

МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ НА ЯДРАХ ДИАМАГНИТНЫХ АТОМОВ ОЛОВА В СПИНОВОМ СТЕКЛЕ Fe_2TiO_5

Д.А.Храмов^{*)}, Н.С.Ованесян^{□)}, В.С.Русаков, М.А.Глазкова^{*)},
В.С.Урусов^{*)}

^{*)} Институт геохимии и аналитической химии РАН,
117975, Москва

^{□)} Институт химической физики РАН,
142432, Черноголовка, Московская обл.

Московский государственный университет,
119899, Москва

Поступила в редакцию 22 апреля 1992 г.

С использованием мессбауэровской спектроскопии (МС) ядер диамагнитных примесных атомов олова изучен переход оксида Fe_2TiO_5 в состояние спинового стекла (СС) и показано, что оно не может быть описано в рамках модели одноосного магнитного беспорядка. Предложен способ оценки температуры перехода T_g в состояние СС на основе данных МС.

Сообщение ¹ о переходе непроводящего оксида Fe_2TiO_5 при $T_g \approx 55$ К в состояние с одноосным "замороженным" вдоль короткой оси с магнитным беспорядком стимулировало появление серии работ ²⁻⁷, посвященных изучению этого соединения, названного авторами ¹ анизотропным СС.

Fe_2TiO_5 (псевдобрукит) имеет ромбическую элементарную ячейку (пр.гр. *Cmcm*; $a = 9,79$, $b = 9,93$, $c = 3,72 \text{ \AA}$), в которой согласно рентгеноструктурным данным ⁸ ионы Fe^{3+} и Ti^{4+} занимают соответственно 8*f*- и 4*c*-октаэдрические позиции, причем октаэдр FeO_6 существенно искажен. Однако МС ядер ^{57}Fe показала локализацию ионов Fe^{3+} как в 8*f*-, так и в 4*c*-позициях ⁹, что было подтверждено дифракцией нейтронов, которая в то же время не зафиксировала в псевдобруките дальнего магнитного порядка вплоть до $T = 4,2$ К (при сохранении спиновых корреляций между ближайшими ионами железа до $T \approx 650$ К ¹). Случайный характер распределения магнитных (Fe^{3+}) и немагнитных (Ti^{4+}) ионов в 8*f*- и 4*c*-позициях структуры псевдобрукита приводит к фрустрации связей, ответственных за обменные взаимодействия, и переходу его в состояние СС ^{1-6,10}. Окончательно этот факт можно считать установленным в ⁴ по необратимому поведению намагниченности при охлаждении образца в нулевом поле. В ^{4-5,7} сообщалось, что помимо продольного ($\parallel c$), в Fe_2TiO_5 при $T \approx 6$ К, видимо, реализуется также поперечное ($\perp c$) замораживание.

В настоящей работе методом МС ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe (4,2-300 К) изучены порошковые образцы псевдобрукита, в структуру которого был введен 1 мас.% ^{119}Sn . Из-за отсутствия у ионов олова собственного электронного магнитного момента, величина сверхтонкого магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{119}Sn определяется в основном прямыми и косвенными (через ионы кислорода) вкладами от ближайших магнитных соседей. Поэтому H_{hf} чувствительно в первую очередь к числу и геометрии связей с такими соседями (ионы Fe^{3+}). Из этого следует, что информация, полученная на ядрах ^{119}Sn , может существенным образом дополнить картину перехода Fe_2TiO_5 в состояние СС.

Образцы синтезированы по стандартной керамической методике (см., например, ²) и контролировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Параметры спектров ^{57}Fe аналогичны полученным в ^{1-3,6,9}, что совместно с данными РФА свидетельствует об однофазности образцов.

Значения параметров спектра ядер ^{119}Sn при комнатной температуре (изомерный сдвиг отн. $\text{SnO}_2 - \delta = 0,124(2)$ мм/с; квадрупольное расщепление -

$\Delta = 0,434(3)$ мм/с и ширина линии – $G = 0,796(4)$ мм/с) характерны для иона Sn^{4+} в октаэдрической координации при небольших искажениях кислородного полиэдра SnO_6 . Поэтому можно считать, что ионы олова (в отличие от ионов Fe^{3+}) занимают в структуре псевдобрукита только 4с-позиции.

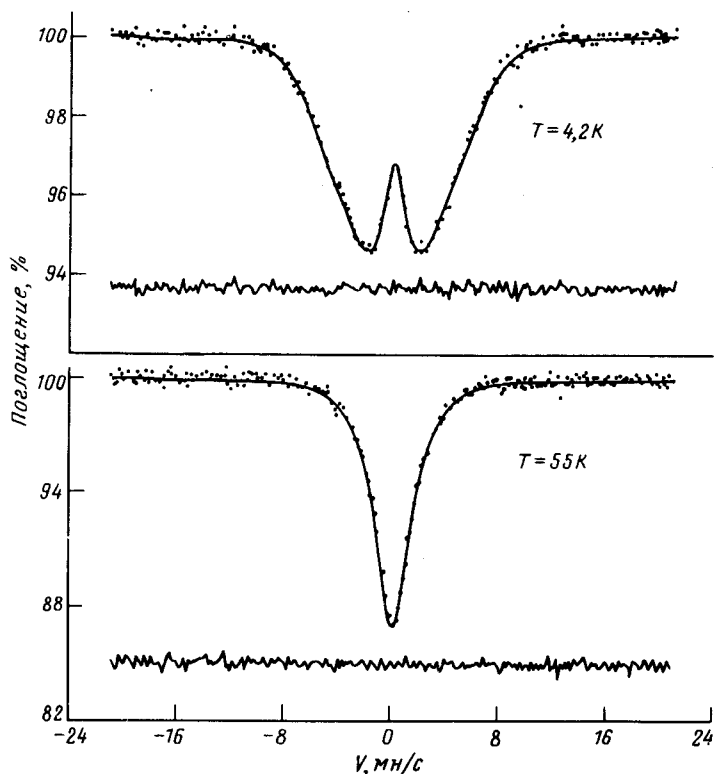


Рис.1. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn образца Fe_2TiO_5 : 1мас.% ^{119}Sn

Спектр ^{119}Sn ($T = 4,2\text{K}$, рис.1) имеет вид широкого симметричного дублета и является результатом суперпозиции неразрешенных компонент магнитной сверхтонкой структуры (СТС) с различными значениями H_{hf} . В области $T_g = 55\text{K}$ (рис.1) спектр трансформируется в визуально неразрешенный дублет и отличается от полученного при $T = 300\text{K}$ только большей шириной. Обработка проводилась с помощью программы "DISTRI", позволяющей реставрировать функцию плотности распределения параметров спектра, в данном случае $p(H_{hf})$. В основу работы программы положен метод регуляризации в той его разновидности, которая дает возможность использовать априорную информацию о функции распределения. В процессе восстановления $p(H_{hf})$ осуществлялся поиск линейных корреляций между H_{hf} , δ и $\epsilon = \Delta/2$.

На рис.2 показана поверхность $p(H_{hf}, T)$, построенная на основе зависимостей $p(H_{hf}, T_i; i = 1-10)$, каждая из которых содержала 21 точку. Характерной особенностью распределения можно считать отсутствие в низкотемпературной области вкладов в $p(H_{hf}, T_i)$ от $H_{hf} = 0$ и возрастание их при $T \Rightarrow T_g$. Температурные зависимости среднего поля $\bar{H}_{hf}(T)$ и стандартного отклонения $S[p(H_{hf})]$ (ширина распределения – W) приведены на рис.3а. В отличие от случая ядер ^{57}Fe 3 величина W , полученная на ядрах ^{119}Sn , с понижением T не уменьшается, а возрастает. Это указывает на то, что основное влияние

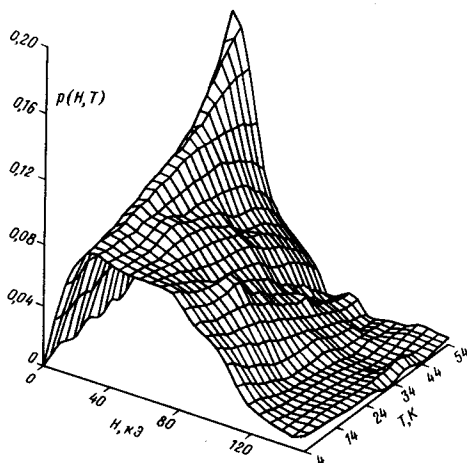


Рис.2. Поверхность $p(H_{hf}, T)$ для ядер ^{119}Sn

на $p(H_{hf}^{\text{Sn}})$ оказывают не процессы релаксации, а различные конфигурации ближайшего окружения иона Sn^{4+} в структуре псевдобрукита.

Зависимости интенсивностей пропускания $I(T)$ (рис.3б,в), полученные в результате температурного сканирования в одноканальном режиме на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe , отражают динамику "перекачки" магнитной СТС в парамагнитную в спектрах Fe_2TiO_5 , то есть фактически они охватывают всю температурную область перехода системы в состояние СС, если этот переход рассматривать с позиции характерного для МС времени измерения $\tau_m \approx 10^{-7} - 10^{-8}$ с¹⁾. Для количественных оценок величины T_g удобно ввести производные dI/dT , полученные в результате численного дифференцирования с последующей аппроксимацией полиномом 4-й степени (рис.3б,в). Тогда экстремумы dI/dT естественно соотносить с температурой перехода и соответственно для ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe $T_g = 58$ и 60 К, что несколько выше значений $T_g = 55$ ¹⁾, 48 ⁵⁾ и 49 К⁷⁾, полученных из измерений динамической магнитной восприимчивости (χ_T) ¹⁾ и намагниченности $M(T)$ ^{5,7)}. Разброс величины температуры перехода связан с ее зависимостью от времени измерения (τ_m), характерного для данного экспериментального метода, причем T_g медленно уменьшается с ростом τ_m . Воспользовавшись зависимостями $T_g = f(\tau_m)$ из⁵⁾, полученными на основе данных по M ($\tau_m \approx 10^2 - 10^4$ с); χ_T ($\tau_m \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ с) и дифракции нейтронов ($\tau_m \approx 10^{-10} - 10^{-11}$ с) и подставив в них $\tau_m = \tau_L$ для ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe имеем соответственно $T_g = 60$ и 62 К, что близко к нашим оценкам T_g по производным dI/dT .

Как уже отмечалось, в распределении $p(H_{hf}, T)$ при низких температурах отсутствуют вклады от $H_{hf} = 0$. Используя биномиальное распределение, мы рассчитали вероятности возможных магнитных конфигураций ближайшего окружения иона Sn^{4+} в 4с-позиции структуры Fe_2TiO_5 для случая $M(\text{Fe})_{\parallel c}$ и с учетом механизмов косвенного обмена при эквивалентности всех связей, ответственных за обменные взаимодействия. В этом случае вклад в $p(H_{hf})$ от нулевых полей оказался $> 8\%$. Зависимость H_{hf} от геометрии связей (см., например,¹¹⁾ не может в данном случае существенно повлиять лишь на

¹⁾Время жизни возбужденного состояния ядра ^{57}Fe $\tau_e = 10^{-7}$ с и ядра ^{119}Sn $\tau_e = 2 \cdot 10^{-8}$ с. Однако для наблюдения магнитной СТС необходимо выполнение неравенств: $\omega_L \tau_e > 1$ и $\omega_L \tau_R > 1$, где ω_L - частота ларморовской прецессии магнитного момента ядра в поле H_{hf} , а τ_R - характерное время флуктуаций H_{hf} . В области $T_g \approx 55$ К соответственно имеем: $\tau_L \approx 2,5 \cdot 10^{-8}$ с и $\omega_L \tau_e \approx 3$ для ^{119}Sn ($H_{hf} = 25$ кЭ); $\tau_L \approx 1,4 \cdot 10^{-8}$ с и $\omega_L \tau_e \approx 30$ для ^{57}Fe ($H_{hf} = 200$ кЭ).

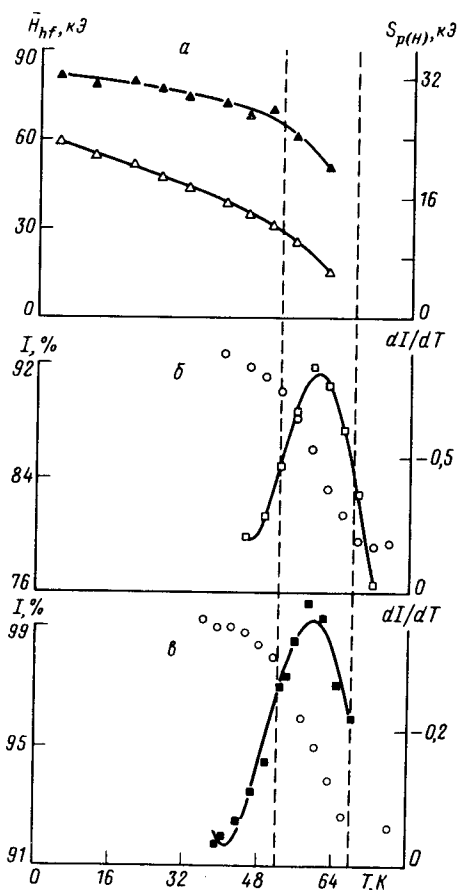


Рис.3. Температурные зависимости: *a* – среднего поля $H_{hf}(\Delta)$ и стандартного отклонения $S_{p(H)}$ (Δ), полученные из $p(H_{hf}, T)$ для ядер ^{119}Sn ; *б* и *в* – зависимости $I(T)$ и dI/dT соответственно для ядер ^{119}Sn и ^{57}Fe , штриховые линии – полуширина $dI/dT(T)$

величину оценки доли $H_{hf} = 0$.

Таким образом, переход псевдобрукита в состояние СС нельзя описать в рамках модели одноосного магнитного беспорядка. Более вероятной представляется модель, в которой каждый спин отклоняется от оси *c* на некоторый угол α , а их совокупность образует коническое распределение вокруг *c*. Можно отметить, что поперечной составляющей соответствуют 2-я и 5-я компоненты магнитной СТС и в спектрах ^{57}Fe , полученных на монокристаллических образцах ^{1,3}, на что указывалось в ¹².

1. U. Atzmony, E. Gurewitz, M. Melamud et al., Phys. Rev. Lett., **43**, 782 (1979).
2. N.H.J. Gangast, J. Katradis, A. Moukarika et al., J. Phys. C: Sol. St. Phys. **13**, L357 (1980).
3. E. Gurewitz, and U. Atzmony, Phys. Rev. B **26**, 6093 (1982).
4. Y. Yeshurun, and H. Sompolinsky, Phys. Rev. B. **31**, 3191 (1985).
5. Y. Yeshurun, J.L. Tholence, J.K. Kjems, and B. Wanklyn, J. Phys. C: Sol. St. Phys. (Lett.) **18**, L483 (1985).
6. J.M.R. Cruz, P.C. Morais et al., Phys. Lett. A **116**, 45 (1986).
7. J.K. Srivastava, J. Phys. Chem. Sol. **49**, 115 (1988).
8. R.W.G. Wyckoff, Crystal structure, Wiley, New York **3**, 297 (1964).
9. S. Muranaka, T. Shinio, J. Bemdo, and T. Techacta, J. Phys. Soc. Jap. **30**, 890 (1971).
10. A. Blandin, J. Phys. (Paris) Collog, **39**, C-6 (1978).
11. A.S. Moskvin, N.S. Ovanesyan, and V.A. Trukhtanov, Hyperfine Interactions, **5**, 13 (1977).
12. A. Ito, E. Torika, and S. Morimoto et al., J. Phys. Soc. Jap. **59**, 829 (1990).