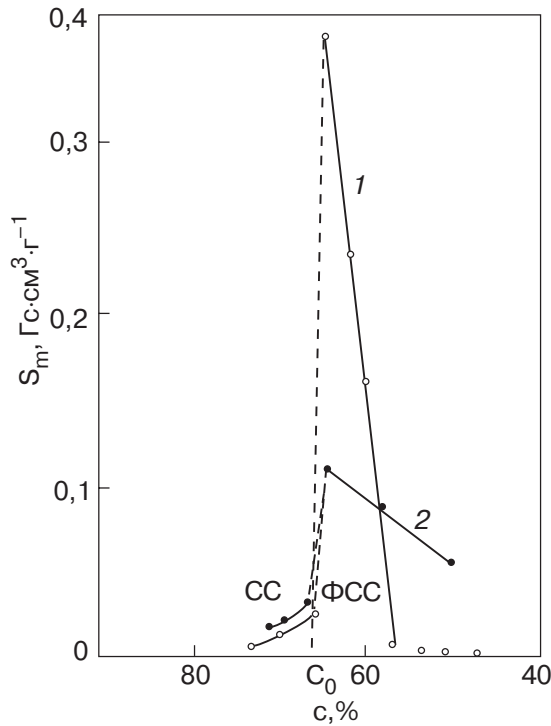


Рис. 12. Концентрационные зависимости коэффициента магнитной вязкости $S_m(x)$ для систем Ga_xS (1) и Ga_xM (2) в поле $H = 50$ Э при температурах $0,4T_f(H)$ и $0,6T_f(H)$ соответственно.

состояниях, вероятно, необходим более сложный односторонний параметр порядка.

3.6. Концентрационный переход ФСС–СС

На основании представленных выше результатов установлено, что исследованные сильно и слабо-анизотропная системы имеют однотипные фазовые $x-T$ -диаграммы, на которых существуют области ФМ и ПМ состояний, а также два типа спин-стекловых. При $c < c_0$, где дальний ФМ порядок сохраняется вплоть до 0 К и при $T < T_f$ сосуществует со спин-стекловым, это смешанное ФСС состояние. При $c > c_0$, где спонтанная намагниченность $\sigma_s = 0$, реализуется «чистое» СС состояние. Концентрационный переход от ФСС состояния (ферримагнитное спиновое стекло) к СС характеризуется исчезновением при $c = c_0$ ФМ параметра порядка σ_s и появлением спин-стеклового q_{EA} (для Ga_xS). Согласно выводам теории среднего поля, на фазовой $x-T$ -диаграмме этому переходу соответствуют вертикальные линии 3 и 3' (см. рис. 8). Такое расположение линий 3 (3') показывает, что не существует последовательности переходов типа ПМ–ФМ–ФСС–СС или ПМ–СС–ФСС и т.п. В теории среднего поля в возвратной области возможны лишь переходы ПМ–ФМ–СС (модель Изинга) или ПМ–ФМ–ФСС (модель Гейзенберга), которые и наблюдались экс-

периментально [1–3]. В СС области это только переходы ПМ–СС.

Нам удалось обнаружить еще одно, ранее не отмечавшееся, проявление концентрационного перехода ФСС–СС [18]. Оно тем более заслуживает внимания, что непосредственно связано с экспериментально наблюдаемыми свойствами СС. Речь идет об изменении хода концентрационной зависимости коэффициента магнитной вязкости, который резко (скачком) уменьшается при переходе в СС состояние. На рис. 12 представлены концентрационные зависимости $S_m(x)$ при температурах $T = 0,4T_f(H)$ для Ga_xS и $T = 0,6T_f(H)$ для Ga_xM в поле $H = 50$ Э. Такое же скачкообразное изменение $S(T, H)$ при $c = c_0$ имеет место и при других температурах. Скачок $S(T, H)$ при $c = c_0$ означает, что динамика системы в СС и ФСС состояниях, которая определяется высотой внутримолекулярных энергетических барьеров, различна. Кроме того, критическая концентрация c_0 разделяет на $x-T$ -диаграмме области не только с сильно отличающимися величинами, но и с различными концентрационными зависимостями $S(x)$: в СС области ($c > c_0$) коэффициент магнитной вязкости слабо уменьшается с ростом x , а в возвратной, ФСС, резко увеличивается при $c \rightarrow c_0$.

4. Механизмы формирования спин-стекловых состояний в разбавленных ферримагнитных оксидах

4.1. Влияние анизотропии

Резюмируя результаты, представленные выше, можно сделать вывод, что рассматриваемые слабо- и сильно анизотропная системы разбавленных ферримагнитных оксидов с короткодействующим обменным взаимодействием проявляют черты поведения, предсказываемые теорией среднего поля для гейзенберговских СС систем со случайной анизотропией. В количественном плане наиболее заметными оказались отличия динамического поведения систем Ga_xM и Ga_xS , а также положение линий $T_f(x)$ на фазовых $x-T$ -диаграммах. Особенно ярко это проявляется в ФСС области, где линия $T_f(x)$ для системы Ga_xM расположена гораздо выше, чем для Ga_xS , особенно при приближении к x_0 — мультикритической точке $x-T$ -диаграммы. Значения коэффициентов вязкости $S(x)$, в каждой системе возрастающие при $x > x_0$, напротив, в Ga_xS гораздо выше, чем в Ga_xM . Последнее показывает, что анизотропия повышает высоту внутримолекулярных активационных барьеров. Однако сам факт возрастания $S(x)$, очевидно, с анизотропией прямо не связан.

При переходе в СС состояния различия в поведении обеих систем сглаживаются. Ход концентра-

ционных зависимостей $S(x)$ и значения S для обеих систем очень близки, т.е. вклад анизотропии в общую высоту барьеров, если он есть, незначителен. Существенным результатом является установленное экспериментально резкое сближение линий $T_f(x)$ в СС области (см. рис. 8).

Обсуждая ход зависимостей $T_f(x)$, прежде всего необходимо учесть, что определяющим при выяснении механизмов формирования состояний СС типа является тот факт, что концентрационные границы различных магнитных состояний на x - T -диаграммах обеих систем практически совпадают. Это однозначно указывает на главную роль в процессе формирования спин-стекольных состояний возмущения обменного взаимодействия.

Мы предприняли попытку оценить влияние случайной анизотропии, используя выводы теории среднего поля [28], согласно которым:

$$T_{f'}(0) = T_f(0)[1 - (n + 2) d / 2 (n + 1)^{1/2}], \quad (5)$$

$$T_{f'}(0) = T_0[1 + (n - 1) d^2]^{1/2}. \quad (6)$$

$T_{f'}(0)$ и $T_f(0)$ — экспериментально определяемые величины (см. критическое поведение); $T_0 \sim J$ — температура перехода, определяемая дисперсией обмена; $n = 3$ (для классических гейзенберговских спинов); $d = D/J$. Результаты расчета d и T_0 представлены в таблице.

Как видно из данных таблицы, в рамках используемого приближения получается, что случайная анизотропия влияет на величину температуры перехода как в ФСС, так и в СС состояниях. Это влияние ослабевает по мере удаления от критической для существования дальнего ФМ порядка концентрации c_0 , но достаточно сильно выражено в ее ближайших окрестностях.

Интересно отметить, что грубые оценки в рамках модели среднего поля приводят к такому же результату, как и в теории [9], рассматривающей гейзенберговские системы с короткодействием: величина анизотропии слабо влияет на значения T_f в СС состояниях. Тем не менее те же оценки (в рамках среднеполевой теории) для ФСС области показывают, что и при учете анизотропии, вернее ее дисперсии, которая в Ga_xM из-за наличия конкурирующих механизмов анизотропии может быть больше, чем в Ga_xS , обсуждающиеся различия в положении линий $T_f(x)$ остаются (см. таблицу). По всей видимости, при рассмотрении механизмов формирования состояний СС типа (прежде всего, ФСС) в разбавленных ферримагнетиках необходимо одновременно принимать во внимание несколько факторов: короткодействующий характер обмена, подрешеточное строение, катионное распределение немагнитных ионов по

подрешеткам и пространственную неоднородность их размещения в кристалле. Все это влияет на структуру состояний, их пространственную неоднородность, возможность формирования неколлинеарных структур различных типов и т.д.

4.2. Структура магнитных состояний. Эффекты пространственной неоднородности

При возмущении обмена посредством диамагнитного разбавления в системах с короткодействием с неизбежностью возникает пространственная неоднородность обмена и намагниченности. Это обусловлено двумя причинами: непосредственно короткодействующим характером обмена и наличием областей ближнего атомного порядка [1]. В коллинеарной ферримагнитной структуре первоначально появляются группы скошенных спинов с ослабленным обменом — области локальной неколлинеарности (ОЛН). Изолированные ОЛН представляют собой неоднородности в коллинеарной ФМ структуре, которые могут служить центрами пиннинга для доменных границ и приводить к эффектам магнитной необратимости. Как показано Виллейном [17], в результате взаимодействия, по своему механизму аналогичного взаимодействию ядерных спинов Сула-Накамори, отклонение спинов (поляризация) распространяется на конечное расстояние от диамагнитной примеси. Вследствие этого при некоторой концентрации диамагнитных примесей ОЛН взаимодействуют, т.е. перекрываются. Поскольку потенциал взаимодействия между ОЛН изменяется с расстоянием пропорционально r^{-3} , то при $T \rightarrow 0$ К перекрытия ОЛН можно ожидать даже при сравнительно малых концентрациях диамагнитных примесей. В присутствии фрустраций возникновение дальнедействующих корреляций между поперечными составляющими спинов в плоскости XU может соответствовать переходу в смешанное ФСС состояние со спонтанной намагниченностью, параллельной оси Z . Его структура аналогична структуре смешанного состояния, полученного Габэ и Тулузом для гейзенберговских магнетиков в модели среднего поля.

При $T > T_f$ ОЛН снова становятся изолированными. Наличие таких неоднородностей приводит к тому, что в магнитной подсистеме могут возникать дополнительные степени свободы [17]. Действительно, для $0,9 \leq x \leq 1,2$ в ближней к T_f области ($T > T_f$) на температурных зависимостях магнитной части теплоемкости на фоне блоховского закона $C(T) \propto T^{3/2}$ обнаружены широкие размытые максимумы [19]. Такое поведение иллюстрируют результаты, представленные на рис. 9 для $x = 1,2$. Как видно из этих данных, при удалении от T_f появляются

новые максимумы и в целом эти нерегулярные кривые $S(T)$ идут ниже, чем следовало бы из закона $T^{3/2}$.

По мере увеличения степени разбавления доля скошенных спинов все более увеличивается, и в конечном итоге неоднородностями становятся области (кластеры) с сильным обменом, линейные размеры которых могут достигать сотен ангстрем [19]. Такую пространственно-неоднородную структуру можно представить в виде двух обменно-связанных подсистем — матрицы фрустрированных спинов с ослабленным обменом и погруженных в нее кластеров с сильным внутренним обменом. Тип магнитного упорядочения в кристалле определяется состоянием матрицы и может быть любым — ПМ, ФМ, ФСС или СС.

В рассматриваемых системах Ga_xS и Ga_xM признаки неоднородности первоначально проявляются в виде размытия хода низкополевых политерм намагниченности $\sigma_H(T)$ в районе T_C (см. рис. 1, 2). Пространственная неоднородность всех типов состояний выражена особенно сильно при x , близких к мультикритической точке $x-T$ -диаграммы. По этой причине в очень широком интервале температур (наверняка захватывающем ПМ область), как при $c < c_0$, так и при $c > c_0$, изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ визуальны имеют совершенно одинаковый вид; их форма подобна кривым намагничивания суперпарамагнетика [19].

Интересный эффект, подтверждающий реалистичность кластерной модели пространственной неоднородности ФМ состояния, удалось наблюдать для образца $Ga_{1,4}S$. При $T_f < T < T_C$ обнаружена релаксация намагниченности, причем в зависимости от экспериментального окна ($T-H$) уменьшение

намагниченности могло быть либо экспоненциальным, либо следовать логарифмическому закону с $S < 0$ [34]. Такое поведение присуще ансамблю суперпарамагнитных частиц, описываемому широкой, но не монотонной функцией распределения $F(M)$ [35].

Подтверждением правомерности обсуждаемой модели могут служить также данные нейтронографических исследований — как литературные [2], так и полученные нами совместно с Г.А. Такеем и его сотрудниками в Институте ядерных исследований НАН Украины на образце $Ga_{1,35}S$ [25]. На рис. 13 представлена температурная зависимость полуширины структурного магнитного рефлекса ΔW , пропорциональной обратному корреляционному радиусу: $r_C = 0,94\lambda / \Delta W \cos \theta$, где $\lambda = 1,22 \text{ \AA}$, θ — угол рассеяния нейтронов. Видно, что по мере приближения к T_C^+ (здесь величина T_C определяется еще достаточно хорошо, см. рис. 1) обратный корреляционный радиус r_C^{-1} практически линейно уменьшается, но остается конечным и при $T \leq T_C$ ($r_C \sim 600 \text{ \AA}$). Именно такого рода нейтронографические результаты послужили поводом для сомнений относительно возможности существования дальнего ФМ порядка в пространственно-неоднородных системах, хотя данные магнитных исследований в большинстве «сомнительных ситуаций» указывают на его сохранение.

Для разрешения этого противоречия в [36] на основании результатов компьютерного моделирования была предложена эвристическая модель, согласно которой

$$r_C^{-1}(T) = r_0^{-1}(\Delta x) + r_{CT}^{-1}(T), \quad (7)$$

где $r_0(\Delta x)$ определяет средний размер перколяционного кластера и зависит от близости концентрации Δx к порогу перколяции, а $r_{CT}(T)$ — термический корреляционный радиус. Величина $r_0^{-1}(\Delta x)$ остается конечной во всей области температур $T \leq T_C$, а переход в T_C с образованием дальнего ФМ порядка связан с изменением $r_{CT}^{-1}(T)$.

Процесс формирования состояний СС типа отражает низкотемпературная часть зависимости $\Delta W(T)$ на рис. 13. Видно, что при $T \rightarrow 0 \text{ K}$, начиная с T_f , происходит постепенное уменьшение $r_0(\Delta x)$. Это означает, что все большее число спинов разупорядчивается, переходя из подсистемы кластеров в подсистему фрустрированных спинов (т.е. в матрицу). Однако неоднородности в виде достаточно крупных ($l \sim 10^2 \text{ \AA}$ для $x = 1,35$ в Ga_xS) ферримагнитных кластеров сохраняются вплоть до 0 K. Для Ga_xS , вероятно, ФСС состояние при $0,9 \leq x < 1,2$ можно считать однородным в том смысле, что его структурными единицами являются отдельные фрустрированные спины. Только в этой области концентраций

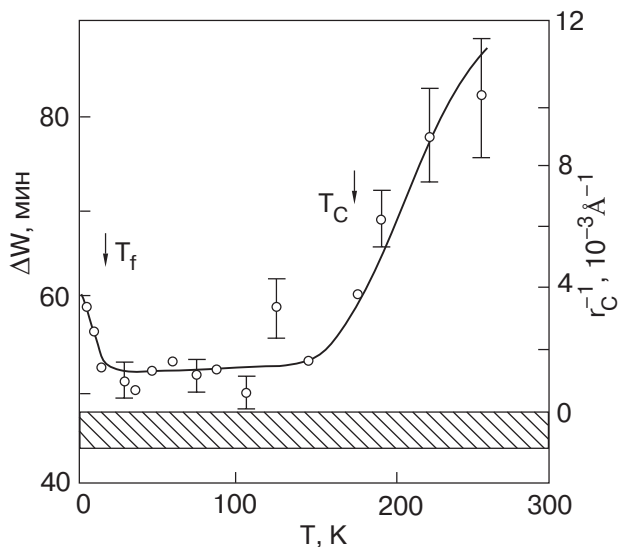


Рис. 13. Температурная зависимость полуширины магнитного рефлекса (111) для образца $Ga_{1,35}S$. Заштрихованная область с учетом погрешности соответствует инструментальной ширине.

процесс перехода в ФСС состояние по температуре можно рассматривать как замерзание в случайных направлениях поперечных составляющих спинов. При большом содержании Ga^{3+} , т.е. $1,2 < x < 1,5$, в процессе замерзания участвуют не только спины фрустрированной матрицы, но и обменно-связанные с ней кластеры, размеры которых уменьшаются при $T \rightarrow 0$ К. Процесс замерзания магнитных моментов кластеров при $T < T_f$ отличается от «суперпарамагнитного», так как определяется главным образом обменными силами, а не анизотропией. Отметим, что возрастание $S(x)$ в ФСС области, по всей видимости, можно рассматривать как эффект, связанный с влиянием пространственной неоднородности на высоту внутримолекулярных энергетических барьеров и участием кластеров в процессах СС релаксации.

При $c > c_0$, когда дальний ФМ порядок уже отсутствует, для $1,5 < x \leq 1,7$ в ближней к T_f ПМ области также наблюдается «суперпарамагнитное» поведение. Значит, такой же, как на представленный рис. 13, процесс замерзания спинов имеет место и в СС состояниях. Судя по приведенным в таблице данным, при $x > 1,6$ начинается резкое уменьшение постоянной Кюри C , т.е. размеров кластеров в ПМ области. Следовательно, уменьшается и пространственная неоднородность СС состояний. При $x = 1,9$ СС можно считать однородным, начиная практически с температуры замерзания. Однако для $x < 1,9$ переход ПМ \rightarrow СС есть переход между пространственно-неоднородными кластерными состояниями. По мере понижения температуры в интервале $0 \text{ К} < T < T_f$ СС состояния становятся все более однородными. В общих чертах такая же картина, очевидно, имеет место и для Ga_xM .

4.3. Новое фрустрированное состояние и линия термодинамических фазовых переходов первого рода в возвратной области x - T -диаграммы

Причины различного положения линий $T_f(x)$ для Ga_xS и Ga_xM в возвратной области x - T -диаграммы трудно объяснить в рамках представлений, обсуждавшихся выше. Из отличительных признаков рассматриваемых модельных систем до сих пор почти не принималось во внимание их подрешеточное строение. Вместе с тем в многоподрешеточных ферромагнитных оксидах диамагнитное замещение в различных подрешетках приводит к неравноценным возмущениям обмена [13]. Как уже упоминалось, большую роль в формировании магнитной структуры в М-феррите играют магнитоактивные ионы R-блока (подрешетки $2b$ и $4f_2$). Они разделяют шпинельные блоки S, содержащие 75% от общего количества магнитных ионов. Возможны два пути влияния

на величину $T_f(x)$ в Ga_xM замещения ионов Fe^{3+} в $2b$ -подрешетке. Первый из них практически не выходит за рамки традиционного подхода: исключение из обмена $2b$ -ионов приводит к более значительному по сравнению с замещением в шпинельном блоке увеличению дисперсии обмена J . Второй предполагает, скорее качественное, нежели количественное, влияние такого замещения: ослабление обменной связи между шпинельными блоками может привести к изменению типа спинового упорядочения, а именно, формированию неколлинеарной структуры. Такое изменение обнаружено нейтронографически в системе $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}(\text{In}_x\text{M})$ при $x \geq 3,0$, когда порядка 70% позиций $2b$ заняты немагнитными ионами In^{3+} [37]. В результате этого при $T \sim 110$ К формируется структура типа блочной спирали. Исследования, проведенные нами, показали, что в $\text{In}_{3,6}\text{M}$ при $T_f = 85$ К происходит переход в состояние кластерного спинового стекла (ПМ-СС), которое обнаруживает полный набор перечисленных ранее канонических признаков СС состояния [38–40].

В связи с этим возникла гипотеза, что в ФСС области, помимо линий $T_C(x)$ и $T_f(x)$, должна существовать третья линия фазовых переходов между коллинеарной (в макроскопическом смысле) и регулярной неколлинеарной ФМ структурами. Согласно этой гипотезе, различное положение линий $T_f(x)$ для систем Ga_xS и Ga_xM обусловлено двумя причинами: различными типами неколлинеарных структур, которые формируются при разбавлении; различной устойчивостью этих неколлинеарных структур к воздействию фрустраций. Для экспериментальной проверки этих предположений в первую очередь была выбрана более простая система Ga_xS и использован классический метод обнаружения термодинамических фазовых переходов — исследование температурных зависимостей магнитной части теплоемкости. Как видно из данных на рис. 9, 14 и 15, в интервале температур между T_f и T_C при $T_1(x)$ действительно существует фазовый переход первого рода (ФП-I), который проявляется в виде очень узкого и резкого максимума на зависимости $C(T)$ [19,24]. Для $x = 1,45$ и $1,4$ при этих же температурах обнаружено резкое изменение намагниченности [19]. Линия $T_1(x)$ на фазовой диаграмме рис. 8 заканчивается при $x = 0,8$ критической точкой, так как ФП при $x = 0,8$ имеет черты ФП-II (см. рис. 14). В частности, здесь уже отсутствует гистерезис: ход $C(T)$ при нагреве и охлаждении образца совпадает. При $T \rightarrow 0$ К для $C(T)$ выполняется закон спиновых волн $T^{3/2}$, а не линейная зависимость, как при $x \geq 0,9$. Для образца $\text{Ga}_{0,7}\text{S}$ каких-либо аномалий на зависимостях $C(T)$, указывающих на присут-

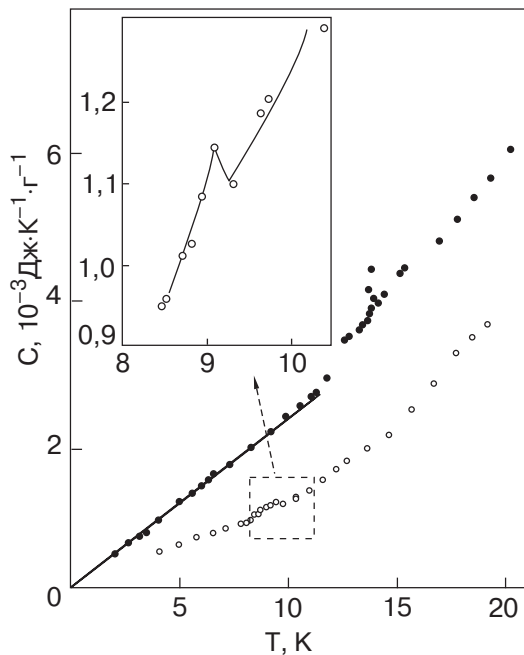


Рис. 14. Температурная зависимость магнитной части теплоемкости C для образцов $\text{Ga}_{0,9}\text{S}$ и $\text{Ga}_{0,8}\text{S}$. На вставке: фрагмент зависимости $C(T)$ образца $\text{Ga}_{0,8}\text{S}$ в области фазового перехода второго рода (критическая точка на зависимости $T_1(x)$ рис. 8.).

ствие фазового превращения в области 4,2–20 К, не обнаружено.

Полученные результаты подтвердили нашу гипотезу о существовании третьей линии фазовых переходов в возвратной области x – T -диаграммы. Однако обнаруженный ФП-I в Ga_xS не может быть связан с образованием регулярной неколлинеарной структуры. Наличие критической точки ($x = 0,8$), которой заканчивается линия $T_1(x)$, означает, что она разделяет фазы с одинаковой симметрией. Но при $T > T_1(x)$ – это ФМ состояние со статистической неколлинеарностью (ОЛН). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют не только о присутствии на x – T -диаграмме неизвестной ранее линии ФП-I, но и о формировании при понижении температуры какой-то новой фрустрированной термодинамической фазы, предшествующей по температуре ФСС состоянию. Это коренным образом изменяет представления о механизмах формирования ФСС состояний, развиваемые в среднеполевой теории, и, возможно, послужит толчком для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований фрустрированных магнитных состояний типа СС.

В заключение отметим, что, хотя для Ga_xS во всей области концентраций упорядоченные неколлинеарные структуры не реализуются, для многоподрешеточной системы Ga_xM априори такой вариант полностью исключить нельзя. Полученные результаты показывают, что концентрационные

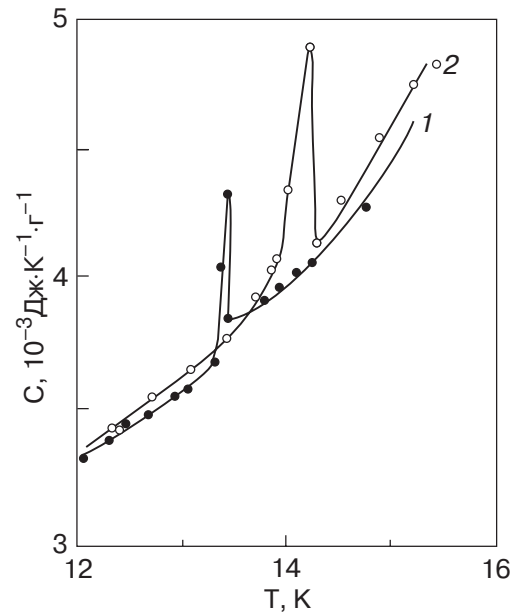


Рис. 15. Фрагменты зависимостей $C(T)$ для $\text{Ga}_{0,9}\text{S}$ и $\text{Ga}_{1,2}\text{S}$ в области фазового перехода первого рода.

фазовые диаграммы фрустрированных систем могут быть гораздо сложнее, чем следует из теории среднего поля. Дальнейшее изучение фрустрированных состояний в многоподрешеточных магнитных оксидах в этом плане очень перспективно.

Заключение

В результате систематического исследования магнитных и тепловых свойств модельных фрустрированных систем разбавленных ферримагнитных оксидов – слабоанизотропной двухподрешеточной $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ (Ga_xS) и сильно анизотропной пятиподрешеточной $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ (Ga_xM), которые относятся к классу гейзенберговских магнетиков с короткодействием, установлено следующее.

1. Для обеих систем существует интервал концентраций x с четко выраженной нижней границей, где наблюдаются канонические признаки состояний СС типа. В присутствии магнитного поля переход в эти состояния при температуре $T_f(H)$ происходит вдоль линий критического поведения, предсказанных в теории среднего поля с бесконечным радиусом для гейзенберговских систем со случайной анизотропией: $\tau \propto H^{2/3}$ в малых полях и $\tau' \propto H^2$ в больших.

Получены явные свидетельства того, что все типы магнитных состояний при содержании немагнитных ионов порядка 60–70% имеют пространственно-неоднородные структуры кластерного типа. Несмотря на это, общий вид концентрационных x – T -фазовых диаграмм, построенных на основании результатов исследования канонических СС свойств и определения области существования дальнего ФМ

порядка, совпадает с предсказанным в теории среднего поля. На x - T -диаграмме присутствуют области ФМ и ПМ состояний, а также двух типов неупорядоченных — типа СС: смешанное состояние ФСС, в котором при $T < T_f$ сосуществуют ФМ и СС порядок, и «чистое» спиновое стекло, где спонтанная намагниченность $\sigma_s = 0$. Для системы Ga_xS переход ПМ→СС при $T = T_f$ может быть описан однокомпонентным параметром порядка q_{EA} . Обнаружено, что концентрационный переход ФСС→СС при концентрации c_0 (мультикритическая точка x - T -диаграммы) сопровождается не только исчезновением ФМ параметра порядка (спонтанная намагниченность обращается в нуль), но и изменением хода зависимостей $S(x)$ — скачкообразным изменением величины коэффициента магнитной вязкости, который связан с высотой внутримолекулярных активационных барьеров и характеризует процессы долговременной логарифмической релаксации неравновесной намагниченности σ_{ZFC} .

Совпадение концентрационных границ неупорядоченных состояний обоих типов на x - T -диаграммах слабо- и сильно анизотропной систем свидетельствует об обменном механизме формирования спин-стекловых состояний, который, согласно результатам теоретического рассмотрения, в гейзенберговских системах с короткодействием может реализоваться только в присутствии анизотропии. Линии $T_f(x)$, положение которых в ФСС области ($c < c_0$) для Ga_xS и Ga_xM заметно отличается, резко сближаются по мере удаления от c_0 в СС область ($c > c_0$). Это подтверждает теоретический вывод, что в гейзенберговских системах с короткодействием анизотропия не оказывает большого влияния на величину T_f . Последняя определяется в основном дисперсией обмена J .

На примере системы Ga_xS установлено, что фазовая x - T -диаграмма может иметь более сложный вид, отличающийся от канонического. В возвратной (ФСС) области фазовой диаграммы между линиями точек Кюри и $T_f(x)$ обнаружена новая линия термодинамических фазовых переходов первого рода $T_1(x)$, заканчивающаяся критической точкой при $x = 0,8$. Таким образом, между ФМ и ФСС состояниями существует неизвестная ранее фрустрированная фаза, симметрия которой совпадает с симметрией предшествующего ей по температуре ФМ состояния.

Результаты проведенного систематического исследования модельных фрустрированных систем на основе разбавленных ферромагнитных оксидов показали, что изучение этого класса магнетиков очень перспективно с точки зрения дальнейшего развития представлений о фрустрированных системах в

общем и о механизмах формирования состояний СС типа в частности.

1. К.М. Fischer, *Phys. Status Solidi* **116**, 357 (1983); *ibid.* **130**, 13 (1985).
2. К. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
3. И.Я. Коренблит, Е.Ф. Шендер, *УФН* **157**, 267 (1989).
4. С.Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, Москва (1989).
5. S. Kirkpatrick and D. Sherrington, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975); *Phys. Rev.* **B17**, 4384 (1978).
6. В.С. Доценко, *УФН* **163**, 1 (1993).
7. С.М. Newman and D.L. Stein, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, R1319 (2003).
8. А.Т. Ogielski, *Phys. Rev.* **B32**, 7384 (1985).
9. B.W. Morris, S.G. Colborne, M.A. Moore, A.J. Bray, and J. Conisius, *J. Phys.* **C19**, 1157 (1986).
10. W.M. Saslow and G. Parker, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1074 (1986).
11. J.R. Tomson, Hong Guo, D.Y. Ruan, M.J. Zuckerman, and M. Grant, *Phys. Rev.* **B45**, 3129 (1992).
12. С.М. Жиликов, *Известия вузов, серия Физика* **27**, 105 (1984).
13. Н.Н. Ефимова, *Автореферат канд. дисс., Харьков*, (1977).
14. M.I. Darby and E.D. Isaac, *IEEE Trans. Magn. Mag.* **10**, 259 (1974).
15. Дж.В. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургия, Москва (1968).
16. G. Albanese, *Nuovo Cimento* **B58**, 480 (1968).
17. J. Villain, *Z. Phys.* **B33**, 31 (1979).
18. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Н.В. Ткаченко, *ЖЭТФ* **90**, 1413 (1986); *там же* **97**, 1208 (1990); *ФНТ* **14**, 981 (1988); *там же* **15**, 1055 (1989); *там же* **16**, 1565 (1990); *Phys. Status Solidi* **154**, 333 (1989).
19. Н.Н. Ефимова, *ЖЭТФ* **113**, 1039 (1998); *Письма в ЖЭТФ* **67**, 329 (1998); *ФНТ* **23**, 1067 (1997); *там же* **24**, 1063 (1998).
20. Н.Н. Ефимова, Н.В. Ткаченко, И.И. Боковой, *ФТТ* **31**, 254 (1989).
21. Н.Н. Ефимова, В.А. Перваков, В.И. Овчаренко, М.Ю. Тютрюмова, *ФТТ* **35**, 2838 (1993).
22. Н.Н. Ефимова, М.Б. Устименкова, *ЖЭТФ* **114**, 2065 (1998).
23. Н.Н. Ефимова, С.Р. Куфтерина, А.Г. Андерс, С.В. Старцев, А.М. Гуревич, В.Н. Ерошкин, *ФНТ* **24**, 337 (1998).
24. А.Г. Андерс, Н.Н. Ефимова, С.Р. Куфтерина, А.М. Гуревич, В.Н. Ерошкин, *Вісник ХДУ ім. В.Н. Каразіна*, №558, *серія Фізика*, вип. **6**, 67 (2002).
25. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Попков, Г.А. Такзей, А.Б. Сурженко, А.М. Двоглазов, *ФТТ* **36**, 490 (1994).
26. S.F. Edwards and P.W. Anderson, *J. Phys.* **F5**, 965 (1975).
27. F.V. Goltsev, *Phys. Status Solidi* **126**, 537 (1984).
28. К.Н. Fischer, *Z. Phys.* **B60**, 151 (1985).

29. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
30. Л.В. Киренский, А.И. Дрокин, Д.А. Лаптей, *Температурный магнитный гистерезис ферромагнетиков и ферритов*, Сибирск. отд. АН СССР (1965).
31. Н.Н. Ефимова, В.Б. Валийов, С.Р. Куфтерина, М.Б. Устименкова, В.А. Десненко, А.С. Панфилов, *Вісник ХДУ ім. В.Н. Каразіна, серія Фізика*, №440, 119 (199).
32. С.N. Guu, *J. Phys.* **F8**, 1309 (1978).
33. F. Arrott and J.E. Noaker, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
34. N.N. Efimova and M.V. Ustimenkova, *JMMM* **185**, 360 (1998).
35. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1982).
36. R.J. Birgeneau, R.A. Cowley, G. Shirane et al. *Phys. Rev.* **B21**, 317 (1980).
37. М.И. Намталишвили, О.Г. Олешко-Ожевский, И.И. Ямзин, *ФТТ* **16**, 2543 (1971).
38. Н.Н. Ефимова, Н.В. Ткаченко, А.В. Борисенко, *ФТТ* **29**, 1331 (1987).
39. Н.Н. Ефимова, Н.В. Ткаченко, *ФТТ* **33**, 1583 (1991).
40. А.Г. Андерс, Н.Н. Ефимова, В.Б. Валиев, С.Р. Куфтерина, А.М. Гуревич, А.И. Кривчиков, А.В. Терехов, Т.В. Чаговец, *ФТТ* **29**, 406 (2003).

Frustrated spin-glass-like states in diluted ferrite oxides

N.N. Efimova

The survey and general conclusions of the systematic experimental study of two model frustrated systems of diluted oxides (weakly anisotropic cubic spinels $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$, and strongly anisotropic $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ with the hexagonal structure) are presented. The concentration phase x - T -diagrams, constructed for the first time for this class of magnets, the mechanism for the formation of disordered spin-glass-type states (the role of exchange interaction and anisotropy), the structure of states and the effects of spatial inhomogeneity of the cluster type are considered. Taking the Li-Ga-spinels as an example it is shown that the x - T -diagrams for this class of anisotropic Heisenberg magnets with a short range exchange differ from the canonical one. Within the reentrant interval ($0.9 \leq x \leq 1.5$) a new cooperative frustrated state and a line of the first kind phase transitions $T_1(x)$, which ends with the critical point at $x = 0.8$ are observed.