

自旋玻璃的重入行为及 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石系统的磁相图

周文生 卞岩

北京大学物理系, 北京, 100871

1989年11月27日收到

本文研究了 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石系统的磁性, 测量了不同成份样品的低频弱场交流磁化率与低场直流磁化强度的温度关系. 根据实验结果, 给出了该系统可能的磁相图, 发现在该系统中相当宽的成份范围内, 都存在自旋玻璃的重入现象. 同时发现, 自旋玻璃的重入温度随磁性离子浓度增加而增加. 这些行为是磁性离子浓度含量较高和多种磁性离子共存系统的共同特性. 还讨论了自旋玻璃重入行为的机制. 认为该尖晶石系统中的重入自旋玻璃态, 是由亚铁磁长程序解体而形成的大量亚铁磁微畴或自旋团与自旋玻璃共存的状态.

PACC: 7550L; 7530K; 7540; 7510N

一、引言

自旋玻璃态是自旋系统中符号不同的交换作用之间相互抑制的结果^[1]. 由于这种抑制, 单个自旋并不都处于它本身最有利的方向, 但整个系统的能量却达到极小值. 这个能量极小值所对应的该系统的自旋位形与各种交换作用的种类、相对强弱及分布有关. 它们的相互抑制可能出现自旋玻璃态或自旋团玻璃态 (spin cluster glass). 因此, 自旋玻璃态与系统中的磁性离子浓度有关. 对于绝缘体化合物, 还与磁性离子的占位有密切的关系, 具有强烈的几何效应^[2].

为研究交换作用之间的抗衡与抑制, 选择 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石化合物进行实验. 在这个系统中, 含有 Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 三种磁性离子, 它的离子占位式为 $[\text{Zn}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_x]_A[\text{Co}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{1-y}\text{Cr}^{3+}_{1-y}]_B\text{O}_4$, 其中 A 表示四面体位置, B 表示八面体位置. 与合金自旋玻璃中存在的长程 RKKY 交换作用不同, 这些磁性离子之间存在着短程超交换作用. 占据 A 位和 B 位的磁性离子受到近邻交换作用 J_{AB} 及次近邻交换作用 J_{AA} , J_{BB} . 由于 A 位中存在非磁性离子 Zn^{2+} 和 B 位中存在具有倾斜自旋取向的 Cr^{3+} , 导致 J_{AB} 与 J_{AA} , J_{BB} 的数量级相当, 由于它们的对抗及互相抑制, 在一定温度下将出现自旋玻璃态或自旋团玻璃态. 本文用实验方法研究了磁性离子浓度不同时, 各种交换作用的相互抑制将导致不同的磁有序. 结果表明, 磁性离子浓度在相当大的范围内, 系统出现自旋玻璃的重入现象. 这就是说, 在高温, 系统呈顺磁性, 随着温度降低, 系统进入长程磁有序. 当温度进一步降低时, 系统进入自旋玻璃态. 即在整個温度范围内发生两次磁转变.

1975年 Sherrington 和 Kirkpatrick^[3] 用平均场方法计算了 Ising 自旋系统的磁相图, 预言了顺磁-铁磁-自旋玻璃双转变. 此后, 许多实验工作者和理论工作者对于这一现象进行了广泛的研究, 引起了人们很大的兴趣. 研究表明, 在晶态及非晶态合金、绝缘体化合物中均可能存在双转变, 即自旋玻璃的重入现象. 这是自旋间具有对抗交换作用的系统中的一个普遍现象. 围绕着自旋玻璃的重入行为, 近年来发展了两类理论模型: 无限范围模型 (Gabay 和 Toulouse^[4]) 和局域模型. 前者研究了具有混乱相互作用的自旋系统, 提出了包含两个混合相的磁相图. 认为在混合相中自旋的横向分量无序冻结, 自旋玻璃与长程磁有序处处共存. Aeppl 和 Chen^[5] 及 Saslow 和 Parken^[6] 等人提出了包含混乱场效应的局域模型. 他们认为, 当磁性离子浓度达到与温度有关的阈值时, 由于符号不同的短程作用的相互抑制, 自旋与自旋团可能从磁有序系统中“退耦”出来. 反之, 当温度稍升高时, 受抑制自旋处的混乱场先减弱, 以致该自旋被“熔化”, 从而使其他自旋变得共线性更好.

本文给出的实验结果证明, 对于多种磁性离子共存的系统, 较易观察到自旋玻璃的重入现象. 由于尖晶石系统具有短程交换作用, 看来该实验结果更符合局域模型.

二、实验安排

$\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 氧化物尖晶石样品的制备采用陶瓷工艺^[7], 共制备 50 余个不同成份的样品 ($0 \leq x < 1.0, 0 \leq y < 1.0$). 用 X 射线衍射仪分析粉末状样品, 证明全部样品均为单相尖晶石结构.

低频弱场交流磁化率与温度的关系的测量装置采用互感电桥原理制成^[7], 温度范围为 1.5—300 K. 磁化率的分辨率为 $10^{-10} \text{ Am}^2 (10^{-7} \text{ emu})$. 交流磁场的幅度为 $3 \times 10^{-4} \text{ T}$, 频率为 300 Hz. 磁化率采用纯度为 99.99% 的顺磁盐 Gd_2O_3 校准. 温度测量采用 C 电阻温度计 ($T < 40 \text{ K}$) 及 Pt 电阻温度计 ($T > 40 \text{ K}$).

直流磁化强度与温度的关系的测量采用振动样品磁强计 (LDJ 9500 型), 其温度范围为 77—1000 K.

三、实验结果与讨论

图 1—图 3 示出 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 氧化物尖晶石部分样品的低频弱场交流磁化率 χ_{ac} 与温度 T 的关系曲线. 从图中可以看到, $\chi_{ac}-T$ 关系有 3 种类型.

1. $\chi_{ac}-T$ 曲线在低温区有一个峰, 它对应的温度为 T_N . 作它们的 $\chi_{ac}^{-1}-T$ 曲线 (图 4), 在 $T > T_N$ 部分为直线, 遵从居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}.$$

该直线与 T 轴交点 θ 为负值, θ 为顺磁居里点温度, 表明这些样品在 $T < T_N$ 时为反铁

1) 卞岩, 硕士论文, (1989).

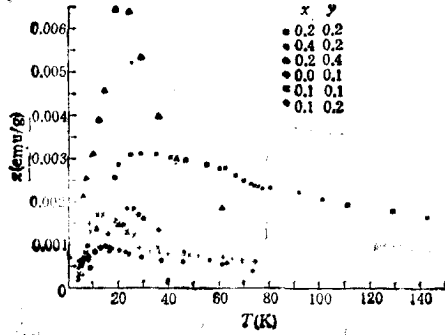


图1 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石部分样品的交流磁化率 χ 与温度 T 的关系

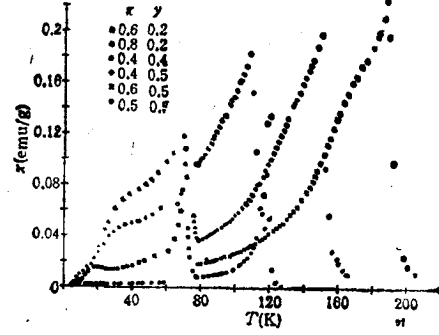


图2 图题同图1

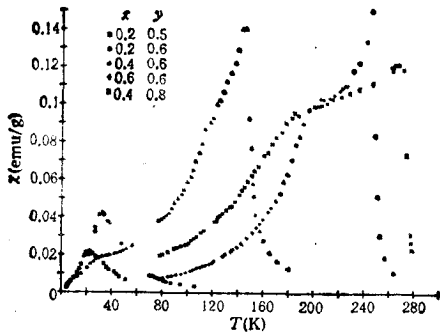


图3 图题同图1

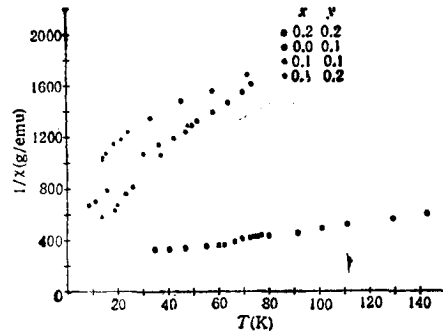


图4 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石部分反铁磁样品的交流磁化率倒数 χ^{-1} 与温度 T 的关系

磁性, T_N 为反铁磁转变的奈耳点.

2. $\chi_{ac}-T$ 曲线在低温区 T_f 处有一个峰, 图5中在 $T > T_f$ 部分为一曲线. 这表明当 $T \sim (2-3)T_f$ 时就开始形成自旋团, 并随温度下降不断增多和长大. 该曲线自然内推到 0 K 附近. 这一类样品当 $T < T_f$ 时为自旋玻璃态, T_f 为自旋玻璃的冻结温度.

3. $\chi_{ac}-T$ 曲线在温度 T_c 上有一个峰, 高于 T_c 时曲线下降很陡. 在 $T < T_c$ 范围, 曲线上还出现一个拐折. 图6中在 $T > T_c$ 部分为一直线, 遵从居里-外斯定律. 该直线与 T 轴交点 $\theta > 0$, 且 θ 略高于 T_c , 说明 T_c 为顺磁-亚铁磁转变温度——居里温度. $\chi_{ac}-T$ 曲线中的低温区的拐折对应于亚铁磁-自旋玻璃转变, 即发生自旋玻璃的重入. 拐折所对应的温度 T_{RSG} 为重入自旋玻璃的冻结温度.

为进一步证实上述分析, 又测量了上述样品的直流低场磁化强度 σ 与温度 T 的关系. 由于所用的直流磁场为 $2 \times 10^{-3} \text{T}$, 因此该曲线可看成是直流低场磁化率与温度的关系曲线. 部分实验结果如图7所示. 从图7可以看到, $\sigma-T$ 曲线上也有峰, 该峰所对应的温度与 $\chi_{ac}-T$ 曲线上峰的位置是一致的. $\sigma-T$ 曲线的一个重要特点是: 在低于峰值对应的温度范围, $\sigma-T$ 曲线出现明显的不可逆, 即零场冷却 (ZFC) 和磁场冷却 (FC) 下的测量曲线不重合. 这是有自旋玻璃态的一个重要特征.

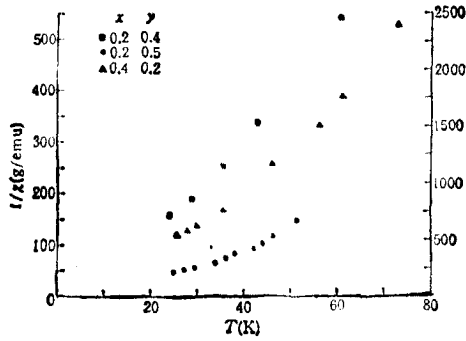


图 5 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石部分自旋玻璃样品的交流磁化率倒数 χ^{-1} 与温度 T 的关系

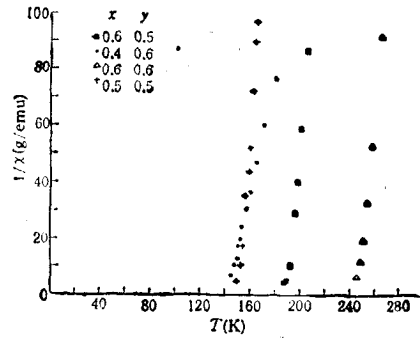


图 6 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石部分双转变样品的交流磁化率倒数 χ^{-1} 与温度 T 的关系

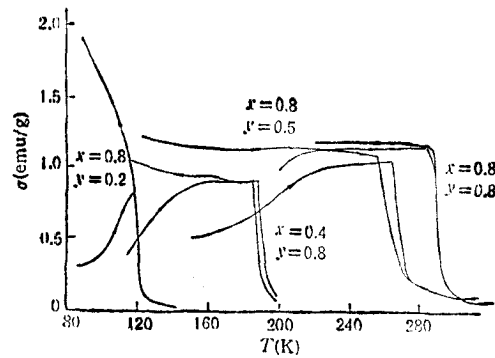


图 7 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石部分样品的低场直流磁化强度 σ 与温度 T 的关系

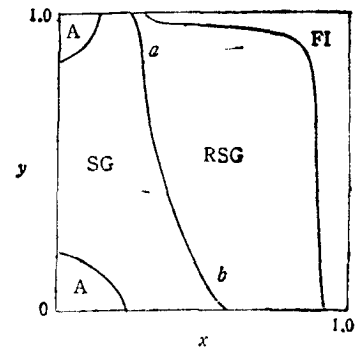


图 8 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石系统的磁相图

根据以上实验结果, $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石系统可能的磁相图如图 8 所示。

在 $0 \leq x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.2$ 的成份范围内, 样品为反铁磁性。这时, 磁性离子 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的浓度均很低, 大部分 A 位和 B 位分别为 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 所占据。 Zn^{2+} 为非磁性离子, 而 Cr^{3+} 虽然是磁性离子, 但它的自旋在氧化物尖晶石中呈非共线排列^[8]。 ZnCr_2O_4 为非共线反铁磁性。因此在 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 含量少的情况下, 系统的磁性主要由 Cr^{3+} 贡献, 呈反铁磁性, 由 $\chi_{ac}^{-1}-T$ 曲线的行为可以证明。

当 Fe^{3+} , Co^{2+} 的含量逐步增加时 ($x \leq 0.4$, $y \leq 0.8$), 系统过渡到自旋玻璃态, 系统中的 $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 相互作用增强。由于 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 离子仍有相当浓度, 因此, A-B 间的交换作用 ($\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{Co}^{2+}$) 还不能占主导地位。这时, J_{AB} , J_{AA} , J_{BB} 的强度可以比拟。由于它们相互抑制, 使系统呈现自旋混乱取向的状态——自旋玻璃态。由于在样品的不同区域磁性离子浓度的涨落, 在磁性离子浓度高的区域将会出现自旋团(即自旋有序排列的集合), 随着磁性离子浓度的增加, 系统中自旋团的尺寸及数目也随之增长。但是, 自旋团之间仍是无序的, 即在整个系统中自旋之间只有短程有序, 没有长程序。这样的系统也称为自旋团玻璃态。 $\chi_{ac}^{-1}-T$ 曲线上出现单峰, $\chi_{ac}-T$ 曲线上出现不可逆。

当 $x = 0$, $y = 1$ 时, 成份为 ZnFe_2O_4 。由于 B 位上的 Fe^{3+} 离子自旋之间反平行

交换作用使该样品呈反铁磁性。当 Fe^{3+} 被 Cr^{3+} 少量取代, 并加入 Co^{2+} 以取代部分 Zn^{2+} 时, 由于如上同样的理由, 样品过渡至自旋玻璃态。

当 x, y 再增加, 达到渗流限 (percolation limit) 后, 系统中 $A-B$ 间交换作用可占优势, 于是开始产生亚铁磁长程序并在低温发生自旋玻璃重入现象, 即系统具有双转变。对于不同自旋系统, 渗流限不同。 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石样品的渗流限由相图 (图 8) 中 ab 线表示。它是产生长程磁有序所需的磁性离子的最低浓度。

在 x, y 超过渗流限的范围内, 当温度由高温下降时, 系统由顺磁态进入“亚铁磁态”, 这对应于 $x_{ac}-T$ 曲线上的高温峰。此时, 多数自旋构成亚铁磁长程序。另外, 在磁性离子浓度较低的区域, 还存在游离于长程磁有序之外的自旋或自旋团。由于它们周围的磁性离子浓度低, 这些特殊位置的自旋或自旋团具有简并的基态。因此, 这时的“亚铁磁态”是亚铁磁长程有序与顺磁或超顺磁态两相共存的状态。当温度继续下降时, 交换作用增强。在相互抑制的交换作用下, 顺磁态的自旋或自旋团首先冻结, 同时, 通过它们与长程磁有序中相邻自旋的交换作用, 使亚铁磁长程序解体, 分裂为亚铁磁微畴或自旋团, 并混乱冻结, 这就是重入自旋玻璃态。由于这个过程发生在系统的不同区域, 因此, 亚铁磁有序解体及微磁畴冻结的温度有一个分布。这时系统的磁化率和磁化强度的下降是连续的, $x_{ac}-T$ 曲线上转折处对应的温度 T_{RSG} 是这个转变发生的最可几温度。由此可见, 在自旋玻璃态发生重入时, 仍存在亚铁磁微畴或较大的自旋团。低温时磁化曲线的初始部分还相当陡及存在剩磁的实验事实也可说明这一点。因此, 可以认为, 重入自旋玻璃态是自旋玻璃与亚铁磁畴共存的状态。系统在一定温度下发生自旋玻璃重入或双转变的条件之一是磁性离子浓度要大于该系统的渗流限, 低于该浓度只能发生自旋玻璃转变。条件之二是系统中有足够多的游离于长程磁有序之外的自旋, 以便在低温时通过它们的冻结来瓦解长程磁有序。

当磁性离子的浓度再增加, 如 $x \rightarrow 1$ 或 $x \geq 0.3, y \rightarrow 1$ 时, 系统中绝大多数磁性离子互为近邻, 至使 $A-B$ 交换作用占主导地位, 因而绝大多数自旋参加长程亚铁磁有序, 游离的自旋很少。在这种情况下, 低温时不会发生重入自旋玻璃现象, 只有顺磁—亚铁磁一种磁转变。

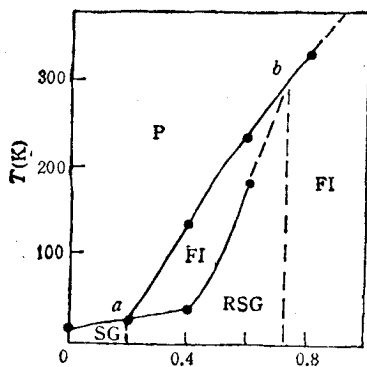


图 9 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石样品 ($y = 0.6$) 的磁转变温度与 Co^{2+} 浓度的关系

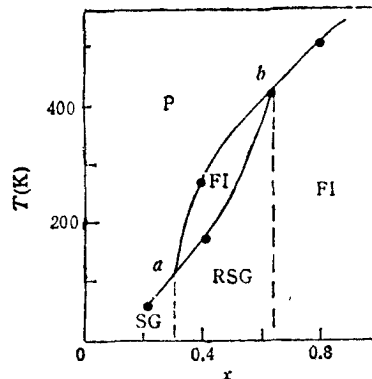


图 10 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石样品 ($y = 0.8$) 的磁转变温度与 Co^{2+} 浓度的关系

图 9—图 11 示出 $y = 0.6, 0.8$ 和 $x = 0.4$ 系列样品的磁转变温度与成份的关系图。从图中可以看到它们是类似的。小于 a 点所对应的磁性离子浓度时, 只有顺磁—自旋玻璃转变, x_a 或 y_a 分别为这些样品的渗流限。超过渗流限则发生双转变。随 x 或 y 增加, 顺磁—亚铁磁及亚铁磁—自旋玻璃两个转变的温度均随之增加。特别是重入自旋玻璃的温度随 x 或 y 增加而增加, 这一行为与仅包含单一磁性离子的系统不同(如 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}^{[9]}$), 后者的重入自旋玻璃温度随磁性离子浓度增加而下降。图 9—图 11 所给出的结果是多种磁性离子共存系统的共同特点, 在 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Cr}_y\text{Al}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石系统中, 也发现类似的相图^[10]。这是由于在双转变范围内, 游离于长程磁有序之外的自旋团的尺寸及数量随 x, y 增大而增大的缘故。当磁性离子浓度增加至 x_b 或 y_b 时, 绝大多数自旋均进入长程磁有序。在低温, 只可能有少量游离自旋冻结。由于它们的数量少, 不足以使长程磁有序解体, 因此, 这时亚铁磁态与少量混乱冻结自旋共存。估计这混合态所对应的浓度范围很窄, 超过这个范围, 即为完全的亚铁磁态。

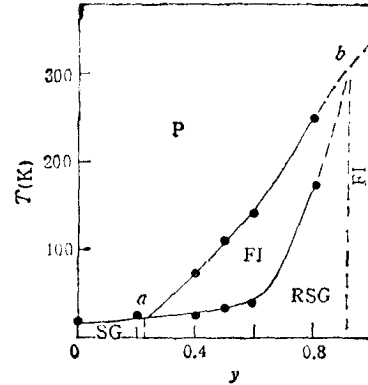


图 11 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 尖晶石样品 ($x = 0.4$) 的磁转变温度与 Fe^{3+} 浓度的关系

四、结 论

根据上述实验事实及分析可以得出如下结论:

1. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ 氧化物尖晶石在不同的成份范围内呈现不同的磁有序。当 $x = 0, y = 0$ 与 $x = 0, y = 1$ 及其附近成份上, 化合物为反铁磁性。当 $x = 1, y = 0$ 与 $x = 1, y = 1$ 及其附近成份上, 化合物为亚铁磁性。在反铁磁性及亚铁磁性之间广阔的成份范围内为自旋玻璃态及重入自旋玻璃态。磁有序结构与成份的关系如图 8 所示。
2. 在本文所研究的系统中, 在相当大的成份范围内出现自旋玻璃的重入现象。产生重入自旋玻璃态的主要条件是要求系统中的磁性离子浓度大于渗流限, 这时系统中才可能产生长程磁有序。由于本文所研究的化合物中含有 3 种磁性离子, 因此渗流限所对应的 x, y 值较低。因此, 在较宽的成份范围内呈现自旋玻璃的重入现象或出现双转变是多种离子共存系统的特点。
3. 重入自旋玻璃态的冻结温度随磁性离子浓度增加而上升, 这也是多种磁性离子共存系统的特点。
4. 重入自旋玻璃态的冻结机制可用具有混乱交换作用的局域模型来解释。重入自旋玻璃态以上的“亚铁磁”态为亚铁磁长程序与顺磁态、超顺磁态(游离的自旋团)共存的状态, 这是系统中成份存在局域涨落的缘故。当温度下降时, 由于各种交换作用的相互抑制, 顺磁态自旋及超顺磁态自旋团混乱冻结。进而, 通过冻结的自旋及自旋团与相邻的亚铁磁长程序中自旋的交换作用, 使长程磁有序解体, 分解为大自旋团或称为亚铁磁微畴,

并混乱冻结。因此,也可以认为重入自旋玻璃态是自旋玻璃态与亚铁磁微畴的混合态。

本工作为中国科学院物理研究所磁学开放研究实验室基金资助的课题。

- [1] G. Toulouse, *Commun. Phys.*, **2**(1977), 115.
- [2] C. P. Poole and H. A. Farach, *Z. Phys. B*, **47**(1982), 55.
- [3] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 1792.
- [4] G. Toulouse and M. Gabay, *Phys. Rev. Lett.*, **47**(1981), 201.
- [5] G. Aeppl, S. M. Shapiro, R. J. Birgeneau and H. S. Chen, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5160.
- [6] W. M. Saslow and G. Parken, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 1074.
- [7] J. R. Owers-Bradilay, Wen-Sheng Zhou and W. P. Halperin, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**(1981), 1106.
- [8] F. K. Lotgering, *Phil. Res. Rep.*, **11**(1956), 218.
- [9] H. Maletta and W. Felsch, *Z. Phys.*, **B37**(1980), 55.
- [10] Zhou Wen-Sheng and Zhao Xiang-Rong, Proc. of International Symposium on Physics of Magnetic Materials, World Scientific, Singapore, (1987), p. 354.

REENTRANT BEHAVIOUR OF SPIN GLASS AND THE MAGNETIC PHASE DIAGRAM OF A SPINEL SYSTEM $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$

ZHOU WEN-SHENG BIAN YAN

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 27 November 1989)

ABSTRACT

A study of magnetic properties in the insulating spinel system $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y})_2\text{O}_4$ has been made based on the temperature relationships of the low-frequency, weak field ac susceptibilities and low field magnetizations measurements. According to the above experimental results, we propose a probable magnetic phase diagram of the spinel. This magnetic phase diagram shows the reentrant spin glass phenomena in quite wide concentration ranges in the spinel. Increasing the concentration of the magnetic ions, the freezing temperatures of the reentrant spin glass increase. These properties are common in the systems with a few kinds of the magnetic ions or the magnetic ions which concentration are quite high. The mechanism of reentrance of spin glasses has been discussed in the paper. The reentrant spin glass in the spinel is a mixed state of spin glass and ferrimagnetic microdomains or spin clusters, which come from the collapse of the ferrimagnetic state.

PACC: 7550L; 7530K; 7540; 7510N