ЖЭТФ, 1998, том 114, вып. 6(12), стр. 2065–2077

ФЕРРИМАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СИСТЕМЕ $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ ВБЛИЗИ МУЛЬТИКРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ $x-T$-ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Н. Н. Ефимова, М. Б. Устименкова*

Харьковский государственный университет
310077, Харьков, Украина

Поступила в редакцию 14 февраля 1998 г.

В русле проблемы идентификации магнитных состояний в окрестностях x_0 (мультикритической точки x — T-диаграмм спин-стекольных систем) проведены исследования свойств, позволяющие определить наличие термодинамического фазового перехода в точке Кюри T_C и его особенностей: температурных зависимостей магнитной части теплоемкости $C_m(T)$ и низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$, а также (с целью изучения критического поведения в магнитном поле) изотерм намагниченности $\sigma_T(H)$. Объект исследований — система разбавленных ферримагнитных шпинелей $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$, где в окрестностях $x_0 = 1.5$ все типы магнитных состояний имеют пространственно-неоднородные структуры кластерного типа. Результаты, полученные для образца с $x = 1.45$, свидетельствуют о наличии при $x \sim x_0$ классических признаков ферримагнитного фазового перехода второго рода в $T_C = 97 \pm 2$ K. Для сравнения с предыдущим представлены также результаты аналогичных исследований для образца с $x = 1.6$, который при $T < T_f = 22$ K находится в состоянии кластерного спинового стекла, а при $T > T_f$ — в нескоррелированном кластерном состоянии типа суперпарамагнитного.

1. ВВЕДЕНИЕ

Спин-стекольные системы интенсивно исследуются уже в течение нескольких десятилетий, но несмотря на это проблема идентификации магнитных состояний в окрестностях мультикритической точки x_0 фазовых x — T-диаграмм не утратила своей актуальности [1, 2]. Ее центральным моментом, по существу, является вопрос о наличии при $x \sim x_0$ дальнего порядка: ферро- или ферримагнитного ($x < x_0$) и спин-стекольного ($x \geq x_0$). Поводом для дискуссии, развернувшейся по этому вопросу, послужили результаты нейтронографических исследований, которые, с точки зрения представлений о совокупности канонических признаков, соответствующих, к примеру, возникновению дальнего ферримагнитного порядка, очень противоречивы [1]. Например, сообщалось о состояниях с бесконечным корреляционным радиусом r_c (т. е. $r_c^{-1} = 0$) и нулевой спонтанной намагниченностью $\sigma_s = 0$ и, наоборот, — $\sigma \neq 0$ и конечным значением r_c^{-1} [3–6].

Трудности, возникающие при интерпретации экспериментальных результатов, в том числе нейтронографических и ЯГР, во многом обусловлены пространственной неоднородностью магнитных состояний, которые вблизи x_0 имеют структуры кластерного типа [1, 6–8] . Особенно сильно эффекты кластеризации выражены для разбавленных систем с короткодействующим обменом [1, 6, 8, 9]. Пренебрегая деталями, мнения, высказываемые по этому поводу в научной литературе, можно разделить на две группы.

*E-mail: Alexander.V.Vankevich@univer.kharkov.ua

Так, согласно [6, 10], для пространственно-неоднородных структур кластерного типа $r_c^{-1}(T)$ содержит два вклада:

$$r_c^{-1}(T) = r_{cr}^{-1}(T) + r_0^{-1}(\Delta x).$$

Обычный «термический» вклад $r_{cr}^{-1}(T) = 0$ при $T \leq T_C$ (температура Кюри), как в обычных однородных ферримагнитных, но второй — $r_0^{-1}(\Delta x) \neq 0$ при всех температурах $T > 0$ К. Присутствие последнего вызвано пространственной неоднородностью ферримагнитного состояния, а величина определяется близостью концентрации x к порогу протекания. В рамках этих представлений при $T \leq T_C$ устанавливается дальний ферримагнитный порядок, хотя при $T \leq T_C$ результирующий обратный корреляционный радиус $r_c^{-1}(T) \neq 0$. Другая точка зрения сводится к тому, что в кластерных системах вблизи x_0, где $r_c^{-1}(T) \neq 0$, нет макроскопической спонтанной намагниченности, но ферримагнитный порядок сохраняется в пределах крупных кластеров размерами порядка сотен ангстрем, так что в присутствии поля H появляются свойства, подобные ферримагнитным [5, 11].

Очевидно, что однозначный ответ на вопрос о существовании дальнего магнитного порядка вблизи x_0 не может быть получен с использованием только тех экспериментальных методов, которые очень чувствительны к наличию пространственной неоднородности кластерного типа, и для этого требуется изучение более широкого круга свойств. В настоящей работе проблема идентификации кластерных магнитных состояний вблизи x_0 рассмотрена в плане установления наличия или отсутствия некоторой совокупности классических признаков термодинамического фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние. В число свойств, подлежащих экспериментальному исследованию, были включены: температурные зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ при $H = 0$ и низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$, а также — с целью изучения критического поведения в магнитном поле — изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ при $H \leq 8$ кЭ. Предполагалось, что такая совокупность экспериментов ($H = 0$ и $H \neq 0$) может дать, во-первых, независимую информацию о наличии в пространственно-неоднородной системе дальнодействующих ферримагнитных корреляцией и, кроме того, — представление об особенностях свойств, проявляемых в присутствии магнитного поля.

В качестве объекта исследования выбрана гейзенберговская спин-стекольная система с короткодействием — разбавленные ферримагнитные шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ с конкурирующими отрицательными меж-и внутриподрешеточными взаимодействиями [12, 13]. Мультикритическая точка соответствует $x_0 = 1.5$. Согласно нейтронографическим данным для $x \geq 1.35$ величина обратного корреляционного радиуса $r_c^{-1}(T)$ при понижении температуры первоначально уменьшается, а в интервале $T_f \leq T \leq T_1$ остается практически постоянной; T_f — температура замерзания смешанного состояния, а T_1 при достаточном удалении от x_0 ($x = 1.35$) совпадает с величиной T_C, определяемой из температурной зависимости динамической восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ [14]. В качестве модельного объекта наиболее интересным для изучения вопроса о наличии дальнего ферримагнитного порядка в кластерной системе является образец с $x = 1.45$, который при шаге $\Delta x = 0.05$ (≈ 1.7 мол.%) для возвратной области x — T-диаграммы ($x < x_0$) соответствует максимальной концентрации немагнитных ионов Ga^{3+}, при которой еще, в принципе, возможно существование дальнего ферримагнитного порядка [13]. Кроме того, ориентируясь на характер вопросов, обсуждаемых в литературе (в частности, относительно влияния магнитного поля), мы сочли полезным для сравнения включить еще один образец $x = 1.6$, где содержание немагнитных ионов близко к x_0 со стороны спин-стекольных состояний и при $T_f = 22$ K имеет место переход из парамагнитного состояния в состояние кластерного спинового стекла [13].

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Поликристаллические образцы разбавленных шпинелей, использованные для исследования тепловых и магнитных свойств, были синтезированы по стандартной керамической технологии из карбонатов и окислов соответствующих металлов марки «ЧДА» (реакция в твердой фазе в воздушной атмосфере при $T = 1523$ K в течение 5 ч). В пределах точности рентгеновского метода образцы были аттестованы как однофазные шпинели; их плотность составляла 80–90% от рентгеновской. Литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и галлат лития $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов, причем в октаэдрической подрешетке существует сверхструктура типа 1 : 3 ($Li^+ : Fe^{3+} + Ga_{3+}$). При концентрациях Ga^{3+} $x \sim x_0$ распределение металлических ионов Ga^{3+} и Fe^{3+} по подрешеткам близко к статистическому. Согласно оценке катионного распределения, проведенного с использованием значения намагниченности при $T = 4.2$ K и $H \to \infty$, в среднем по образцу доли немагнитных ионов Ga^{3+} при $x = 1.45$ в тетра- и октаэдрической подрешетках составляют соответственно 0.6 (60%) и 0.85 (56%). Однако пространственное распределение магнитных и немагнитных ионов в этой концентрационной области резко неоднородно (композиционный беспорядок), что отчетливо проявляется в развитии специфических особенностей магнитных свойств при $x \to x_0$ [13, 14].

Исследования изотерм $\sigma_T(H)$ и политерм $\sigma_H(T)$ намагниченности выполнены на баллистическом магнитометре [13] с чувствительностью 10^{-3} Гс·см^3·г$^{-1}$. Измерения теплоемкости с точностью не хуже 1.5% проведены с использованием вакуумного адиабатического калориметра с адсорбционным насосом [15]. Методика выделения магнитного вклада в теплоемкость аналогична применявшейся ранее в [15]. Во всех экспериментах температура регистрировалась с помощью углеродных термометров ТСУ-2.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость и низкополевая намагниченность, $x = 1.45$

На рис. 1 представлены температурная зависимость низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ при $H = 50$ Э и фрагмент температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ (вставка на рис. 1) для основного объекта исследований — образца с $x = 1.45$. Как видно, ход зависимости $\sigma_H(T)$ в высокотемпературной области очень размыт, причем такой же характер поведения наблюдается в широком диапазоне постоянных полей начиная от $H = 2$ Э, а в динамическом режиме для $\chi_{ac}(T)$ и при $h_0 < 2$ Э [13, 14]. Специфическая колоколообразная форма кривых $\sigma_H(T)$ появляется при $x \geq 1.4$ и обусловлена сравнительной близостью температур замерзания (для $x = 1.45$ $T_f = 33$ K [13]) и точки Кюри T_C, которая, судя по поведению $C_m(T)$, для $x = 1.45$ должна иметь место. Таким образом, широкий максимум на кривых $\sigma_H(T)$ не отражает ни одного из возможных превращений — ни в T_f, ни в T_C. Одновременно из данных рис. 1 следует, что фазовый переход в точке Кюри на зависимостях $\sigma_H(T)$ (в малых полях это эквивалентно зависимости начальной восприимчивости $\chi_0(T)$) внешне

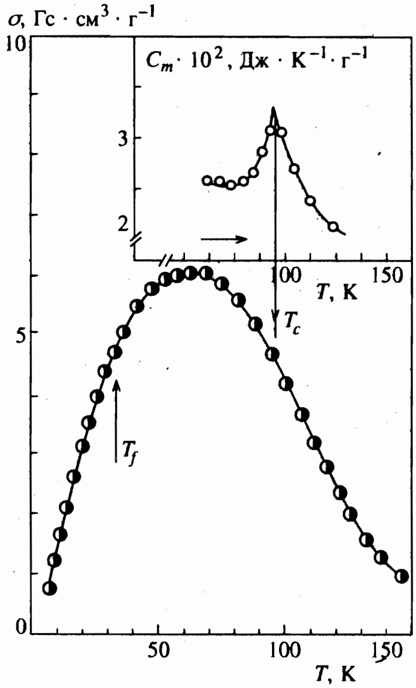

Рис. 1. Температурная зависимость низкополевой намагниченности $\sigma_{ZFC}(T)$ для образца с $x = 1.45$, $H = 50$ Э. Режим «ZFC» соответствует предварительному охлаждению образца от 300 до 4.2 К в отсутствие поля. На вставке: фрагмент температурной зависимости магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ для того же образца

никак себя не обнаруживает. Такое поведение в общем типично для пространственно-неоднородных систем [1, 5]. В совокупности с конечными значениями $r_c^{-1}(T)$ это нередко рассматривается как аргумент в пользу сомнений относительно существования истинного термодинамического перехода в ферримагнитное состояние, так как, хотя в пространственно-неоднородных системах вторые производные термодинамического потенциала при фазовом переходе второго рода не расходятся, они должны иметь сингулярности [2, 16, 17].

В рассматриваемом случае это наблюдается для теплоемкости — зависимость $C_m(T)$ при $T = 97 \pm 2$ К имеет аномалию, вид которой типичен для фазового перехода второго рода в T_C. При отсутствии в системе дальнодействующих корреляций по кристаллу в целом подобная аномалия могла бы наблюдаться лишь при условии, что бóльшая часть кластеров имеет значения T_C достаточно близкие между собой и одновременно к величине, соответствующей максимуму $C_m(T)$ [17]. Такая ситуация могла бы реализоваться, например, в ансамбле идентичных по составу изолированных малых частиц [18], но не в реальных разбавленных системах, где образование кластеров есть статистический процесс, обусловленный композиционным беспорядком, и кластерная подсистема должна характеризоваться некоторой функцией распределения $f(T_{Ck})$ и независимо от этого $f(M)$, где T_{Ck} — температура Кюри, а M — магнитный момент кластера [10, 19].

В соответствии с имеющимися экспериментальными данными в разбавленных ферримагнитных окислах, включая Li–Ga-шпинели при $x > 1.3$, ферримагнитное упорядочение в кластерах сохраняется до температур, намного превышающих T_C образцов в целом [13, 19]. Из результатов, приведенных в настоящей работе, об этом (наличии

$f(T_{Ck})$ и $T_{Ck} > T_C$) свидетельствует как размытие хода $\sigma_H(T)$ в широкой области температур, так и большая величина теплоемкости C_m при $T > T_C$ (рис. 1). Последнее указывает на сохранение при $T > T_C$ большого числа магнитных степеней свободы. Это совершенно закономерно, если при $T > T_C$ существует состояние типа суперпарамагнитного, так как система невзаимодействующих кластеров может быть источником различных типов магнитных возбуждений [20]. Таким образом, аномалия теплоемкости при $T = T_C$, на наш взгляд, убедительно свидетельствует о том, что ниже T_C существует скоррелированное магнитное состояние, т.е. дальний ферримагнитный порядок для всего кристалла в целом, а не только в пределах крупных кластеров.

Критическое поведение в магнитном поле, $x = 1.45$

Другая возможность определения наличия превращения из ферримагнитного состояния в парамагнитное в T_C связана с характерными особенностями фазового перехода второго рода, а именно, существованием в окрестностях T_C критического поведения при $H > 0$ [2, 21–23]. Считая $T_C = 97 \pm 2$ K, мы рассмотрели ход изотерм намагниченности $\sigma_T(H)$ образца с $x = 1.45$ в окрестностях T_C с точки зрения их соответствия уравнению магнитного состояния в критической области: $(H/\sigma)^{1/\gamma} = A(T-T_C)/T_C + B\sigma^{1/\beta}$, где γ и β — критические показатели, а A и B — критические амплитуды [23]. Часть использованных для этого экспериментальных зависимостей $\sigma_T(H)$ приведена на рис. 2. Для лучшего восприятия начальные участки кривых $\sigma_T(H)$ вынесены на вставку к рис. 2. Первоначально было рассмотрено среднеполевое приближение, которое удовлетворительно описывает критическое поведение однородных систем — в нашем случае неразбавленных ферримагнетиков [21]. Для этого применялась известная процедура, а именно, представление экспериментальных кривых $\sigma_T(H)$ в виде графиков Белова—Арротта, т.е. в координатах $H/\sigma - \sigma^2$ [21–23]. Попытка такого рода привела к следующим результатам. В интервале магнитных полей от тех, где заканчиваются процессы

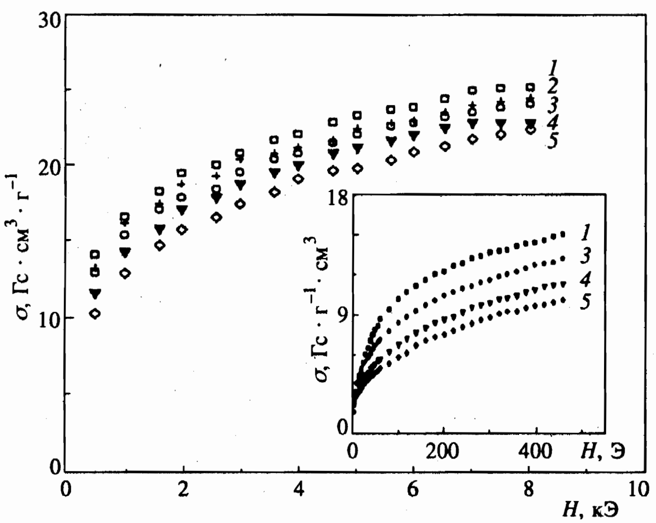

Рис. 2. Изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ образца с $x = 1.45$ при температурах T: 85 K (*1*), 90 K (*2*), 95 K (*3*), 105 K (*4*), 115 K (*5*). На вставке: начальные участки кривых $\sigma_T(H)$ при $H \leq 460$ Э

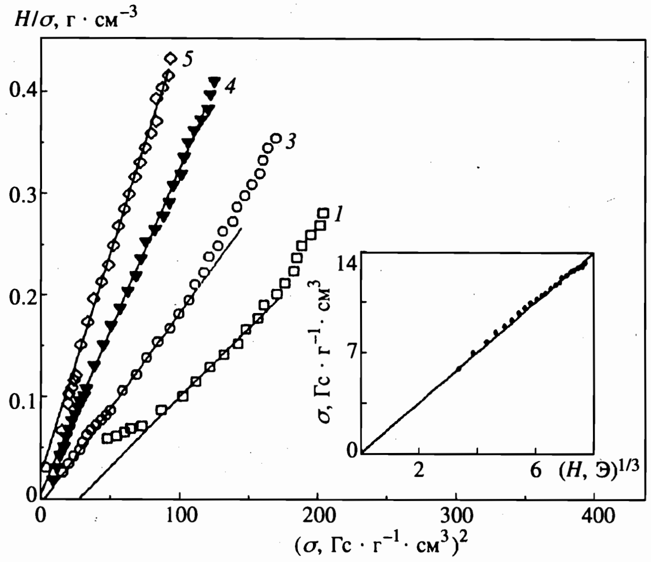

Рис. 3. Изотермы намагниченности рис. 2 в координатах Белова—Арротта; $H \le 460$ Э, $T = 85$ К (*1*), 95 К (*3*), 105 К (*4*), 115 К (*5*). На вставке: зависимость $\sigma(H^{1/3})$ при $T = 95$ К, $H \le 260$ Э

технического намагничивания, до $H \approx 260$–460 Э в координатах Белова—Арротта экспериментальные кривые $\sigma_T(H)$ представляют собой прямые линии — рис. 3. Видно, что в парамагнитной области соответствующий этому интервал полей увеличивается. Изотерма, проходящая через начало координат, соответствует $T_C = 95$ К, что хорошо согласуется с предыдущими данными $C_m(T)$. Как следует из результатов рис. 3 (вставка), для критической изотермы при $T = T_C$ имеем $\sigma \sim H^{1/3}$, т. е. в уравнении $\sigma \sim H^{1/\delta}$ также фигурирует среднеполевое значение $\delta = 3$. Итак, в полях 150 Э$< H <$ 450 Э для образца с $x = 1.45$ наблюдается критическое поведение, предсказываемое теорией среднего поля для однородных систем с критическими показателями $\gamma = 1$, $\beta = 0.5$, $\delta = 3$.

Однако вне этого интервала полей изотермы рис. 2, представленные в координатах Белова—Арротта, отклоняются от линейности. Такое поведение — возможность искривления графиков Белова—Арротта в зависимости от величины H — было предсказано в рамках модели среднего поля, обобщенной на случай пространственно-неоднородных систем [24–27]. Эти отклонения авторы [25–27] описывают посредством введения в среднеполевое уравнение для однородных систем некой подлежащей определению функции $F(H)$: $H/\sigma = A' + B'\sigma^2 + F(H)$, $A' = a'(T - T_C)$, и ее появление связывают с флуктуациями термодинамических коэффициентов A' и B'. В рамках другого подхода, широко используемого экспериментально, предполагается, что пространственно-неоднородным системам соответствует уравнение магнитного состояния, в котором величины критических показателей γ и β отличаются от среднеполевых значений [23, 28]. Для анализа изотерм намагниченности в полях $H > 460$ Э мы выбрали второй путь и, следуя [23, 28], представили экспериментальные кривые $\sigma_H(T)$ в виде графиков Арротта—Ноэкса: $(H/\sigma)^{0.75} - \sigma^{2.5}$ (рис. 4). Видно, что в полях $1.5 \le H \le 8.0$ кЭ в координатах Арротта—Ноэкса экспериментальные изотермы следуют линейной зависимости и изотерма, проходящая через начало координат, снова

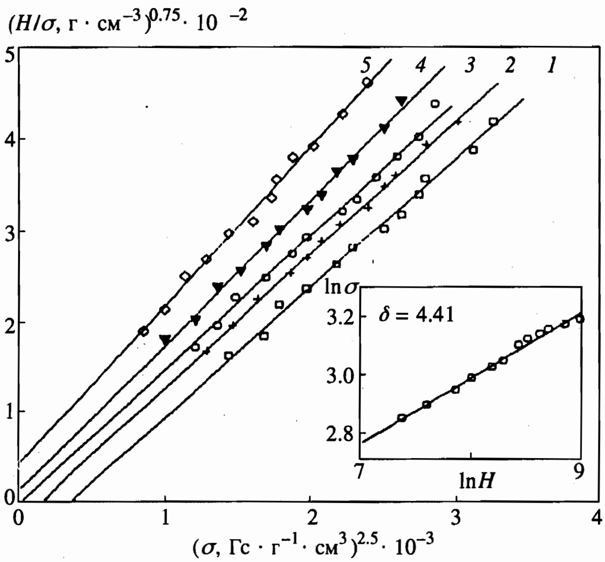

Рис. 4. Изотермы намагниченности рис. 2 в координатах Арротта—Ноэкса в полях $1.5 < H < 8$ кЭ; нумерация изотерм соответствует рис. 2. На вставке: изотерма $\sigma_T(H)$ при $T = 95$ К, представленная в двойном логарифмическом масштабе

соответствует $T = 95$ К. Таким образом, в этом случае $\gamma = 1.33$ и $\beta = 0.4$. Перестроив критическую изотерму при $T = T_C = 95$ К в двойном логарифмическом масштабе, мы определили $\delta = 4.41$ (вставка рис. 4). Эти значения критических показателей удовлетворяют скейлинговому соотношению [2]: $\alpha = 2(1 - \beta) - \gamma$ при разумном значении $\alpha = -0.13$. Отметим, что такие же значения критических показателей характерны для другого типа пространственно-неоднородных систем — аморфных магнетиков [23].

Опираясь на те же аргументы, что и при обсуждении природы аномалии $C_m(T)$, можно с полным основанием считать, что наблюдающееся критическое поведение отражает поведение всей системы в целом, а не внутрикластерные процессы. Единственной обнаруженной нами специфической особенностью фазового перехода второго рода между пространственно-неоднородными ферримагнитным и парамагнитным состояниями является изменение критического поведения при переходе от области слабых к области средних значений полей, и мы не встречали экспериментальных сведений о такого рода поведении. Ниже мы вернемся к обсуждению этого вопроса. Но прежде целесообразно сравнить поведение обсуждавшегося образца с $x = 1.45$ и спин-стекольного с $x = 1.6$.

Зависимости $C_m(T)$, $\sigma_H(T)$ и $\sigma_T(H)$, $x = 1.6$

В Li–Ga-шпинелях при $x > x_0 = 1.5$ реализуется состояние типа кластерного спинового стекла [13]. В пределах кластеров существует ферримагнитное упорядочение как при $T < T_f$, так и в парамагнитной области при $T > T_f$ [13, 29]. При $T > T_f$ тепловая энергия превышает энергию обмена между кластерами, так что в спин-стекольных образцах с $x > 1.5$ реализуется нескоррелированное кластерное состояние типа суперпарамагнитного, а кластерная подсистема описывается некоторыми функциями распределения $f(T_{Ck})$ и $f(M)$. Образец с $x = 1.6$ использован как модель такого рода

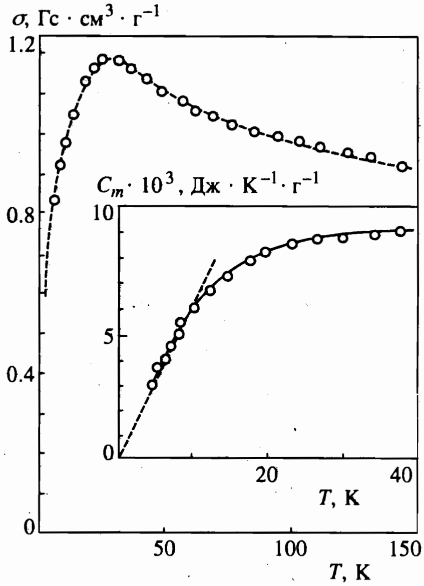

Рис. 5. Температурные зависимости низкополевой намагниченности $\sigma_{\text{ZFC}}(T)$ при $H = 50$ Э и магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ (вставка) — для спин-стекольного образца с $x = 1.6$

состояния. Сравнение поведения спин-стекольного и ферримагнитного образцов было проведено при использовании для $x = 1.6$ той же совокупности свойств, что и для $x = 1.45$.

На рис. 5 представлены зависимости низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ и теплоемкости $C_m(T)$. Видно, что наличие кластерной неоднородности влияет и на характер спин-стекольного перехода в T_f: он резко проявляется при $T < T_f$ ($T \to 0$ K) и сильно размыт при $T > T_f$, где низкополевая намагниченность сохраняет большие значения вплоть до 150 K. Такая же, как на рис. 5, картина поведения наблюдается при величинах внешнего поля H, меньших, чем приведено на рис. 5.

Теплоемкость $C_m(T)$ (см. вставку на рис. 5), как и в классических спиновых стеклах [1], линейно зависит от температуры при $T \to 0$ K и не имеет аномалии в T_f. Однако в данное случае уже при $T < T_f$ наблюдается отклонение от линейности. При $T > T_f$ C_m имеет большие значения, что типично для спиновых стекол, где при $T \leq T_f$ реализуется лишь часть полной магнитной энтропии (~ 0.4) [1].

Несмотря на описанные выше особенности поведения, для $x = 1.6$, как и для других образцов системы $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ ($x > 1.5$), наличие перехода из парамагнитного состояния в состояние спинового стекла в T_f однозначно определяется по появлению процессов долговременной логарифмической релаксации неравновесной намагниченности σ_{ZFC}, существованию линий критического поведения в магнитном поле — $T_f(H)$, и, наконец, переход описывается однокомпонентным параметром порядка Эдвардса—Андерсона q_{EA} [13].

Вместе с тем, присутствие в магнитной подсистеме ферримагнитных кластеров действительно приводит к тому, что ход изотерм намагниченности $\sigma_T(H)$, на первый взгляд, ничем не отличается от предыдущего ($x = 1.45$), причем как при $T < T_f$, так и при $T > T_f$ — см. рис. 6. Намагниченность имеет достаточно большие значения вплоть до температур $T = 150$ K, что намного превышает величину T_f. С точки зрения по-

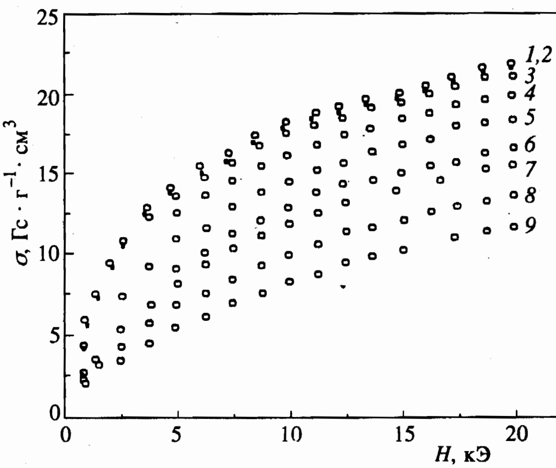

Рис. 6. Изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ образца с $x = 1.6$ при $T = 20$ K (*1*), 4.2 K (*2*), 40 K (*3*), 60 K (*4*), 80 K (*5*), 100 K (*6*), 110 K (*7*), 130 K (*8*), 150 K (*9*)

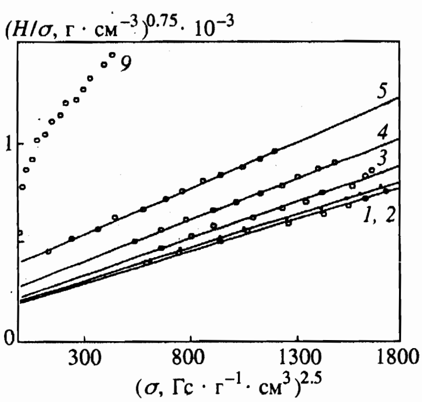

Рис. 7. Изотермы намагниченности рис. 6 в координатах Арротта—Ноэкса. Нумерация изотерм совпадает с рис. 6

ставленной задачи представляло интерес выяснение вопроса о том, какому уравнению магнитного состояния соответствуют изотермы рис. 6. Для этого как первая попытка была использована такая же процедура, как и для $x = 1.45$. Как следует из данных рис. 7, изотермы намагниченности $\sigma_T(H)$ образца с $x = 1.6$ в интервале температур 4.2 K$< T <$ 150 K и магнитных полей 3.5 кЭ$< H <$ 20 кЭ в координатах Арротта—Ноэкса являются прямыми линиями, но ни одна из них не пересекает оси $\sigma^{2.5}$ в области положительных значений. Это означает отсутствие спонтанной намагниченности [21–23, 28].

Результаты, полученные для образца с $x = 1.6$, ясно показывают, что даже в достаточно сильных магнитных полях нет «восстановления» дальнего ферримагнитного порядка в кристалле, если он (порядок) отсутствовал при $H = 0$. Причем это в равной степени относится как к области $T < T_f$, где энергия обмена между кластерами превышает тепловую, так и к области $T > T_f$. Таким образом, утверждение о том, что в магнитном поле кластерный ферримагнетик и суперпарамагнетик (нескоррелированное кластерное состояние) обнаруживают аналогичное поведение, может относиться исключительно к подобию форм изотерм $\sigma_T(H)$ и частично политерм $\sigma_H(T)$ намагниченности. Однако даже простой анализ этих зависимостей показывает принципиальное отличие скоррелированного ферримагнитного и нескоррелированного суперпарамагнитного кластерных состояний, выражающееся в наличии или отсутствии σ_s и соответственно T_C.

Модель пространственно-неоднородной магнитной структуры и фазового перехода в точке Кюри при $x \sim x_0$

В системах с короткодействием вследствие композиционного беспорядка (нерегулярного распределения в решетке магнитных и немагнитных ионов) возникает пространственная неоднородность обменного взаимодействия, в результате чего в кристалле можно выделить две обменно-связанные подсистемы — кластеры и матрицу [10, 13, 14]. Кластеры соответствуют областям с повышенным содержанием магнитных ионов, между которыми сохраняется сильный обмен, так что в пределах каждого кластера реализуется ферримагнитное упорядочение. В матрице, напротив, велико содержание немагнитной компоненты. При наличии конкурирующих обменных взаимодействий следствием этого является не только ослабление обмена, но и появление фрустрированных связей. Судя по имеющимся экспериментальным данным [13], включая полученные в настоящей работе, тип магнитного упорядочения кристалла в целом определяется состоянием матрицы; в частности, реализация ферримагнитного или спин-стекольного состояний обусловлена, очевидно, концентрацией фрустрированных связей.

Используя такую модель кластерного ферримагнитного состояния, на примере образца с $x = 1.45$ рассмотрим картину фазового перехода в точке Кюри, соответствующего превращению ферримагнетик — парамагнетик в пространственно-неоднородных структурах. Разрушение дальнего ферримагнитного порядка в кристалле связано с исчезновением дальнодействующих корреляций между спинами матрицы, а следовательно, и между кластерами. Величина T_C кристалла в целом определяется величиной среднего значения обмена между матрицей и кластерами и между спинами матрицы. При $T > T_C$ последние практически полностью разупорядочены, а в кластерах ферримагнитный порядок сохраняется вплоть до $T_{Ck} > T_C$. При $T > T_C$ имеют место, очевидно, только локальные фазовые переходы второго рода при $T = T_{Ck}$, соответствующие разрушению ферримагнитного упорядочения спинов в кластерах. Этот процесс происходит в широкой области температур, определяемой функцией распределения $f(T_{Ck})$, и поэтому не может привести к особенностям термодинамических свойств, характерных для макроскопического фазового перехода второго рода. Этот вывод непосредственно вытекает из полученных нами экспериментальных данных, в том числе для образца с $x = 1.6$.

Безотносительно к тому, описывается ли критическое поведение пространственно-неоднородных систем на языке изменения (по сравнению с однородным случаем) критических показателей [23, 28] или посредством введения функции $F(H)$ [24–27], в общем оно определяется прежде всего наличием и характером пространственных флуктуаций намагниченности и обмена, а также согласно [24–27] величиной внешнего поля H. В связи с этим обнаруженные нами особенности критического поведения образца с $x = 1.45$ возможно отражают общие закономерности, которые могут проявиться при благоприятном для этого сочетании определяющих факторов. В нашем случае это —

очень резкие пространственные флуктуации обмена и намагниченности, которые приводят к формированию магнитной структуры кластерного типа, обсуждавшейся выше. Благодаря этому, с учетом специфических особенностей процессов намагничивания в системах подобного рода, можно представить следующую картину изменения критического поведения образца с $x = 1.45$. Из общих энергетических соображений (соотношение величин тепловой и магнитной энергии $E_H = -\mathbf{MH}$, где $\mathbf{M}$ — магнитный момент кластера или отдельного иона), а также хода изотерм намагничивания $\sigma_T(H)$ (рис. 2) следует, что вклады, вносимые в суммарную восприимчивость обеими подсистемами (кластерами и матрицей), зависят от величины H. Если область полей, где уже практически отсутствует техническое намагничивание, условно разделить на три интервала — слабые, средние и сильные, то в слабых полях ход $\sigma_T(H)$ определяют кластеры с большими магнитными моментами, а в сильных — спины матрицы, так как моменты кластеров уже ориентированы вдоль направления поля. В области средних полей ход $\sigma_T(H)$ в большей или меньшей степени определяется обеими подсистемами и, в числе прочего, зависит от функции распределения $f(M)$. В этом смысле (экспериментально регистрируемый отклик на внешнее магнитное поле) неоднородная система выступает в роли однородной в слабых и сильных полях.

В рамках такого подхода можно проиллюстрировать также кооперативный характер фазового перехода второго рода в точке Кюри T_C, т.е. участие в нем обеих подсистем — кластеров и матрицы. Это непосредственно вытекает из того факта, что во всех случаях, регистрируется ли отклик кластерной подсистемы (слабые поля) или всей пространственно-неоднородной системы в целом ($H = 0$, средние поля), получаются одинаковые значения T_C. Отметим, что другая точка зрения по этому вопросу высказывалась в [23], где утверждалось, что в аморфных магнетиках в фазовых переходах второго рода участвует лишь некоторая доля общего количества спинов.

Завершая обсуждение характера ферримагнитного фазового перехода вблизи x_0, кратко коснемся вопроса об отсутствии при $T = T_C$ каких-либо особенностей на зависимостях низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ и начальной восприимчивости $\chi_0(T)$. По предварительным данным причиной этого могут быть специфические эффекты, связанные с кластерной подсистемой. Дело в том, что часть кластеров может находиться не в суперпарамагнитном, а в мало- или однодоменном состояниях [18, 29]. Процесс намагничивания таких кластеров не претерпевает никаких изменений при переходе через точку Кюри образца, а их вклад в намагниченность (восприимчивость) в области технического намагничивания может быть достаточно велик. При увеличении поля однодоменные кластеры могут переходить в суперпарамагнитное состояние [18, 30]. Этим, возможно, и объясняется тот экспериментальный факт, что с увеличением поля H при $T \geq T_C$ ($T \geq T_f$) наблюдается более резкое уменьшение намагниченности, чем в малых полях. Ход динамической восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ (очень малые поля) в окрестностях T_C или T_f может размываться также из-за присутствия в образце слабого остаточного момента.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере разбавленной ферримагнитной шпинели $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Ga_xO_4$ ($x = 1.45$) с короткодействующим обменом показано, что вблизи мультикритической точки ($x_0 = 1.5$), где формируются пространственно-неоднородные магнитные состояния, имеет место ферримагнитный фазовый переход второго рода в точке Кюри, характеризующийся стандартными термодинамическими признаками: при $T = T_C = 97 \pm 2$ К наблюдается типичная для фазовых переходов второго рода аномалия на зависимости $C_m(T)$, а в окрестностях T_C — критическое поведение в магнитном поле. В целом полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о несостоятельности для области концентраций $x \sim x_0$ ($x < x_0$) модели магнитного состояния, предполагающей сохранение ферримагнитного упорядочения только в пределах кластеров. Существование дальнего порядка в пространственно-неоднородных структурах кластерного типа (ферримагнетик при $x < x_0$ или спиновое стекло при $x > x_0$) находит удовлетворительное объяснение в рамках модели ферримагнитных и спин-стекольных состояний, учитывающей наличие в кристалле двух обменно-связанных подсистем — кластеров и матрицы. За счет обменного взаимодействия между матрицей и кластерами, а также спинами матрицы возникают дальнодействующие корреляции в кристалле. Среднее значение этого обмена определяет величину T_C, а его дисперсия — T_f.

Дополнительное рассмотрение модельного объекта — спин-стекольного образца с $x = 1.6$, где при $T > T_f$ реализуется нескоррелированное кластерное состояние, наглядно доказывает ошибочность мнения о том, что в кластерных системах дальний ферримагнитный порядок, отсутствующий при $H = 0$, может «восстанавливаться» в достаточно сильном магнитном поле.

Поскольку в настоящей работе исследована экстремальная ситуация — система с короткодействием, где композиционный беспорядок способствует реализации резко выраженной пространственной неоднородности обмена, — полученные результаты могут быть обобщены и на другие спин-стекольные системы, включая металлические, типа системы Au–Fe, обсуждавшейся в [11].

Литература

1. K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
2. В. С. Доценко, УФН **163**, 1 (1993); **165**, 482 (1995).
3. G. Aeppli, S. M. Shapiro, H. Maletta et al., J. Appl. Phys. **55**, 1628 (1984).
4. H. Maletta, G. Aeppli, and M. Shapiro, J. Magn. Magn. Mater **31–34**, 1367 (1983).
5. Ph. Mangin, D. Boumazouza, G. George et al., Phys. Rev. B **40**, 11123 (1989).
6. M. Apai, Y. Ishikawa, N. Saito et al., J. Phys. Soc. Jap. **54**, 781 (1985).
7. A. P. Murani, Sol. State Comm. **34**, 705 (1980).
8. H. Maletta, J. Appl. Phys. **53**, 2185 (1982).
9. J. Hubsch, G. Gavoille, and J. Bolfa, J. Appl. Phys. **49**, p. II, 363 (1978).
10. R. J. Birgeneau, R. A. Cowley, G. Shirane et al., Phys. Rev. B **21**, 317 (1980).
11. P. A. Beck, Phys. Rev. B **32**, 7255 (1985).
12. Н. Н. Ефимова, Ю. А. Мамалуй, УФЖ **20**, 1201 (1975).
13. Н. Н. Ефимова, Ю. А. Попков, Н. В. Ткаченко, ЖЭТФ **90**, 1413 (1986); **97**, 1208 (1990); ФНТ **14**, 981 (1988); **15**, 1055 (1989); **16**, 1565 (1990).

14. Н. Н. Ефимова, Ю. А. Попков, Г. А. Такзей и др., ФТТ **36**, 490 (1994).
15. Н. Н. Ефимова, В. А. Перваков, В. И. Овчаренко и др., ФТТ **35**, 2838 (1993).
16. Б. Я. Балагуров, В. Г. Вакс, ЖЭТФ **65**, 1600 (1973).
17. Д. Е. Хмельницкий, ЖЭТФ **68**, 1960 (1975).
18. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц*, Наука, Москва (1982), с. 358.
19. Н. В. Ткаченко, Дисс... канд. физ.-мат. наук, ХГУ, Харьков (1990).
20. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, УФН **126**, 233 (1978).
21. К. П. Белов, *Магнитные превращения*, Физматгиз, Москва (1959), с. 259.
22. A. Arrott, Phys. Rev. Lett. **20**, 1029 (1968).
23. S. N. Kaul, J. Magn. Magn. Mater **53**, 5 (1985).
24. G. Herzer, M. Fahnle, T. Egami et al., J. Appl. Phys. **52**, p. II, 1794 (1981).
25. M. Fahnle and H. Kronmuller, Phys. Stat. Sol. (b) **98**, 219 (1980).
26. M. Fahnle, Phys. Stat. Sol. (b) **99**, 547 (1980).
27. E. P. Wohlfarth, Proc. Intermag. Conf. IEEE Trans. Magnetic **14**, 933 (1978).
28. A. Arrott and J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. **19**, 786 (1967).
29. Н. Н. Ефимова, С. Р. Куфтерина, Ю. А. Попков и др., ФНТ **22**, 1079 (1996).
30. H. Pfeiffer and W. Schuppel, J. Magn. Magn. Mater **130**, 92 (1994).