

## КЛАСТЕРНЫЙ ХАРАКТЕР АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ГРАНАТАХ.

*К.П.Белов, Т.В.Валянская, Б.В.Милль,  
В.И.Соколов, Н.А.Соловьева*

Измерения теплоемкости гранатов, содержащих два сорта  $3d$ -ионов в одной (октаэдрической) или двух (окта- и додекаэдрической) подрешетках, показывают, что в этих соединениях реализуется антиферромагнитное упорядочение кластерного типа.

Особенности структуры граната, связанные с существованием трех типов узлов (подрешеток) – додекаэдрических  $\{c\}$ , октаэдрических  $[a]$ , тетраэдрических  $(d)$  – и возможностью изоморфного замещения одних атомов другими, обуславливают большое разнообразие магнитных свойств этих соединений. В настоящее время довольно подробно исследованы редкоземельные ферриты-гранаты, ферримагнетизм которых определяется сильным ( $T_c \approx 550\text{K}$ )  $a$ - $d$ -взаимодействием, и так называемые "одноподрешеточные" гранаты, в которых слабые обменные взаимодейс-

твия  $3d$ - или  $4f$ -ионов в одной из подрешеток вызывают антиферромагнитное упорядочение при температурах порядка 15К.

Наименее изученным в гранатах является  $c$ - $a$ -обменное взаимодействие. Бозорт и Геллер [1], исследуя магнитную восприимчивость граната  $\{Mn_3^{2+}\}[Fe_2^{3+}](Ge_3)O_{12}$  ( $MnFeG$ ), получили довольно неожиданный результат: ниже 10К соединение проявляет антиферромагнитные свойства, хотя согласно модели Нееля следовало бы ожидать ферримагнетизм со спонтанным моментом  $M_S = 3M_c - 2M_a = 5\mu_B$ .

С целью получения более детальной информации о характере магнитного упорядочения в  $MnFeG$  мы измерили методом вакуумного калориметра [2] теплоемкость поликристаллического образца в интервале температур 2–25К. Фазовый состав граната контролировался с помощью рентгеновского дифрактометра. Содержание примесных фаз не превышало 1,5%.

Измеренная нами магнитная восприимчивость  $MnFeG$  обнаруживает обычное для антиферромагнитных гранатов с  $3d$ -ионами поведение: закон Кюри – Вейсса в интервале 15 – 100К и слабую зависимость  $\chi(T)$  ниже 10К, что качественно согласуется с данными [1].

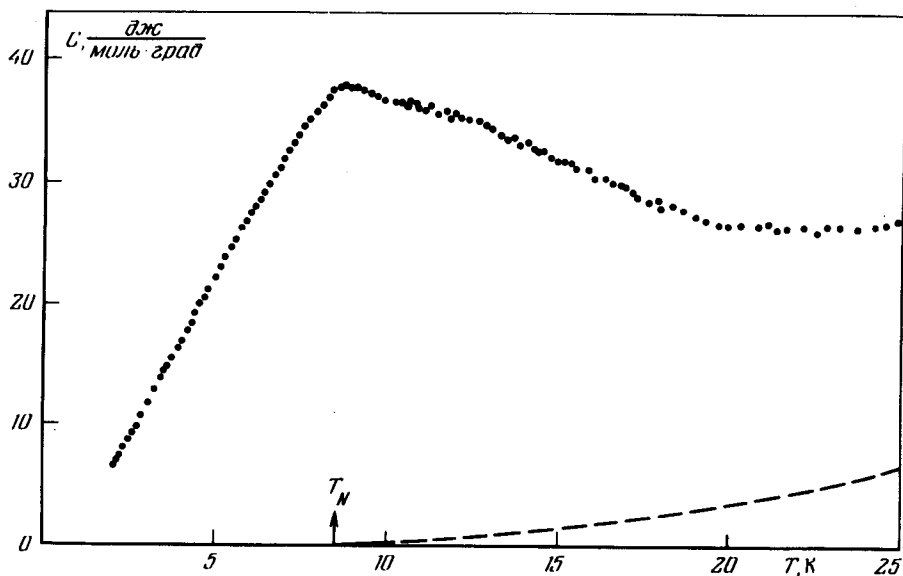


Рис. 1. Теплоемкость граната  $Mn_3Fe_4Ge_3O_{12}$  (точки), пунктир – вклад теплоемкости решетки

Результаты измерений теплоемкости  $MnFeG$  представлены на рис. 1. Там же приведена кривая теплоемкости решетки, рассчитанная по данным для диамагнитного граната  $Cd_3Ga_2Ge_3O_{12}$ . На температурной зависимости теплоемкости  $MnFeG$ , в отличие от одноподрешеточных гранатов  $Mn_3Al_2Ge_3O_{12}$  ( $MnAlG$ ) [3] и  $Ca_3Fe_2Ge_3O_{12}$  ( $CaFeG$ ) [4], в  $T_N$  отсутствует  $\lambda$ -аномалия, характерная для фазовых переходов второго рода. Ниже  $T_N \approx 8,5$ К теплоемкость  $MnFeG$  практически линейно зависит от температуры и довольно медленно уменьшается в области  $T \gg T_N$ . Подобное поведение магнитной теплоемкости характерно для так называемых спиновых стекол и систем с магнитными кластерами (см., например, об-

зор [5]). Возможность возникновения кластеров в замещенных ферритах-гранатах обсуждалась в [6]. По-видимому, в случае  $MnFeG$  кластерный характер магнитного упорядочения обуславливается приблизительно равными по величине внутри- и межподрешеточными обменными взаимодействиями ( $J_{cc} \approx J_{ca} \approx J_{aa}$ ), о чем свидетельствуют значения  $T_N$  гранатов  $MnAlG$  (6,65K) [3],  $CaFeG$  (12,2K) [4] и  $MnFeG$  (8,5K). Можно также предположить, что существенное влияние на характер магнитного упорядочения в  $MnFeG$  оказывает различие магнитных структур "исходных" одноподрешеточных гранатов: по нейтронографическим данным  $MnAlG$  имеет вектор распространения  $k=0$  [7], а структура  $CaFeG$  характеризуется  $k=(111)$  [8].

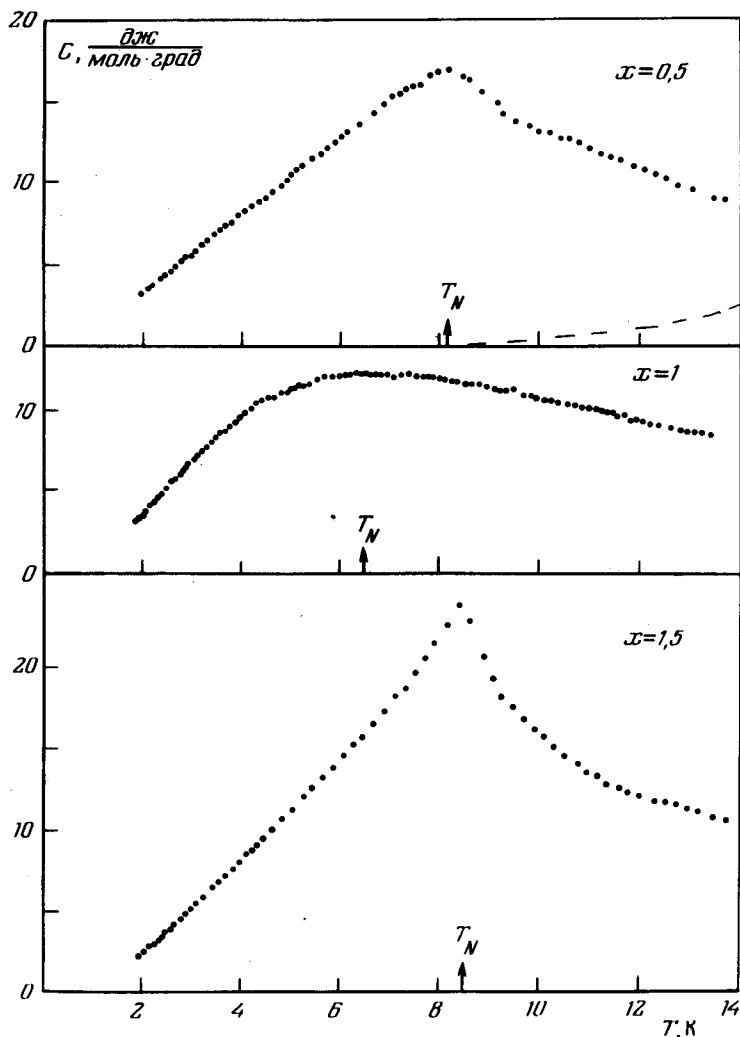


Рис. 2. Теплоемкость гранатов  $Ca_3Fe_xCr_{2-x}Ge_3O_{12}$ , пунктир — теплоемкость решетки

Для проверки указанных предположений мы исследовали систему гранатов  $Ca_3Fe_xCr_{2-x}Ge_3O_{12}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ), у которой ионы  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  находятся в одной магнитной подрешетке. Согласно данным [4, 9] для

крайних составов этой системы ( $x = 0$  и  $2,0$ ), интегралы обменных взаимодействий октаэдрических ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  практически совпадают, а магнитные моменты  $\text{Ca CrG}$  и  $\text{Ca FeG}$  ниже  $T_N$  направлены, соответственно, по осям  $\langle 100 \rangle$  ( $K_1 > 0$ ) и  $\langle 111 \rangle$  ( $K_1 < 0$ ) [10]. В магнитной структуре  $\text{Ca CrG}$   $k = 0$ .

На рис. 2 приведены результаты измерений теплоемкости системы  $\text{CaFeCrG}$ . Зависимость  $C(T)$  для состава с  $x = 1,0$ <sup>1)</sup> обнаруживает те же особенности, что и для  $\text{MnFeG}$ . Магнитная восприимчивость гранатов  $\text{CaFeCrG}$  в интервале  $10 - 100\text{K}$  следует закону Кюри - Вейсса с отрицательной  $\Theta_p$ ; ниже  $\sim 10\text{K}$   $\chi$  не зависит от температуры. Однако, если для  $x = 0$  и  $2,0$  величина эффективного магнитного момента совпадает с теоретическими значениями  $s_{\text{Fe}} = 5/2$  и  $s_{\text{Cr}} = 3/2$ , то у образцов промежуточных составов такого соответствия не наблюдается. Так для граната с  $x = 1,0$  эксперимент дает  $s_{\text{эфф}} = 1,84$ , а расчетное значение -  $2,05$ .

Согласно экспериментальным данным по теплоемкости спиновых стекол [11], ниже температуры магнитного упорядочения, как правило, реализуется около  $1/3$  полной магнитной энтропии системы. Для гайзенберговских магнетиков с дальним магнитным порядком изменение энтропии  $\Delta S|_0^{T_N}$  составляет  $\sim 80\%$  [12], что хорошо выполняется в одноподрешеточных антиферромагнитных гранатах [13]. Для образца  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  мы получили

$$\Delta S|_0^{T_N} = 0,47R [ \frac{1}{2} \ln(2s_{\text{Fe}} + 1) + \frac{1}{2} \ln(2s_{\text{Cr}} + 1) ],$$

т.е. 47% от  $\Delta S|_0^\infty$ ; для  $\text{MnFeG}$  -  $\Delta S|_0^{T_N} = 0,42 \Delta S|_0^\infty$ . Приведенные значения  $\Delta S|_0^{T_N}$  и характер зависимости  $C(T)$  свидетельствуют о сохранении ближнего магнитного порядка в  $\text{MnFeG}$  и  $\text{Ca}_3\text{Fe}_{1,0}\text{Cr}_{1,0}\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  в области  $T > T_N$ . Что касается теплоемкости образцов с  $x = 0,5$  и  $1,5$  то ее температурная зависимость (рис. 2) соответствует, очевидно, переходному состоянию от антиферромагнетика с дальним магнитным порядком к кластерному упорядочению.

Таким образом, в гранатах со слабыми обменными взаимодействиями может, по-видимому, реализоваться магнитное упорядочение кластерного типа. Возможность такого упорядочения представляется вполне реальной для замещенных и магниторазбавленных ферримагнитных гранатовых систем.

Московский  
государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 марта 1977 г.

<sup>1)</sup> Были исследованы два рентгеновских однофазных образца, отличающиеся шириной дифракционных линий на рентгенограммах и, следовательно, гомогенностью в распределении  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  по октаэдрическим узлам решетки. Измерения их теплоемкости дали практически совпадающие результаты.

## Литература.

- [1] R.M.Vozorth, S.Geller. *J.Phys. Chem. Sol.*, **11**, 263, 1959.
- [2] К.П.Белов, Т.В.Валянская, Л.Г.Мамсурова, В.И.Соколов. *ЖЭТФ*, **65**, 1133, 1973.
- [3] Т.В.Валянская, В.П.Плахтий, В.И.Соколов. *ЖЭТФ*, **70**, 2279, 1976.
- [4] Y.Allain, M.LeComte. *Sol. St. Comm.*, **14**, 119, 1974.
- [5] G.Heber. *Appl. Phys. (Helv.)*, **10**, 101, 1976.
- [6] В.П.Плахтий. Письма в *ЖЭТФ*, **18**, 85, 1973.
- [7] W.Prandl. *Phys. St. Sol.*, **55**, κ159, 1973.
- [8] W.Prandl. *Sol. St. Comm.*, **10**, 529, 1972.
- [9] Т.Валянская, Б.В.Миль, В.И.Соколов. *ФТТ*, **18**, 1212, 1976.
- [10] А.Г.Березин, В.И.Соколов, В.Г.Шавров, О.И.Шевалеевский. Тезисы докладов XIX Всесоюзного совещания по физике низких температур, Минск, стр. 643, 1976 г.
- [11] L.E.Wenger, P.H.Keesom. *Phys. Rev. B.*, **13**, 4053, 1976.
- [12] M.E.Fisher. *Reports on Progr. in Physics*, **XXX**, p.11, 615, 1967.
- [13] К.П.Белов, В.И.Соколов. *УФН*, **121**, 285, 1977.
-