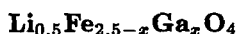


НОВАЯ ЛИНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ НА $x - T$ -ДИАГРАММЕ РАЗБАВЛЕННОЙ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОЙ СИСТЕМЫ С КОРОТКОДЕЙСТВИЕМ



Н.Н.Ефимова

Харьковский государственный университет

310077 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 19 января 1998 г.

На основании результатов исследования температурных зависимостей намагниченности насыщения $\sigma_S(T)$ и магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$ установлено, что в возвратной области $x - T$ -диаграммы ($0.9 \leq x < 1.5$) разбавленных ферритных шпинелей $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ между линией точек Кюри $T_C(x)$ и температур замерзания $T_f(x)$ существует еще одна линия фазовых переходов первого рода в неколлинеарную ферримагнитную фазу - $T_1(x)$; $T_C(x) \leq T_1(x) \leq T_f(x)$.

PACS: 75.50.Lk

По современным представлениям фазовая $x - T$ -диаграмма гейзенберговских систем с конкурирующим обменом содержит два типа неупорядоченных состояний, а именно, спинового стекла (СС) и предшествующего ему по концентрации смешанного состояния (ФСС), где ниже температуры замерзания T_f сосуществуют два типа дальнего порядка - продольный ферро-, ферри- или антиферромагнитный (ФМ, АФМ) и поперечный спин-стекольный [1-3]. Как было показано Габэ и Тулузом (Г-Т) [4], в этом случае при понижении температуры магнитные состояния сменяются в последовательности: ПМ \rightarrow ФМ $\rightarrow M_1 \rightarrow M_2$, где ПМ - парамагнитная фаза. Превращение ФМ $\rightarrow M_1$ связано с замерзанием поперечных компонент спинов S_{xy} , переход $M_1 \rightarrow M_2$ проявляется в виде спонтанного нарушения репличной симметрии. Экспериментально при $H \neq 0$ это регистрируется как линия $T_f(H)$ Альмейда-Таулесса (А-Т) [1, 2]. Формирование неколлинеарного состояния M_1 (замерзание S_{xy}) также наблюдалось с помощью различных экспериментальных методик, но линия перехода ФМ $\rightarrow M_1$ $T_f(H)$ Г-Т была обнаружена лишь для немногих объектов [1,2]. Таким образом, для гейзенберговских систем с дальнодействием "экспериментальный" переход ФМ \rightarrow ФСС соответствует теоретическому $M_1 \rightarrow M_2$.

В гейзенберговских системах с короткодействием переход ФМ \rightarrow ФСС до сих пор не имеет своего теоретического обоснования и широкий круг вопросов, относящихся к природе ФСС состояний и механизмам их формирования, является предметом дискуссий [1,2,5-9]. К примеру, в [5] для разбавленных ферримагнитных шпинелей предложен обменный механизм, обеспечивающий установление дальнего поперечного СС порядка. В соответствии с [5], по концентрации ($T = 0$ К) или температуре ($T > T_f$) ФСС должно предшествовать неоднородное ФМ состояние - коллинеарная в макроскопическом смысле структура с локальными областями неколлинеарности (ОЛН), содержащими фрустрированные связи. Между ОЛН возникает эффективное дальнодействующее взаимодействие типа дипольного, что и способствует установлению дальнодействующих корреляций между S_{xy} . Позже в [8] такой же механизм

взаимодействия S_{xy} был получен при рассмотрении нескольких моделей гейзенберговских систем. В [6] численным методом была получена схема превращений по температуре, формально подобная Г-Т: ПМ→ФМ→Н→ФСС. Однако переход в неколлинеарную ФМ фазу Н является фазовым переходом второго рода (ФП-2) по параметру неколлинеарности, а формирование ФСС состояния при $T \rightarrow 0$ К осуществляется посредством множества локальных ФП первого рода (ФП-1), обусловленных "таянием" фрустрированных спинов.

Вместе с тем, результаты машинного моделирования с использованием метода Монте-Карло устойчиво дают отрицательные результаты относительно возможности существования в области $0 \text{ К} < T < T_C$ как термодинамического (типа ФМ→Н), так и спин-стекольного переходов [1,2,7]. Однако последнее противоречит имеющимся экспериментальным данным. В эксперименте обе линии T_f , соответствующие переходам ПМ→СС и ФМ→ФСС, отчетливо регистрируются по тем же феноменологическим признакам, что и в классических СС [1,2,10]. При этом в поле переход происходит вдоль линии $T_f(H)$ А-Т. Причиной такого несоответствия может быть наличие в реальных системах анизотропии, за счет чего и реализуется переход ПМ→СС изинговского типа при $T_f > 0$ К [11].

Целью настоящей работы являлось изучение механизмов формирования ФСС состояний в разбавленных слабоанизотропных двухподрешеточных шпинелях $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$. Линии точек Кюри - $T_C(x)$ и $T_f(x)$ для переходов ФМ→ФСС ($0.9 \leq x < 1.5$) и ПМ→СС ($x > 1.5$) были определены ранее [10], поэтому основное внимание уделено рассмотрению последовательности и характера магнитных превращений в области $T_f < T < T_C$. Большой интерес, в том числе, представлен вопрос о наличии здесь термодинамического ФП. В связи с этим в программу исследований были включены такие свойства, как температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_S(T)$ и магнитного вклада в теплоемкость $C_m(T)$. Для определения этих величин использованы те же методы и экспериментальные установки, что и в работах [9,10,12]. Методы получения и аттестации поликристаллических образцов также аналогичны применявшимся ранее [9].

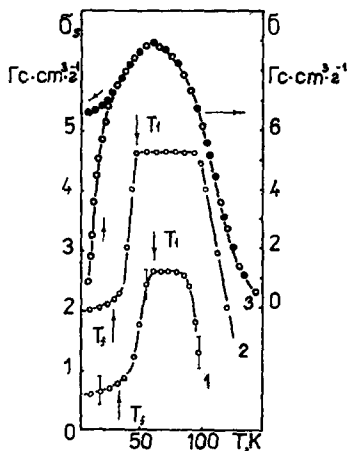


Рис.1. Температурные зависимости спонтанной намагниченности $\sigma_S(T)$ для образцов с $x = 1.45$ (1) и $x = 1.40$ (2); (3) - температурные зависимости намагниченностей $\sigma_{ZFC}(T)$ - \circ и $\sigma_{FC}(T)$ - \bullet для образца с $x = 1.45$ в поле $H = 100$ Э. ZFC - предварительное охлаждение образца от 300 до 4.2 К при $H = 0$, FC - при $H = 100$ Э

На рис.1 приведены зависимости $\sigma_S(T)$ для образцов с $x = 1.45$ (1) и 1.40 (2), которые были определены методом кинк-точки [13] с использованием зависимостей

$\sigma_{FC}(T)$ в малых полях – $H < 500$ Э. Для иллюстрации на рис.1 показана подобная кривая (3) для $x = 1.45$ в поле $H = 100$ Э. Видно, что для обеих концентраций Ga^{3+} при понижении температуры ниже некоторой $T_1(x) > T_f(x)$ наблюдается резкое уменьшение величины σ_S и значение T_1 явно увеличивается с ростом x . При $T \rightarrow 0$ К эффект уменьшения намагниченности, начиная с температур гораздо выше T_f , наблюдается как в отсутствие поля ($x = 1.35$, нейтронографические исследования), так и в сильных полях ($x \geq 1.2$), разрушающих ФСС состояние и превышающих поле технического насыщения [10,14]. Такое поведение $\sigma_S(T)$ или $\sigma_H(T)$ может быть вызвано только формированием неколлинеарной ФМ структуры – либо макроскопической (H), либо в виде ОЛН. Особенности хода зависимостей $\sigma_S(T)$, рис.1, позволяют предположить, что реализуются оба эти процесса: плато при $T_1 < T < T_C$ обусловлено ОЛН, а резкое уменьшение $\sigma_S(T)$ при $T_f < T < T_1$ может отражать наличие ФП-1.

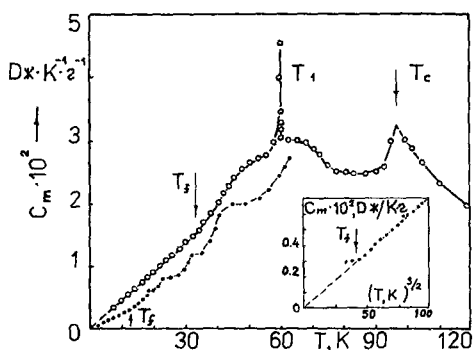


Рис.2. Температурные зависимости магнитной части теплоемкости $C_m(T)$ при $H = 0$ для образцов с $x = 1.45$ (○) и $x = 1.2$ (●). На вставке: зависимость $C_m(T^{3/2})$ для образца с $x = 1.2$

Для выяснения вопроса о существовании ФП-1 при $T_f < T < T_C$ были проведены исследования теплоемкости – зависимостей $C_m(T)$ при $H = 0$. Для образцов с $x = 1.45$ и 1.2 полученные результаты представлены на рис.2. При низких температурах наблюдается типичное СС поведение: при $T < T_f$ $C_m \sim T$. Для $x = 1.45$ при $T \sim 100$ К хорошо выражена аномалия, характерная для ФП-2 в T_C . Для $x = 1.2$ интервал температур ограничен 60 К, так как значение T_1 в соответствии с предыдущим должно быть ниже 60 К, а $T_C = 325$ К. В промежуточной области $T_f < T < T_C$ ход зависимостей $C_m(T)$ очень нерегулярен, особенно для $x = 1.2$. Такая нерегулярность (наличие нескольких размытых максимумов) находит свое объяснение в рамках модели [5], предполагающей существование ОЛН при $T_f < T < T_C$. Подробно это обсуждалось в [15,16].

Наиболее интересным результатом является аномалия, наблюдающаяся для $x = 1.45$ при $T \approx 60$ К. Ее вид – очень резкий всплеск в интервале менее 1 К – типичен для ФП-1 [17]. Это достаточно хорошо коррелирует с поведением $\sigma_S(T)$ – рис.1, если считать T_1 (см. выше) температурой ФП-1. Заслуживает внимания еще один факт. Температура, при которой наблюдается ФП-1 (рис.2), в пределах экспериментальной точности совпадает с температурой, соответствующей максимуму на кривых низкополевой намагниченности $\sigma_H(T)$ – рис.1. Ниже температуры максимума не только σ_{ZFC} , но и σ_{FC} резко уменьшается и лишь при $T \leq T_f(H)$ наблюдается типичная СС необратимость ($\sigma_{ZFC}(T) \neq \sigma_{FC}(T)$) и $\sigma_{FC}(T)$ сравнительно слабо понижается при $T \rightarrow 0$ К.

На основании результатов рис.1 и 2 можно заключить, что для образцов с $x = 1.45$ и 1.40 в области температур $T_f < T < T_C$ существует термодинамический ФП-1 типа порядок – порядок при температуре $T_1(x)$. Таким образом, при понижении температуры в этой концентрационной области $x - T$ -диаграммы происходят следующие превращения по температуре: ПМ \rightarrow коллинеарный ФМ ($T \leq T_C$) \rightarrow неоднородный ФМ (присутствие ОЛН) \rightarrow неколлинеарный ФМ (фаза Н) \rightarrow ФСС. При $T = T_C(x)$ и $T = T_1(x)$ имеют место термодинамические переходы ФП-2 и ФП-1, соответственно, а при $T = T_f(x)$ – спин-стекольный. Судя по данным рис.1, величина эффекта в T_1 (скачка σ_S) ослабевает при $x > 1.4$. Одновременно это наблюдается и при $x < 1.4$. В частности, для образца с $x = 1.3$ вопрос о наличии ФП-1 в области $T_f < T < T_C$, вероятно, можно решить лишь при исследовании $C_m(T)$, так как кинк-методом слабые скачкообразные изменения σ_S обнаружить практически невозможно.

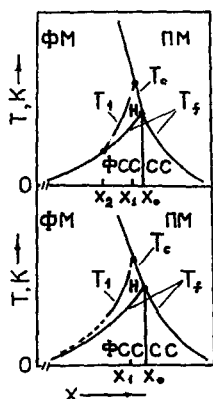


Рис.3. Схематический вид $x - T$ -диаграмм Li-Ga шпинелей с учетом линии фазовых переходов первого рода $T_1(x)$ между макроскопически коллинеарным (ФМ) и неколлинеарным (Н) ферромагнитными состояниями

Результаты, полученные для $x = 1.45$ и 1.40 , свидетельствуют о том, что на фазовой диаграмме Li-Ga шпинелей, помимо линий $T_C(x)$ и $T_f(x)$ [9], должна присутствовать еще одна линия фазовых переходов первого рода – $T_1(x)$. Схематически вид такой фазовой диаграммы показан на рис.3. Очевидно, что линия $T_1(x)$ пересекается с $T_C(x)$ в концентрационном интервале $1.45 < x < x_0$, так как при $x > x_0 = 1.5$ дальний ФМ порядок отсутствует при всех $T \geq 4.2$ К [10]. Это означает, что, кроме мультикритической точки $x = x_0$, фазовая диаграмма содержит еще трикритическую точку $x_1 < x_0$, где сосуществуют фазы ПМ, ФМ и неколлинеарная фаза Н. При более низких концентрациях $Ga^{3+} 0.9 \leq x \leq 1.3$ существуют две возможности. Во-первых, линия ФП-1 $T_1(x)$ может пересекать линию $T_f(x)$ в следующей трикритической точке x_2 , где сосуществуют фазы ФСС, ФМ и Н – рис.3а. Другой возможный вариант – это асимптотическое приближение линии $T_1(x)$ к $T_f(x)$ при уменьшении x и одновременно их асимптотическое стремление к $T = 0$ К, что предсказано для $T_f(x)$ [1,2]. В этой ситуации во всей концентрационной области ФСС состояний реализуется схема магнитных превращений по температуре, описанная выше, а фазовая диаграмма соответствует рис.3б. Учитывая предварительные данные, нельзя исключить того, что для интервала концентраций $x = 0.9 \div 1.2$ действительно может существовать ФП-1 либо вблизи T_f , либо непосредственно при $T = T_f$, как было обнаружено для высокоанизотропной Li-Ga шпинели с $x = 0.9$ и добавками Co^{2+} ($\sim 1.7\%$, мол.) [9]. Дело в том, что для образцов с $x = 0.9 \div 1.2$ в узком температурном

интервале $T \geq T_f$ наблюдается изменение поведения $C_m(T)$: зависимость $C_m \sim T$ сменяется законом спиновых волн $C_m \sim T^{2/3}$ – вставка на рис.2 ($x = 1.2$). При $0.9 \leq x < 1.2$ протяженность по температуре спин-волнового участка шире, чем для $x = 1.2$ [15].

Обе фазовые диаграммы рис.3 можно, в принципе, объяснить с привлечением обменного механизма [5,8]. Однако вполне возможно, что вид $x - T$ -диаграммы определяется не только обменом, но и анизотропией. Во-первых, как уже отмечалось, в гейзенберговских системах с короткодействием обменный механизм формирования состояний СС типа может реализоваться лишь в присутствии анизотропии [1,2,11]. Во-вторых, анизотропия может играть существенную роль в формировании неколлинеарных ФМ структур (для ферримагнетиков см., например, [18,19]), определяя их конкретный тип, области существования по температуре и полю H и, наконец, характер ФП в T_1 , что в сумме и определяет линию $T_1(x)$.

В заключение нужно отметить, что результаты, полученные в данной работе для частного случая (Li-Ga шпинелей), по-видимому, отражают некоторые общие тенденции, свойственные гейзенберговским системам с короткодействием. В этой связи принципиально важное значение имеют исследования, направленные на уточнение вида фазовых $x - T$ -диаграмм, в том числе СС систем, отличающихся анизотропией. Для Li-Ga шпинелей такие исследования в настоящее время проводятся.

За помощь и содействие в проведении экспериментальных исследований приношу большую благодарность Н.В.Ткаченко, В.А.Первакову и А.Г.Андерсу.

-
1. K.Binder and A.P.Yuang, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
 2. И.Я.Коренблит, Е.Ф.Шендер, УФН **157**, 267 (1989).
 3. D.Chowdhury, T.M.Harders, A.Mookerjee at al., Sol. State Commun. **57**, 603 (1986).
 4. M.Gabay and G.Toulouse, Phys. Rev. Lett. **47**, 201 (1981).
 5. J.Villain, Z. Phys. **B33**, 31 (1979).
 6. W.M.Saslow and G.N.Parker, Phys. Rev. Lett. **56**, 1074 (1986).
 7. J.R.Thomson, Hong Guo, D.H.Ryan at al., Phys. Rev. **B45**, 3129 (1992).
 8. G.N.Parker and W.M.Saslow, Phys. Rev. **B38**, 11718 (1988); **B38**, 11733 (1988).
 9. Н.Н.Ефимова, Ю.А.Попков, С.Р.Куфтерина, Письма в ЖЭТФ **64**, 412 (1996)
 10. 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).
 11. B.W.Morris, S.G.Colborne, M.A.Moore at al., J. Phys. **C19**, 1157 (1986).
 12. Н.Н.Ефимова, В.А.Перваков, В.И.Овчаренко и др., ФТТ **35**, 2838 (1993).
 13. W.Abdul-Razag, J.S.Kouvel, and A.Clans, Phys. Rev. **B30**, 6480 (1984).
 14. Н.Н.Ефимова, Ю.А.Попков, Г.А.Такзей, ФТТ **36**, 490 (1994).
 15. Н.Н.Ефимова, ЖЭТФ **112**, №2, (1998).
 16. Н.Н.Ефимова, Ю.А.Попков, С.Р.Куфтерина и др., ФНТ **20**, 546 (1994).
 17. W.V.Johnson, H.Wiedersich, and G.W.Lind Rerg, J. Chem. Phys. **51**, 3739 (1969).
 18. De.M.F.Bertant, Compt. Rend. **250**, 85 (1960); **252**, 76 (1961); **252**, 252 (1961).
 19. B.Boucher, R.Buhl, and M.Perrin, Phys. Chem. Sol. **31**, 2251 (1970).