

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

DINO FIORANI

SUJET

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DU SPINELLE $\text{ZnCr}_{2-2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ ET DE
PARTICULES DE FER DISPERSEES DANS DE L'ALUMINE : COMPARAISON AUX
PROPRIETES VERRE DE SPIN.

Soutenue le 29 Octobre 1984 devant la commission d'Examen

Président R. MAYNARD

Examineurs M. CYROT
J.L. DORMANN
J. DURAND
J.L. THOLENCE
R. TOURNIER
Invités G.P. SOARDO

A ma femme et
ma fille

REMERCIEMENTS

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur R. MAYNARD, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury, ainsi qu'à Messieurs M. CYROT, J.L. DORMANN, J. DURAND, R. TOURNIER, J.L. THOLENCE and G.P. SOARDO, qui ont bien voulu faire partie de la commission.

Je remercie Monsieur R. TOURNIER pour son accueil au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures et ses encouragements pour ce travail.

Je suis reconnaissant à J.L. THOLENCE qui m'a fait bénéficier de sa compétence et de son expérience dans le domaine des verres de spin pendant la direction de mes travaux.

Je voudrais remercier J.L. DORMANN pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour mon travail et avec qui j'ai beaucoup appris.

J'ai aussi bénéficié de discussions avec J. HAMMANN, J.L. SOUBEYROUX, A.P. MURANI, J. SOULETIE, R. RAMMAL et K. MATHO. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie enfin S. VITICOLI, E. PAPARAZZO, A. LAPICCIRELLA et P. FILACI (C.N.R.-Rome) pour leur collaboration amicale au début de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE : COMPORTEMENT VERRE DE SPIN DANS LE SYSTEME</u>	
<u>OCTAHEDRIQUE $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$: UN RESEAU ANTI-</u>	
<u>FERROMAGNETIQUE FRUSTRE</u>	
CHAPITRE I :	
1. Percolation sélective dans les réseaux "A" et "B" du spinelle	8
2. Calcul du seuil de percolation pour le sous-réseau B du spinelle	16
(Article : MonteCarlo simulation of percolative phenomena in the cationic B-sublattice of spinels, Solid State Commun. 32 (1979) 831	
CHAPITRE II :	
Préparation, caractérisation et étude des propriétés électroniques du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$	17
(Article : An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel solid solutions, Solid State Commun. 39 (1981) 581	
CHAPITRE III :	
Etude des propriétés magnétiques du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$	
a) Article : Magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ an antiferromagnetic frustrated lattice, J. Phys. C 16 (1983) 3175	20
b) Article : Spin glass behaviour in an antiferromagnetic frustrated spinel : $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, Phys. Rev.B 30 (1984) 2776	22

c) Article : Low-temperature magnetic properties of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel system, J. Phys. C 17 (1984) 4837.....	24
e) Article : Magnetic properties of the antiferro- magnetic frustrated system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, J. Magn. Magn. Mat., à paraître	26
f) Article : From the antiferromagnetic regime to the spin glass state in the frustrated spinel system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, submitted to J. Phys. C	28

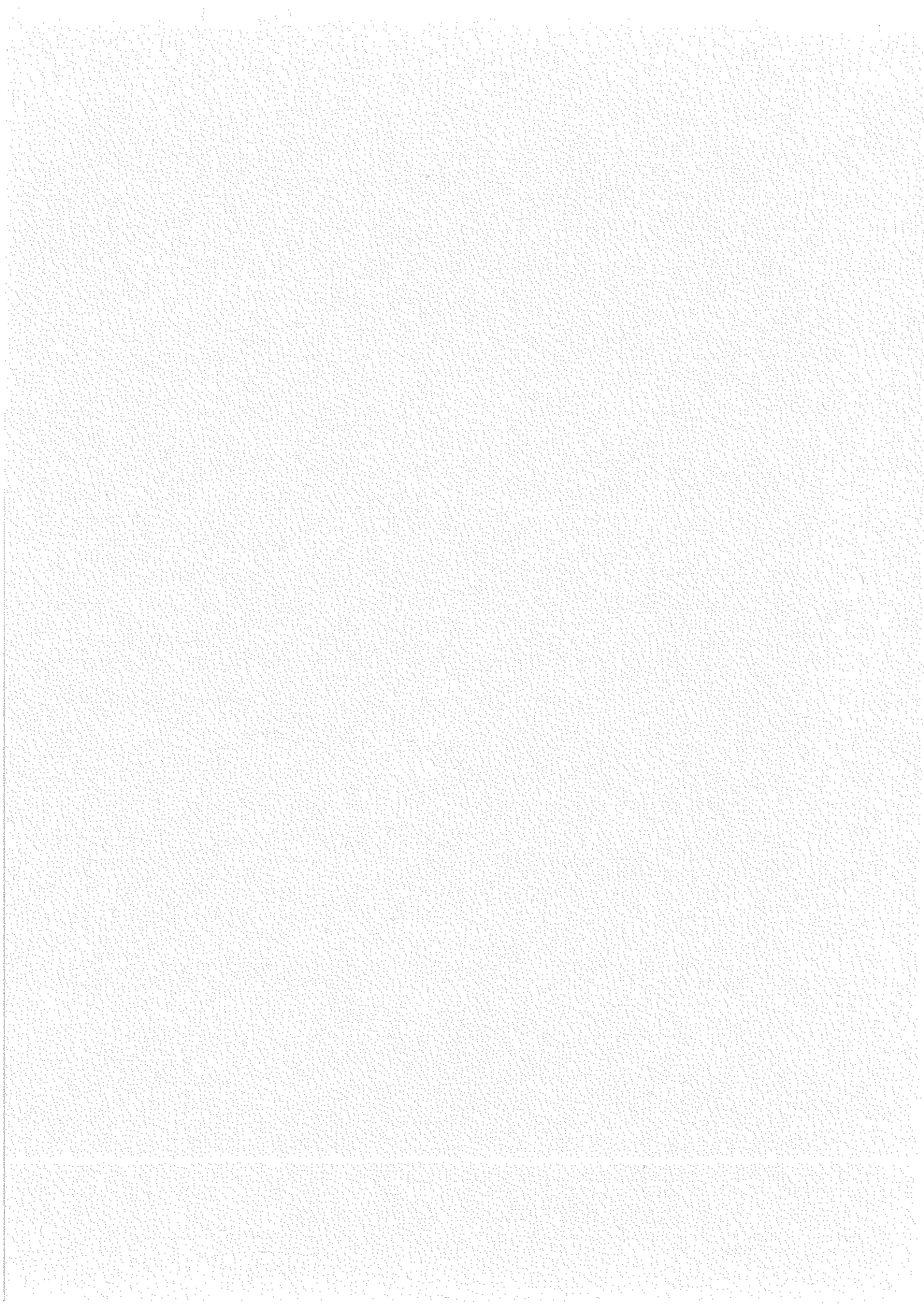
DEUXIEME PARTIE : Etude des propriétés magnétiques de films de
grains de fer dispersés dans de l'alumine
amorphe ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$)

CHAPITRE I : Réalisation et caractérisation des matériaux gra- nulaires $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	30
---	----

CHAPITRE II : Etude des propriétés magnétiques des matériaux granulaires $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	
a) Article : Frequency dependence of the blocking temperature T_b in granular $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ thin films, Physica 107B (1981) 643	
b) Article : Magnetic properties of granular films $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 947	
c) Article : Dynamical properties of small parti- cles : comparison with spin-glass behaviour, J. Magn. Magn. Mat. 35 (1983) 117	35
d) Comportement de la susceptibilité non linéaire des petites particules $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	38

CONCLUSION :	66
--------------------	----

INTRODUCTION



INTRODUCTION

De nombreux systèmes magnétiques désordonnés présentent à basse température un état verre de spin dans lequel les moments magnétiques sont gelés dans des directions aléatoires, sans ordre à longue distance. Il est bien admis que le désordre et la frustration sont à l'origine de l'état verre de spin, mais il n'existe pas encore de définition universellement acceptée du verre de spin.

Le comportement verre de spin, qui au début avait été identifié dans les alliages métalliques dilués, a été observé sur un nombre considérable d'autres matériaux (isolants, semiconducteurs, amorphes, ...). Les propriétés observées dans ces différents systèmes ne sont toutefois pas toujours identiques et la nature du passage de la phase paramagnétique à l'état verre de spin (gel progressif de clusters ou transition au sens thermodynamique vers une phase de type nouveau ?) reste controversée. Bien que certains systèmes présentent les caractéristiques d'une "transition" (CuMn, AlGd...) il est important de souligner les différences entre cette "transition" et un gel d'amas magnétiques.

Notre travail porte sur l'étude de deux aspects du passage à l'état verre de spin :

- A) Etude d'un système isolant antiferromagnétique (frustration topologique): $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ dans lequel la substitution d'atomes magnétiques dans le sous-réseau octaédrique du spinelle par des atomes non magnétiques détruit l'ordre à longue distance et fait apparaître un état verre de spin.
- B) Etude d'un système d'amas ferromagnétiques, qui présente un comportement qualitativement identique à celui du verre de spin, pour mettre en évidence les différences entre le blocage de l'aimantation de petites particules ($\phi < 80 \text{ \AA}$) de fer distribuées dans une matrice d'alumine amorphe, et la "transition" verre de spin.

A - Comportement verre de spin dans le système octaédrique $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$:
Un réseau antiferromagnétique frustré

L'évidence expérimentale d'un comportement verre de spin dans les matériaux isolants a amené à revoir la théorie sur l'origine du comportement verre de spin et à révéler le rôle dominant joué par la frustration.

Dans les alliages métalliques le comportement verre de spin avait été associé à l'existence d'un désordre structural, dû à la répartition aléatoire des moments magnétiques et au caractère oscillant de l'interaction à longue distance RKKY.

On sait toutefois que le désordre dans la distribution de spins joue un rôle important, mais qu'il ne représente pas une condition indispensable pour avoir un verre de spin, comme le démontre l'évidence expérimentale d'un comportement verre de spin dans quelques systèmes cristallins non dilués magnétiquement (ex. $\text{EuS}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$).

On sait aussi que l'interaction RKKY à longue distance ne représente pas la seule façon de produire des liaisons frustrées. Dans les isolants, où les interactions sont à courte portée, la frustration est due, soit à la compétition entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques, soit à la topologie des spins lorsque les interactions sont antiferromagnétiques.

L'étude du comportement verre de spin dans les systèmes isolants avec interactions compétitives a suscité beaucoup d'intérêt (le cas le plus connu est $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$) et a montré l'existence de nombreuses analogies avec les verres de spin métalliques.

Par contre on connaît bien moins le comportement verre de spin dans les systèmes avec interactions antiferromagnétiques, dans lesquels la frustra

tion est inhérente au réseau même ou à la position des spins sur le réseau.

Parmi les réseaux frustrés susceptibles d'un comportement verre de spin du fait du degré de dégénérescence élevé de l'état fondamental, Villain a proposé le sous-réseau octaédrique du spinelle avec des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. Il a prévu que l'introduction d'un nombre suffisant d'impuretés non magnétiques devrait réduire la dégénérescence de l'état fondamental de ce réseau en stabilisant une structure verre de spin (Z.Phys.B33,31,1979).

Pour effectuer une vérification expérimentale de ce modèle nous avons choisi le système spinelle $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ (les ions Cr^{3+} , remplacés par les ions Ga^{3+} , occupent les sites octaédriques) dans lequel les interactions sont exclusivement antiferromagnétiques et où les interactions dominantes sont entre premiers voisins.

L'étude complète du diagramme de phase, réalisée par différentes techniques (susceptibilité à champs faibles, en champ continu et en champ alternatif, diffraction des neutrons, spectroscopie Mössbauer) a mis en évidence l'existence d'un comportement verre de spin dans le domaine de concentration $0.40 \leq x \leq 0.85$.

Au chapitre I nous décrivons la problématique de la percolation sélective dans le sous-réseau tétraédrique (A) et le sous-réseau octaédrique (B) du spinelle et nous présentons nos calculs du seuil de percolation pour le sous-réseau B.

Au chapitre II nous décrivons la méthode de préparation de la série d'échantillons $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, leur caractérisation aux rayons X et nous présentons une étude des propriétés électroniques réalisée

par spectroscopie XPS et Mössbauer.

Au chapitre III nous présentons l'étude des propriétés magnétiques du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

B - Etude des propriétés magnétiques de films de grains de fer dispersés dans de l'alumine amorphe ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$)

La nature du passage de la phase paramagnétique de haute température à l'état verre de spin est une question encore controversée. Deux descriptions sont utilisées qui s'appliquent à des situations expérimentales extrêmes :

- 1) Un gel progressif, se produisant sur un large intervalle de température, processus activé thermiquement. Cette description, inspirée de la théorie de Néel sur les grains fins, consiste en un modèle de blocage d'amas superparamagnétiques, ou modèle de systèmes à deux niveaux.
- 2) Une transition au sens thermodynamique vers une phase de type nouveau, se produisant à une température bien définie et éventuellement accompagnée de phénomènes critiques.

La première description rend bien compte des propriétés de rémanence mais non du caractère aigü du pic de susceptibilité ; en outre, la variation de T_f avec la fréquence dans les alliages métalliques est trop petite pour être attribuée à un processus activé thermiquement avec des paramètres raisonnables .

La deuxième description (inspirée de la théorie du champ moyen) est en accord avec le caractère aigü du pic de susceptibilité et avec les récentes évidences expérimentales sur le comportement singulier de la partie non linéaire de l'aimantation statique $M(H)$ au point de transition. La transition serait caractérisée par des exposants et lignes critiques (en réalité, différents de ceux de la théorie de champ moyen). Cette description ne peut pas rendre compte des

effets dynamiques, comme la variation de T_f avec la fréquence et elle devrait donner une singularité de chaleur spécifique à T_f .

Certaines systèmes (les alliages métalliques dilués) présentent les propriétés d'un gel collectif, qui incitent à décrire le passage paramagnétisme $\rightarrow$ verre de spin comme une transition de phase : faible dépendance de T_f avec la fréquence (comme observé dans Ag-Mn, Cu-Mn, Au-Fe), divergence de la susceptibilité non linéaire lorsqu'on s'approche de T_f (avec des exposants critiques différentes de ceux de la théorie du champ moyen) (Cu-Mn, Ag-Mn, $Gd_{37}Al_{63}$ amorphe, ...).

D'autres systèmes par contre présentent des propriétés qui sont plutôt attribuables à un gel progressif de clusters comme la variation beaucoup plus importante de T_f avec la fréquence : $(La_{1-x}Gd_x)Al_2$, certains aluminosilicates et $Eu_xSr_{1-x}S$ où l'effet de la fréquence dépend de la concentration. Dans ces systèmes la variation de T_f avec la fréquence, $\nu \sim 1/\tau$, pour un interval étroit de fréquences et pour les faibles concentrations, tend vers une loi d'Arrhenius $\tau = \tau_0 \exp(\frac{E}{k_B T_f})$, prévue pour un blocage de clusters superparamagnétiques, processus activé thermiquement. En général, une loi de Fulcher $\tau = \tau_0 [\exp E/k_B (T_f - T_0)]^{-1}$ représente mieux la réalité, et suggère une divergence de temps de relaxations pour une température $T_0 \neq 0$.

Beaucoup d'études, surtout récemment, ont été effectuées pour résoudre ce problème et pour définir la nature du passage vers la phase verre de spin. En même temps on s'est aperçu qu'il était nécessaire de mieux connaître les propriétés de systèmes superparamagnétiques afin de préciser les différences entre superparamagnétisme et verre de spin. En effet, il a peu d'études systématiques de la susceptibilité et des effets du temps sur les propriétés magnétiques de petites particules et en particulier des effets d'interaction entre particules.

Dans ce cadre, nous avons pensé qu'il serait très intéressant d'étudier, en parallèle avec les études actuelles sur la transition verre de spin dans les systèmes où elle peut exister, un système constitué des vrais grains fins, pour suivre l'évolution de son comportement lorsque les inte-

ractions entre grains augmentent. C'est pourquoi nous avons étudié les propriétés de matériaux constitués de petites particules de fer ($\phi < 80 \text{ \AA}$) dispersées dans une matrice amorphe et isolante, et en particulier la variation de la température de blocage avec la fréquence de mesure et la variation thermique des termes non linéaires de l'aimantation au voisinage de $\langle T_B \rangle$. Certaines propriétés observées sur des échantillons de concentrations différentes en fer sont qualitativement semblables à celles d'un verre de spin. La dépendance de $\langle T_B \rangle$, identifiée par un pic aigu de la susceptibilité en alternatif, tend vers une loi d'Arrhenius aux faibles concentrations, mais est mieux représentée par une loi de Fulcher $\tau_m = \tau_0 \exp \frac{E}{K(T_B - T_0)}$ à plus forte concentration. La variation très rapide de T_B pour une faible augmentation de la concentration de particules suggère l'importance de l'interaction (dipolaire) entre particules sur la valeur de T_B et l'existence de T_0 .

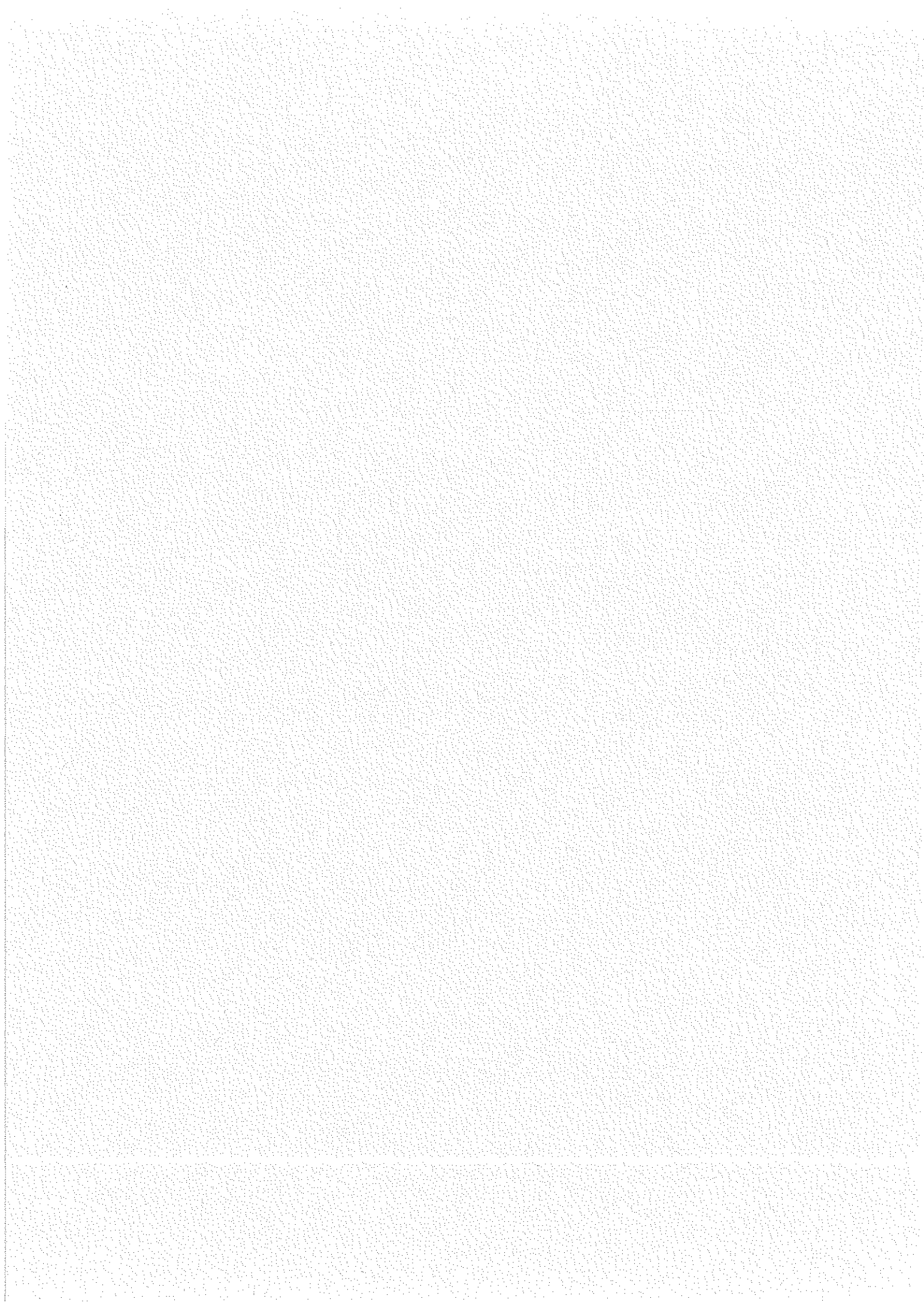
Par contre, en ce qui concerne la variation thermique de la susceptibilité non linéaire, au lieu d'une divergence en loi de puissance des termes en H^3 et H^5 lorsqu'on s'approche de T_f comme dans certains verres de spin, on a observé une augmentation logarithmique puis une saturation des termes non linéaires lorsque T décroît et s'approche de $\langle T_B \rangle$. Cette augmentation logarithmique disparaît si l'on tient compte de la variation thermique de la susceptibilité linéaire χ_0 dans un développement en fonction de $\chi_0 H$, $(\chi_0 H)^3$, $(\chi_0 H)^5$, ... dont les coefficients sont indépendants de T .

Au chapitre I nous décrivons la préparation des matériaux et leur caractérisation.

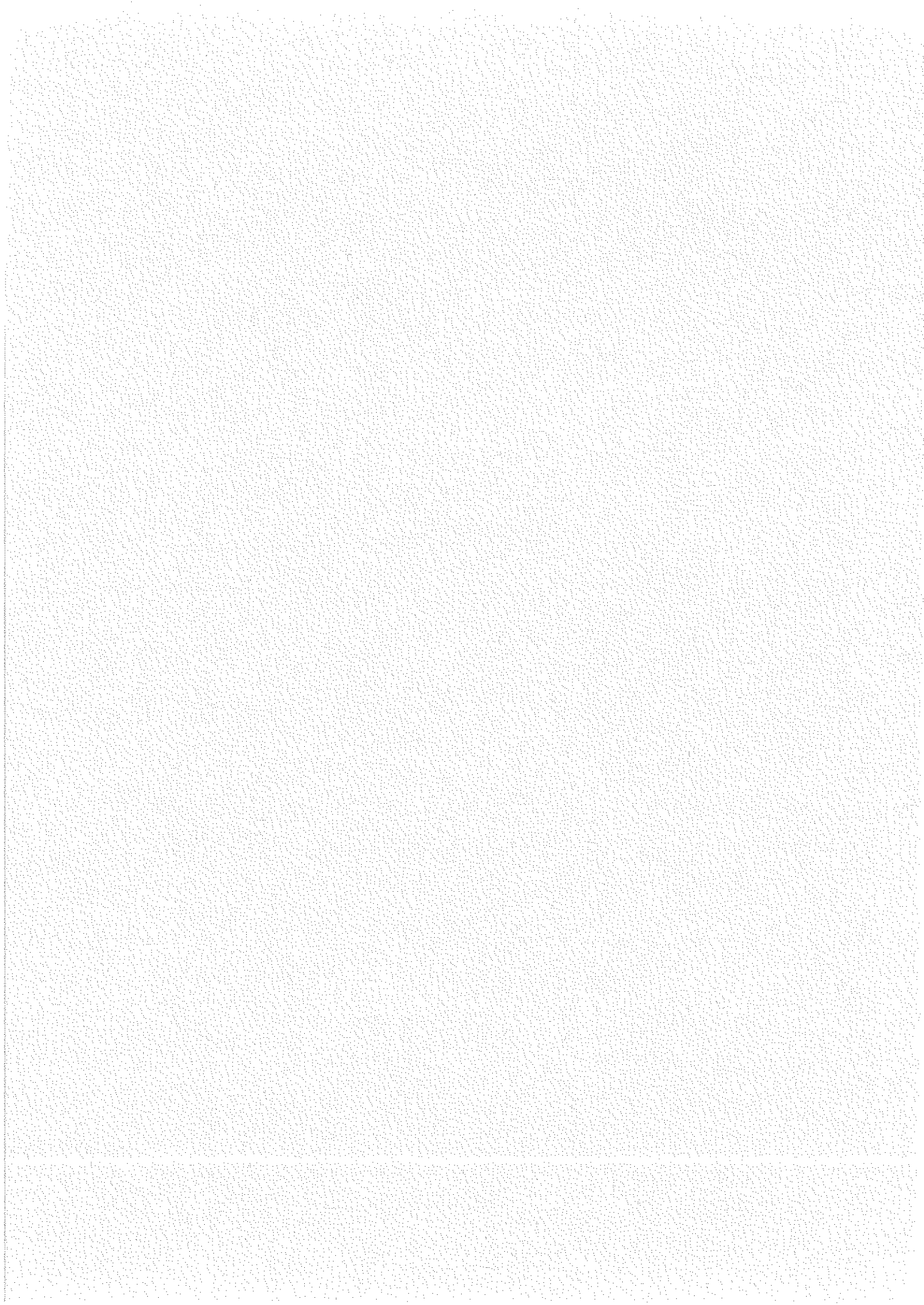
Au chapitre II nous présentons l'étude des propriétés magnétiques.

PREMIERE PARTIE

COMPORTEMENT VERRE DE SPIN DANS LE SYSTEME OCTAHEDRIQUE $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$:
UN RESEAU ANTIFERROMAGNETIQUE FRUSTRE



CHAPITRE I

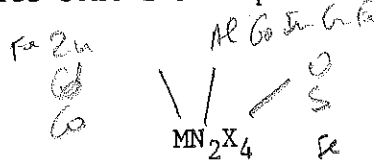


CHAPITRE I

I.1 - PERCOLATION SELECTIVE DANS LES RESEAUX "A" ET "B" DU SPINELLE

Structure d'un spinelle

Les spinelles sont des composés dont la formule chimique générale est :



M étant un métal divalent (ex. Zn, Cd, Co, Fe, etc), N un métal trivalent (Al, Ga, In, Cr, Fe, etc), X étant un anion divalent qui peut être, soit l'oxygène, soit le soufre, soit le sélénium. Cette formule correspond aux spinelles les plus communs, appelés spinelles 2, 3, mais des ions avec des états d'oxydation différents (+1, +4, +5) peuvent également exister dans la structure spinelle.

Le spinelle a la structure cubique faces centrées (groupe spatial Fd3m). Cette structure peut être vue comme un arrangement d'anions X avec interstices tétraédriques (sites A) et octaédriques (sites B) occupés par les ions métalliques (Fig. 1). La maille élémentaire de la structure contient en tout 64 sites tétraédriques, dont 8 occupés ; 32 sites octaédriques dont 16 occupés et 32 anions (en tout 8 groupements du type MN_2X_4).

La grande variété des propriétés magnétiques des spinelles est liée à la flexibilité de ce réseau du point de vue de la répartition des ions métalliques entre les deux types de sites, qui est fonction de la nature chimique des métaux concernés. On distingue alors sur la base de la répartition entre les sites les spinelles normaux (les sites A sont occupés par des ions métalliques divalents, M^{2+} , et les sites B par des ions métalliques trivalents N^{3+} { on utilise la

notation $M[N_2]X_4$ en mettant entre crochets les sites octaédriques) et les spinelles inverses (les sites A sont occupés par des ions N^{3+} et les sites B sont occupés par moitié par des ions M^{2+} et par moitié par des ions N^{3+} : $N[MN]X_4$). On constate aussi des distributions intermédiaires, correspondant à une inversion partielle de la structure et un mélange de deux types d'ions sur les deux sites : $M_{1-x}N_x[N_{2-x}M_x]X_4$.

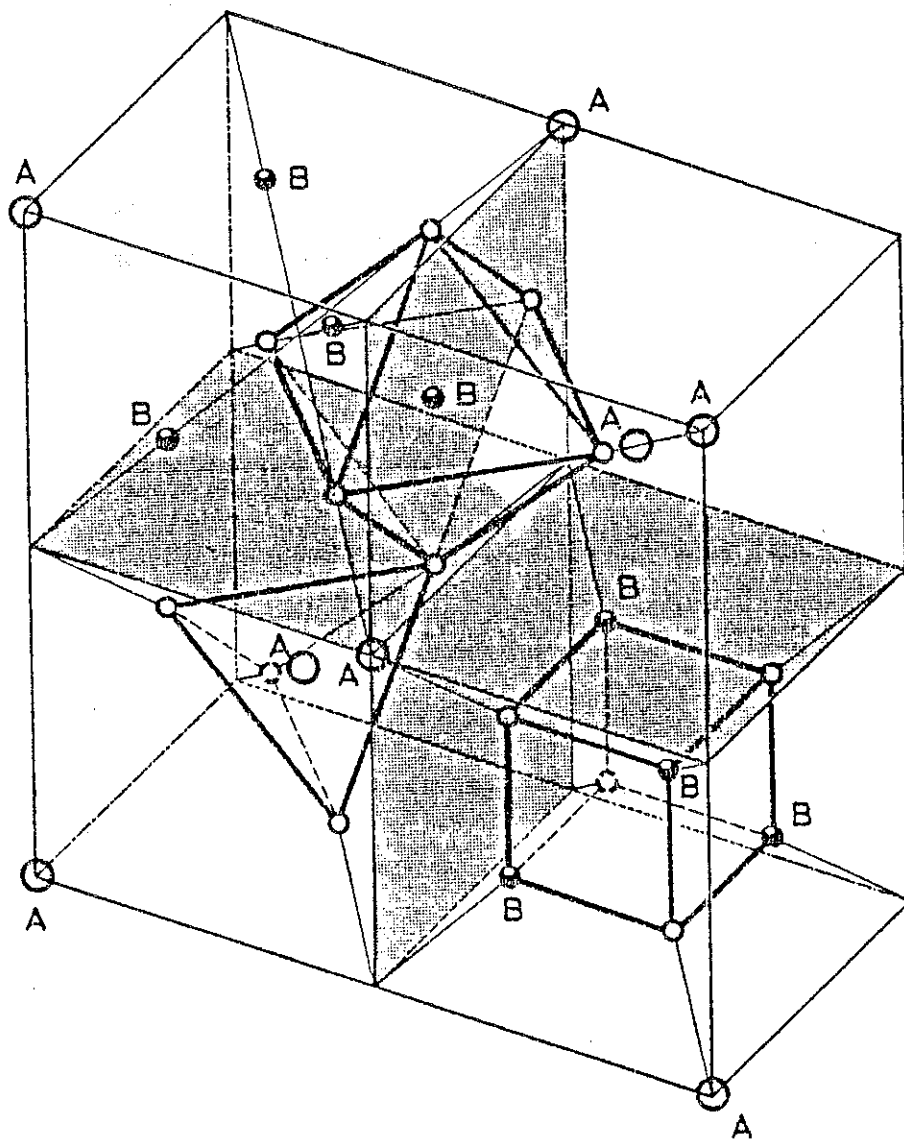
Les interactions magnétiques qui peuvent s'établir dans le réseau sont de trois types : A-A, B-B et A-B. Dans un spinelle partiellement inverse avec des ions M^{2+} et N^{3+} magnétiques, on peut donc avoir toutes les interactions magnétiques possibles entre les ions magnétiques qui occupent les sites A comme les sites B.

Afin d'analyser les interactions magnétiques qui s'établissent entre deux ions magnétiques de même nature occupant le même site, il est très utile d'étudier d'abord les spinelles normaux (dans lesquels chaque type de site est occupé par un seul type d'ion métallique) dans lequel un type d'ion est magnétique et l'autre non magnétique. Dans ce cas, on peut étudier séparément les interactions A-A et les interactions B-B. L'étude de la dilution sélective par un ion non magnétique

Sous-réseau A

Les sites A forment deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués de telle façon que chaque site du premier réseau est entouré de 4 sites du second réseau situés aux sommets d'un tétraèdre. Les interactions A-A s'établissent, soit par échange direct, soit par l'intermédiaire de l'anion (A-X..., X-A), soit par l'intermédiaire d'un ion non magnétique dans les sites B (A-X-B-X-A).

Figure 1 : Perspective de la structure spinelle . On a représenté un site B octaédrique , un site A tétraédrique et la structure cubique formée par les sites B et les anions .



- sites tétraédriques (A)
- sites octaédriques (B)
- anions X^{2-}

Les spinelles normaux avec des ions magnétiques seulement dans les sites A donnent lieu à un ordre antiferromagnétique (1).

Dans le sous-réseau A, il n'y a pas d'interactions compétitives et donc, dans ce cas de dilution sélective, on peut s'attendre à une réduction graduelle de la température d'ordre jusqu'au seuil de percolation ($p_c = 0.429 \pm 0.003$ (2) ou 0.428 ± 0.013 (3) en considérant les 4 premiers voisins) au-dessous duquel un ordre magnétique ne peut pas exister. Nous avons trouvé un bon accord entre ce seuil de percolation et la concentration critique pour l'ordre antiferromagnétique, déterminé pour le système $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Rh}_2\text{O}_4$ ($\text{CoRh}_2\text{O}_4 : T_N = 25 \text{ K}$) ($x_c = 0.42$) (3-6). Dans ce système les sites octaédriques sont occupés par l'ion Rh^{3+} , non magnétique, et les sites tétraédriques par l'ion magnétique Co^{2+} dilué par le Zn^{2+} .

Sous-réseau B

Les sites B forment des tétraèdres qui sont reliés entre eux par un sommet (fig. 2). Chaque site B a 6 premiers voisins (dont la distance est " $a\sqrt{2}/4$ "), 12 seconds voisins (dont la distance est " $a\sqrt{6}/4$ "), 12 troisièmes voisins (dont la distance est " $a\sqrt{2}/2$ ") qui sont de deux types : 6 écrantés magnétiquement, parce qu'ils sont situés derrière les six premiers voisins, et six non écrantés) ; 12 quatrièmes voisins. Les interactions d'ordre de 2 à 4 ont été considérées dans la littérature comme équivalentes en première approximation, dès que les distances ne sont pas très différentes et que le mécanisme de super-échange est le même (soit B-X ... X-B, soit par l'intermédiaire de l'ion non magnétique dans le site A, c'est-à-dire B-X-A-X-B) (7).

Les spinelles normaux avec des ions magnétiques seulement dans les sites B donnent lieu à des structures magnétiques assez compliquées, soit ferromagnétiques, soit antiferromagnétiques (8).

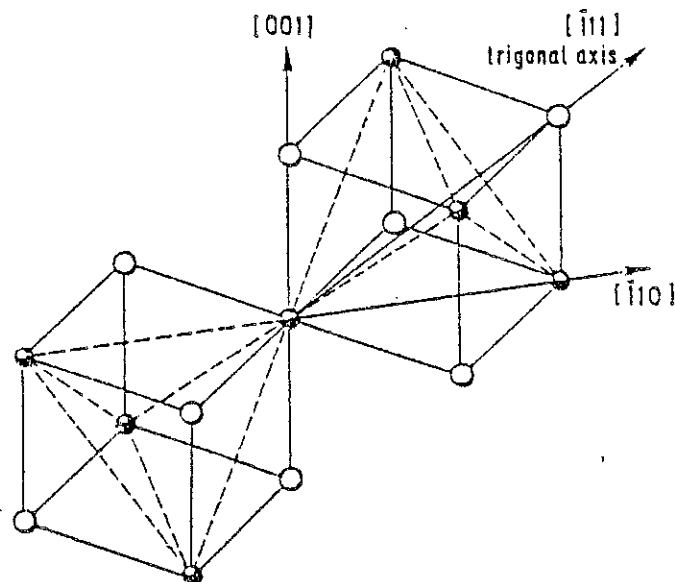


Figure 2a: Réseau du site B et des anions .

on a représenté les tétraèdres
formés par les six premiers voisins .

- site octaédrique (B)
- oxygène
- site tétraédrique (A)

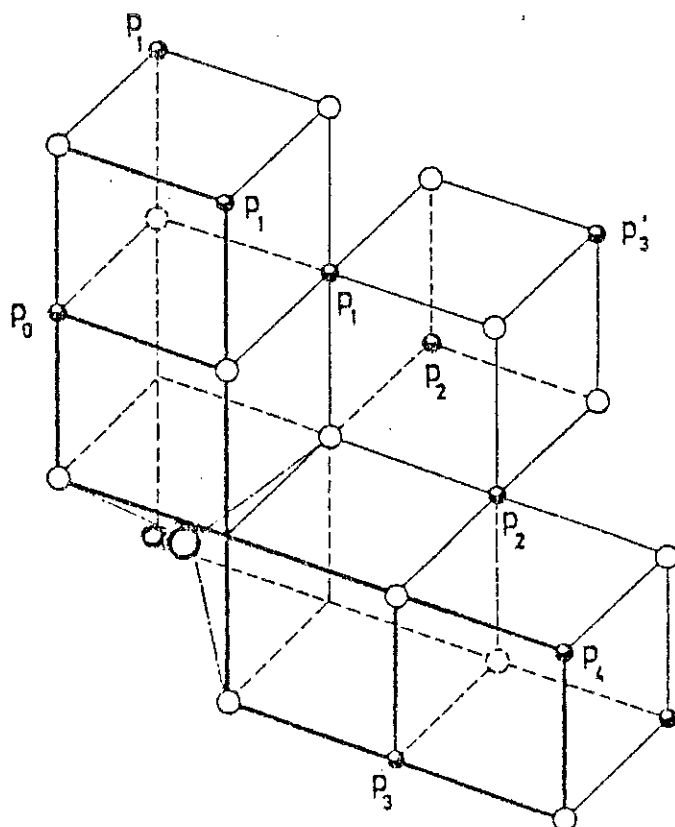


Figure 2b : Réseau du site B ; différents types de voisins éloignés de P_0

- | | |
|-------------------------------|--|
| P_1 premiers voisins (6) | P_2 deuxièmes voisins (12) |
| P_3 troisièmes voisins (6) | P_3' troisièmes voisins écrantés (6) |
| non écrantés | |
| P_4 quatrièmes voisins (12) | |

A notre connaissance, les études de dilution sélective dans le réseau B (c'est-à-dire le réseau A étant non dilué et occupé par un ion non magnétique) ont été effectuées seulement dans le cas de spinelles de chrome ($\text{ACr}_2\text{Z}_{2-2x}\text{X}_4$, où Z est un ion trivalent non magnétique).

L'ion $\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3)$ a une préférence élevée pour le site octaédrique, par effet de la stabilisation par le champ cristallin de la configuration t_{2g}^3 (état fondamental ${}^3\text{A}_{2g}$) en symétrie octaédrique. L'interaction magnétique entre deux ions Cr^{3+} voisins s'établit par plusieurs mécanismes compétitifs :

- a) l'échange direct, dû au recouvrement partiel des orbitales des ions Cr^{3+} , qui est antiferromagnétique,
- b) la contribution de super-échange par l'intermédiaire de l'anion X (l'angle de la chaîne B-X-B est voisin de 90° , la valeur théorique), qui est ferromagnétique,
- c) les interactions par super-échange entre voisins plus éloignés, via les anions X et les cations A, que l'on ne peut considérer comme équivalentes qu'en première approximation, ont une résultante antiferromagnétique généralement faible.

Le signe de l'interaction résultante dépendra des valeurs absolues des différents effets. Dans les spinelles oxygénées, les ions Cr^{3+} sont proches l'un de l'autre (ex. ZnCr_2O_4 , $d_{\text{Cr-Cr}} = 2.95 \text{ \AA}$) et l'interaction prépondérante est l'échange direct. La résultante est une interaction antiferromagnétique très forte.

Dans les spinelles souffrés et séléniés, la distance entre les ions Cr^{3+} augmente (ex. ZnCr_2S_4 , $d_{\text{Cr-Cr}} = 3.53 \text{ \AA}$; CdCr_2Se_4 , $d_{\text{Cr-Cr}} = 3.80 \text{ \AA}$) et l'interaction résultante est ferromagnétique. Néanmoins, pour certains composés, cette résultante peut être faible en valeur absolue et conduire à une structure magnétique hélicoïdale (par exemple ZnCr_2S_4).

On n'a donc, pour les spinelles de chrome oxygénés, seulement des interactions antiferromagnétiques, tandis que dans les spinelles sul-

furés et séléniés, il y a compétition entre les interactions ferromagnétiques (premiers voisins) et les interactions antiferromagnétiques (seconds voisins) et l'effet de frustration pourra jouer : dans les systèmes $\text{ZnCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ et $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ (ZnCr_2S_4 est un système antiferromagnétique, $T_N = 18$ K, CdCr_2S_4 est un système ferromagnétique, $T_C = 84.5$ K), l'ordre magnétique est détruit rapidement avec la dilution et disparaît pour une concentration ($x_c = 0.80-0.85$) beaucoup plus élevée que le seuil de percolation pour les six premiers voisins ($p_c = 0.386 \pm 0.009$ (9), $p_c = 0.390 \pm 0.03$ (2) en donnant lieu à une phase verre de spin (10-15).

Pour le système oxygéné $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ (ZnCr_2O_4 est un système antiferromagnétique, $T_N = 13$ K), dont l'étude représente le sujet de cette thèse, nous avons trouvé également une disparition de l'ordre antiferromagnétique à une concentration ($x_c \approx 0.85$) bien plus élevée que le seuil de percolation et l'apparition d'une phase verre de spin (16-21). Dans ce cas, où toutes les interactions sont antiferromagnétiques, la frustration responsable de la phase verre de spin a une origine topologique. L'état fondamental du sous-réseau B avec des interactions antiferromagnétiques premiers voisins (en négligeant les interactions de seconds voisins beaucoup plus faibles) a une dégénérescence très élevée. L'introduction dans le réseau d'une certaine quantité d'impuretés non magnétiques réduit cette dégénérescence et stabilise une phase verre de spin, comme prévu par Villain (23).

Dans le cas de dilution dans les deux sous-réseaux où il faut considérer les interactions A-B particulièrement fortes et les interactions A-A et B-B en même temps, une phase spin glass (ou semi spin glass) a été prévue théoriquement (1,23). Dans ce cas aussi, la rupture de l'ordre magnétique n'est pas un simple effet de percolation, mais un effet de frustration dû à la compétition entre les différentes inter-

actions magnétiques, destabilisant l'ordre à longue distance.

Récemment, et pendant notre étude de $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, d'autres systèmes à structure spinelle ont été étudiés : un comportement semi-spin glass a été trouvé pour le spinelle Co_2TiO_4 , dans lequel les ions non magnétiques Ti^{4+} occupent les B sites, tandis que les ions magnétiques Co^{2+} occupent les sites B restants et les sites A (24).

Dans le système mixte $\text{Fe}_{2(1-y)}\text{Mg}_{1+y}\text{Ti}_y\text{O}_4$, où les ions Ti^{4+} occupent seulement les sites B, tandis que les ions Mg^{2+} et les ions magnétiques Fe^{3+} occupent les deux sites A et B, une rupture de l'ordre magnétique à longue distance a été trouvée pour une dilution ($y_c = 0.4$) (25-28) plus faible que le seuil de percolation calculé dans ce cas, en considérant seulement les interactions A-B ($y_c = 0.68$) (2). La frustration due aux interactions compétitives A-A et B-B déstabilise l'ordre à longue distance produit par les interactions A-B fortes et une phase verre de spin a été prévue pour un certain intervalle de concentration (2).

Un comportement verre de spin a également été trouvé aussi dans le système $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Sn}_{2-y}\text{S}_4$ dans lequel les ions Cu^+ sont sur les sites A et les ions Sn^{4+} et Cr^{3+} sur les sites B (29).

REFERENCES

- 1 - Charles P. POOLE Jr., and Horacio A. FARACH, Z. Phys. B 47 (1982) 55.
- 2 - F. SCHOLL and K. BINDER, Z. Phys. B 39 (1980) 239.
- 3 - D. FIORANI, A. LAPICCIRELLA and S. VITICOLI, J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (1980) 1311.
- 4 - D. FIORANI and S. VITICOLI, Solid State Commun. 29 (1979) 239.
- 5 - D. FIORANI and S. VITICOLI, J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 959.
- 6 - D. FIORANI and S. VITICOLI, J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1041.
- 7 - P.K. BALTZER, P.J. WOJTOWICZ, M. ROBBINS and E. LOPATIN, Phys. Rev. 151 (1966) 367.
- 8 - F.K. LOTGERING, J. Physique Colloque C1-34 (1971).
- 9 - D. FIORANI, L. GASTALDI, A. LAPICCIRELLA, S. VITICOLI and N. TOMASSINI, Solid State Commun. 32 (1979) 831 ; A. LAPICCIRELLA et al., unpublished results.
- 10 - M. ALBA, Thesis, University of Paris (Orsay), 1982.
- 11 - M. ALBA, J. HAMMANN, M. NOGUES, J. Phys. C 15 (1982) 5441.
- 12 - M. ALBA, J. HAMMANN, M. NOGUES, Physica 107B (1981) 627.
- 13 - M. NOGUES, A. SAIFI, M. HAMEDOUN, J.L. DORMANN, A. MALMANCHE, D. FIORANI and S. VITICOLI, J. Appl. Phys. 53 (1982) 7699.
- 14 - D. FIORANI, M. NOGUES and S. VITICOLI, Solid State Commun. 41 (1982) 537.
- 15 - S. VITICOLI, D. FIORANI, M. NOGUES and J.L. DORMANN, Phys. Rev. B 26 (1982) 11.
- 16 - D. FIORANI, S. VITICOLI, J.L. DORMANN, J.L. THOLENCE, J. HAMMANN, A.P. MURANI and J.L. SOUBEYROUX, J. Phys. C 16 (1983) 3175.
- 17 - D. FIORANI, S. VITICOLI, J.L. DORMANN, M. NOGUES, J.L. THOLENCE, J. HAMMANN and A.P. MURANI, J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 947.
- 18 - J.L. DORMANN, D. FIORANI and S. VITICOLI, Proc. Int. Conf. on Applications of the Mössbauer Spectroscopy (Jaipur, India), edited by Indian National Science Academy.
- 19 - D. FIORANI, S. VITICOLI, J.L. DORMANN, J.L. THOLENCE and A.P. MURANI, Phys. Rev. B (in press).

- 20 - D. FIORANI, J.L. DORMANN, J.L. THOLENCE and J.L. SOUBEYROUX,
submitted to J. Phys. C.
- 21 - D. FIORANI and S. VITICOLI, J. Magn. Magn. Mat., in press.
- 22 - D. FIORANI, J. Phys. C (in press).
- 23 - J. VILLAIN, Z. Phys. B 33 (1979) 31.
- 24 - J. HUBSCH, J. GAVOILLE, Phys. Rev. B 26 (1982) 3815.
- 25 - E. De GRAVE, J. De SITTER, R. VANDENBERGHE, Appl. Phys. 7 (1975)
77.
- 26 - E. De GRAVE, R. VANDENBERGHE, C. DAUWE, J. De SITTER, A. GOVAERT,
J. Phys. (Paris) Colloq. 37 (1976) 6-97.
- 27 - E. De GRAVE, C. DAUWE, A. GOVAERT, J. De SITTER, Appl. Phys. 12
(1977) 131.
- 28 - E. De GRAVE, A. GOVAERT, D. CHAMBAERE, G. ROBBRECHT, J. Phys.
(Paris) Colloq. 40 (1979) 2-669.
- 29 - P. COLOMBET, Thesis, University of Nantes (1982).

I.2 - CALCUL DU SEUIL DE PERCOLATION POUR LE SOUS-RESEAU B DU SPINELLE

Dans l'article suivant (Solid State Commun.32,831,1979), nous avons calculé la probabilité critique de percolation pour le sous-reseau octaédrique du spinelle en fonction des différentes nombre de voisins (premiers voisins, premiers + second voisins, etc ...).

Les calculs ont été effectués par la methode de simulation Monte-Carlo. L'algorithme utilisé consiste en une simulation directe de la nucleation des différentes clusters en fonction de la probabilité d'occupation du site octaédrique (p). On a considéré un réseau constitué par 11000 sites et on a effectué 50 itérations au maximum.

Dans le tableau 1 de l'article on présente les valeurs des probabilités critiques obtenues en fonction des interactions considérées entre voisins. La valeur obtenue en considérant seulement les interactions entre les premiers voisins ($p_c = 0.401 \pm 0.012$) est en accord avec des résultats plus récentes de simulation Monte Carlo ($p_c = 0.390 \pm 0.003$), effectués sur un réseau plus grand et avec un nombre plus élevé d'interactions (F.Scholl et K.Binder, Z.Phys.B 39,239,1980). De plus, nos résultats pour un nombre plus élevé d'interactions (allant jusqu'aux troisièmes et quatrièmes voisins) sont en accord avec l'expression asymptotique $\lim_{p \rightarrow \infty} p \cdot z = 2.7$ donnée par la méthode de développement en série de la dimension moyenne du cluster (C.Domb and N.W.Dalton, Proc.Phys.Soc.89,859,1969).

Récemment, nous avons effectué de nouveaux calculs (non encore publiés) sur un nombre de sites plus élevé (54000) et nous avons trouvé en considérant les interactions entre premiers voisins une valeur très proche de celle trouvée par Scholl et Binder, qui ont fait les calculs sur les mêmes nombres de sites, mais limités aux 6 premiers voisins ($p_c = 0.390 \pm 0.003$). (Tab. A)

TAB A

Type de voisins	Nombre total de voisins	p_c
1°	6	0.386 ± 0.009
1° + 2°	18	0.130 ± 0.004
1° + 2° + 3°	30	0.084 ± 0.003
1° + 2° + 3° + 4°	42	0.060 ± 0.004

MONTE CARLO SIMULATION OF PERCOLATIVE PHENOMENA IN THE CATIONIC *B*-SUBLATTICE OF SPINELS

D. Fiorani, L. Gastaldi, A. Lapicciarella and S. Viticoli

Laboratorio di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei Composti de Coordinazione,
CNR, Area Della Ricerca Di Roma, Montelibretti—Via Salaria Km. 29.300-00016 Montedotondo Stazione, Italy

and

N. Tomassini

Laboratorio di Metodologie Avanzate Inorganiche, CNR, Area Della Ricerca Di Roma,
Montelibretti—Via Salaria Km. 29.300-00016 Montedotondo Stazione, Italy

(Received 2 July 1979 by F. Bassani)

The critical probability for the cationic *B*-sublattice in spinels has been calculated by the Monte Carlo technique as a function of the connectivity of the atomic octahedral sites.

1. INTRODUCTION

THE SITE PERCOLATION MODEL [1] has been applied to the interpretation of some properties of magnetically dilute systems, such as the occurrence of a critical concentration for the long-range order [2–4]. In such a model the atoms are distributed randomly over the sites in an infinite space lattice, with a fixed and independent probability of occupation p at each site.

Atoms adjacent to each other or linked together by a sequence of adjacent occupied atom sites belong to the same cluster. The quantities of interest in this problem are the distribution of cluster sizes as a function of p (probability of occupation) and, more particularly, the critical probability p_c at which the clusters tend to merge together in an infinite array.

Different methods had been devised in order to solve the percolation problem; some of them are based on the use of the Monte Carlo technique [5, 6], others on the series of expansion formalism [7].

The application of the percolation model to the study of magnetically dilute spinels is a matter of recent interest [8] and in our group experimental evidence of a critical probability for the long-range magnetic order in the tetrahedral, *A*, sublattice of spinels was found [9].

This paper presents the results of a Monte Carlo simulation of the percolative process in the octahedral, *B*, sublattice of spinels.

2. EXPERIMENTAL

Two algorithms have been proposed to simulate a percolative process.

(a) The simulation of the growth of the largest cluster in a chosen sub-crystal (i.e. portion of the

crystal taken into account in the calculation) as a function of p [5].

(b) The direct simulation of the nucleation of all the clusters in the sub-crystal as a function of p [6, 10].

The second method was applied, following [6], because of its better properties of convergence and precision in the determination of p_c . The “modified” second moment of the cluster size distribution has been taken as an indicator of the behaviour of the percolation process:

$$\mu_2^* = \left(\sum Z_i^2 \right) / \left(\sum Z_i \right)^2,$$

Z_i = size of the i th cluster,

where the summation index runs over all the clusters present in the lattice at a given value of p [6]. A typical behaviour of μ_2^* as a function of p is given in Fig. 1. The p_c is given by the abscissa of the inflection point of the curve. The present calculations are performed using a sub-crystal containing 11664 sites and applying boundary conditions.

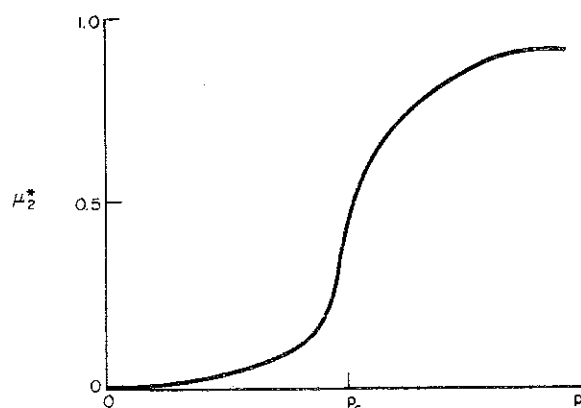
3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The critical probabilities p_c are reported in Table 1 as a function of the number of shell neighbours considered (i.e. connectivity). The expected behaviour (7) of p_c vs the increasing number of neighbours is clearly shown.

The critical probability for the case in which only the first neighbours are considered ($n = 6$) is different from the reported value of the critical probability for the simple cubic lattice, in which the number of first neighbours is the same ($p_c = 0.307$ [7]; $p_c = 0.310 \pm 0.004$ [11]).

Table 1

Type of neighbours	Total number of neighbours	No. of M.C. iterations	p_c	M.S.D.
1st	6	50	0.401	0.012
1st + 2nd	18	23	0.133	0.010
1st + 2nd + 3rd	30	25	0.089	0.004
1st + 2nd + 3rd + 4th	42	25	0.067	0.005

Fig. 1. A typical behaviour of μ_2^* as a function of p .

The present result underlines the importance of the topology rather than connectivity in determining the critical probability when a low number of neighbours is taken into account (i.e. only the first shell of neighbours).

Therefore the B -sublattice behaves as a lattice of lower connectivity with respect to the simple cubic lattice (i.e. higher p_c).

The critical probability found for the B -sublattice, when first and second neighbours are taken into account, ($p_c = 0.133 \pm 0.010$) is very close to the value obtained for the simple cubic lattice ($p_c = 0.137$ [7]) for the same number of total neighbours ($n = 18$). This fact confirms that the detailed structure in a given dimension becomes increasingly less important with increase in the number of neighbours.

In a previous work [8], where only first neighbours

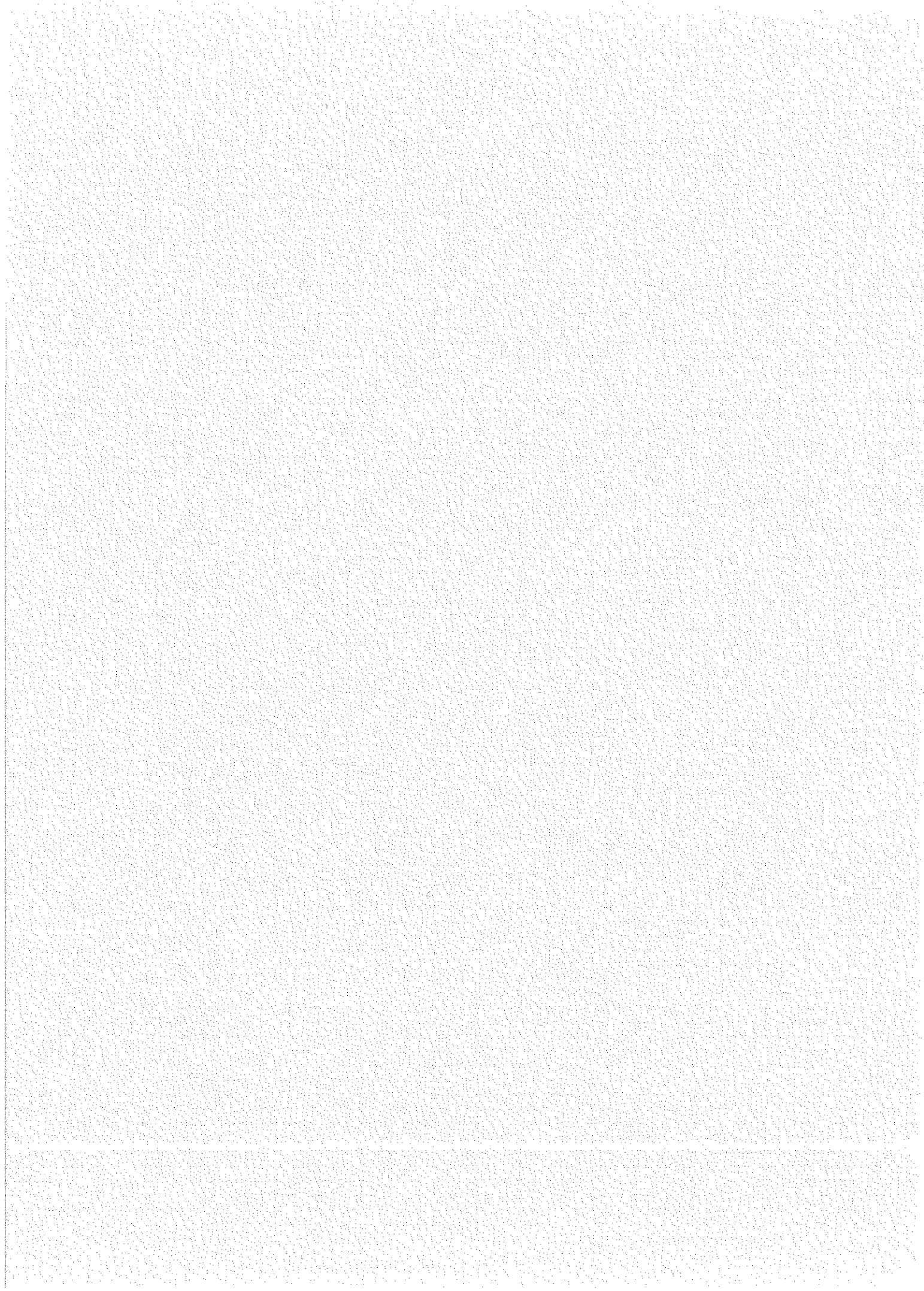
were considered, a different value was found for p_c of the B -sublattice ($p_c = 0.33$). Strong doubts arise from an examination of the above quoted results because the same paper gives a p_c value ($p_c = 0.33$) for the A -sublattice, which is very different from all the previous results obtained for the same lattice ($p_c = 0.436 \pm 0.012$ [5], $p_c = 0.425$ [7], $p_c = 0.428 \pm 0.004$ [11]) and from our experimental value [9].

A new set of calculation will be performed in the near future increasing the number of sites considered by a factor of five. In parallel a magnetic study will be performed in order to obtain experimental evidence for the long-range order in the B -sublattice of the spinel.

REFERENCES

1. S.R. Broadbent & J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 629 (1957).
2. R.J. Elliot & B.R. Heap, *Proc. Roy. Soc.* **A265**, 264 (1965).
3. H.H. Heikens, R.S. Kuindersma, C.F. van Bruggen & C. Haas, *J. Mag. Magn. Mat.* **8**, 130 (1978).
4. G.S. Rushbrooke & D.J. Morgan, *Mol. Phys.* **4**, 1 (1961).
5. H.L. Frisch, E. Sonnenblick, V.A. Vyssotsky & J.M. Hammersley, *Phys. Rev.* **124**, 1021 (1961).
6. P. Dean, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **89**, 397 (1963).
7. C. Domb & N.W. Dalton, *Proc. Phys. Soc.* **859**, 89 (1966).
8. J. Hubsch, G. Gavaille & J. Bolfa, *J. Appl. Phys.* **49**, 1363 (1978).
9. D. Fiorani & S. Viticoli, *Solid State Commun.* **29**, 239 (1979).
10. J. Hoshen & R. Kopelman, *Phys. Rev.* **14**, 3438 (1976).
11. M.K. Sykes, D.S. Gaunt & M. Glenn, *J. Phys.* **A9**, 1705 (1976).

CHAPITRE II



CHAPITRE II

PREPARATION, CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DU SYSTEME $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ PAR SPECTROSCOPIE XPS ET MÖSSBAUER

Dans l'article suivant (Solid State Commun. 39 (1981) 581), nous décrivons la méthode de préparation du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ et nous présentons les résultats d'une étude des propriétés électroniques effectuées par spectroscopie XPS et Mössbauer.

Préparation et caractérisation des échantillons

Les solutions solides $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ en poudre ont été préparées (à Rome, I.T.S.E., Area della Ricerca, C.N.R.) à partir d'un mélange d'oxydes : ZnO (99,99 %), Cr_2O_3 (99,999 %) et Ga_2O_3 (99,9997 %). On a effectué un recuit préliminaire à $T = 800^\circ\text{C}$ pour 24 heures. Les poudres ont ensuite été broyées à 1200°C pour 48 heures. Le refroidissement à température ambiante a été lent (12 heures).

La diffraction aux rayons X a montré qu'il existe une miscibilité complète entre ZnCr_2O_4 et ZnGa_2O_4 pour toutes les valeurs de x et que tous les échantillons sont constitués d'une seule phase spinelle dont le groupe d'espace est $\text{Fd}3\text{m}$.

La variation des paramètres de maille avec la composition x est négligeable (voir tableau N.1 de l'article). En considérant aussi que les deux spinelles de départ sont normaux et qu'il n'y a pas de changement de répartition des atomes entre les deux sites avec la composition x , on peut s'attendre à ce que la substitution entre le chrome et le gallium ne détermine par d'effet de distorsion de site (les rayons ioniques du Cr^{3+} , $r = 0.63 \text{ \AA}$ et du Ga^{3+} , $r = 0.62 \text{ \AA}$, sont presque égaux).

Etude XPS et Mössbauer

Les études XPS et Mössbauer ont été faites pour vérifier l'effet de substitution par le gallium sur les propriétés électroniques du chrome.

Les paramètres XPS ("binding energy", énergie de séparation shake-up", "multiplet splitting") ne changent pas de façon appréciable avec la composition x (tableau N.4-6). En particulier, la séparation du multiplet (tableau N.5) de l'orbitale 3s (il représente l'interaction d'échange entre les électrons 3d et un électron 3s non couplé résultant du processus de photo-ionisation) reste pratiquement constante (elle varie de 4.0 eV à 3.7 eV, c'est-à-dire dans la limite de précision, égale à ± 0.2 eV) en indiquant que le degré de délocalisation des électrons 3d, donc le caractère covalent de la liaison, ne change pas avec la composition x.

Les spectres Mössbauer, effectués à température ambiante et à $T = 77$ K sur des échantillons dopés avec 1 % de Fe^{57} par rapport à la quantité de chrome, sont constitués d'un doublet paramagnétique, dont les paramètres, déplacement isomérique δ et séparation quadrupolaire ϵ sont typiques du Fe^{3+} dans une symétrie octaédrique avec une distorsion trigonale (qui est dans la direction $[111]$ dans le cas du site octaédrique du spinelle).

Aussi bien les valeurs de δ que les valeurs de ϵ changent très peu avec la composition x (tableau N.2-3) indiquant que la variation de la densité des électrons "s" sur le noyau (liée au caractère des électrons de liaison "d") et la variation de la distorsion trigonale sur le site octaédrique sont négligeables.

Ainsi, tant les résultats XPS que les résultats Mössbauer

nous amènent à conclure qu'il n'y a pas dans toute la solution solide de changement significatif des propriétés électroniques du Cr^{3+} . Cette conclusion nous permet d'interpréter l'évolution des propriétés magnétiques dans le système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ uniquement comme le résultat de la variation de la concentration en ions magnétiques, puisque l'interaction d'échange entre deux ions Cr^{3+} devrait être insensible aux variations de concentration. Dans ce sens, le système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ est convenable pour la vérification expérimentale d'un modèle de percolation où on considère uniquement la croissance de la dimension des clusters dans le réseau.

AN XPS AND MÖSSBAUER STUDY OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ SPINEL SOLID SOLUTIONS

C. Battistoni, J.L. Dormann,* D. Fiorani, E. Paparazzo and S. Viticoli

Istituto di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei Composti di Coordinazione – CNR,
Area della Ricerca di Roma, Via Salaria Km 29.500, P.O. Box 10, 00016 Monterotondo Stazione, Rome, Italy

and

* Laboratoire de Magnetisme, CNRS, 92190 Meudon Bellevue, France

(Received 5 January 1981 by F. Bassani)

XPS and Mössbauer spectra at room temperature on $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ spinel solid solutions are reported. The data indicate that, from the point of view of lattice parameters and electronic structure variations with the composition, the system is a suitable one for percolation studies.

1. INTRODUCTION

THE DEVELOPMENT of theoretical [1–3] and experimental [4–6] work on magnetically dilute systems, directed towards the percolation transition [7, 8], has pointed out the need to choose suitable systems for percolation studies.

In the percolation model a geometrical development of the network through a given lattice is considered. Therefore, in the application of the model to magnetically dilute systems, only the variation of the concentration of magnetic ions up to a critical value (the percolation threshold x_c) is taken into account, assuming the exchange integral remains constant over the whole concentration range. It is generally assumed that in a solid solution A_xB_{1-x} the dilution effects do not significantly change the electronic structure of the magnetic ions and the crystallographic properties of the lattice (i.e., site symmetry and cell parameters). Experimental verification of the existence of a critical concentration in magnetically dilute systems was obtained for square [9] f.c.c. [6, 10] lattices and for the *A*-sublattice of the spinels [11].

In the framework of our investigations on percolative phenomena on the spinel lattice [5, 11–13], we have characterised $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions, with the aim of investigating whether this system is in principle suitable for percolation studies in the octahedral spinel sublattice. Both ZnCr_2O_4 (antiferromagnetic with $T_N = 13\text{ K}$ [14]) and ZnGa_2O_4 [15] are normal spinels and, given the high site preference, the magnetic Cr^{3+} ions will occupy the octahedral sites in the whole concentration range.

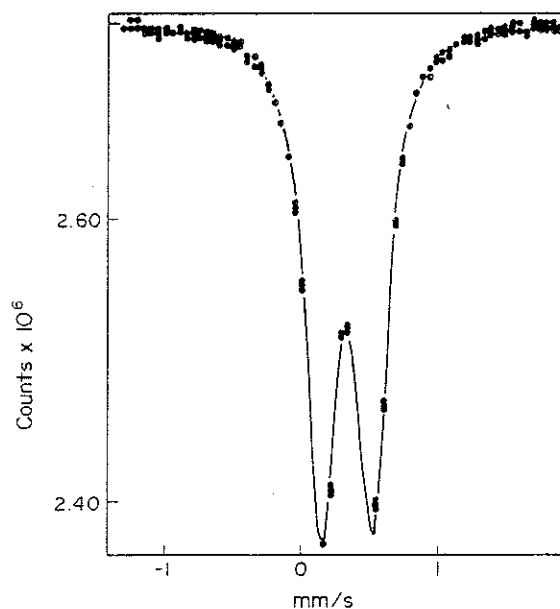


Fig. 1. Typical Mössbauer spectrum of $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ (1% ^{57}Fe of the total chromium content) at $T = 300\text{ K}$.

2. EXPERIMENTAL

$\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions were prepared starting from a mixture of the oxides ZnO (99.99%), Cr_2O_3 (99.999%) and Ga_2O_3 (99.9997%) (Koch-Light).

The samples were prepared following a procedure reported in literature [16].

Iron doped samples (1% ^{57}Fe of the total chromium content) for Mössbauer spectra were prepared in the same way adding $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ to the starting oxide mixture. Many thermal treatments followed by grinding were done on these samples in order to obtain a random distribution of iron atoms in the lattice.

Table 1. Lattice parameters a (Å) for $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions

x	a (Å)
2.0	8.330 ± 0.001
1.6	8.330 ± 0.001
1.2	8.331 ± 0.001
0.8	8.333 ± 0.001
0.4	8.333 ± 0.001
0.0	8.333 ± 0.001

Table 2. Hyperfine parameters for $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ (1% ^{57}Fe of the total chromium content) at $T = 300$ K. δ = isomer shift with regard to metallic iron at $T = 300$ K; $\epsilon = eQV_{zz}/4$ = quadrupole splitting; Γ_{ex} = experimental linewidth. The accuracy is ± 0.01 mm sec^{-1}

x	δ (mm sec^{-1})	ϵ (mm sec^{-1})	Γ_{ex} (mm sec^{-1})
2.00	0.34	0.17	0.25
1.90	0.34	0.18	0.25
1.80	0.34	0.19	0.26
1.65	0.34	0.20	0.26
1.50	0.33	0.20	0.27
1.20	0.33	0.21	0.29
0.90	0.33	0.22	0.28
0.60	0.32	0.24	0.29
0.40	0.32	0.23	0.30
0.20	0.31	0.26	0.31

Table 3. Hyperfine parameters for $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ at $T = 77$ K. The accuracy is ± 0.01 mm sec^{-1}

x	δ (mm sec^{-1})	ϵ (mm sec^{-1})	Γ_{ex} (mm sec^{-1})
2.00	0.45	0.17	0.27
1.90	0.45	0.17	0.28
1.80	0.44	0.18	0.28
1.65	0.44	0.19	0.31
1.50	0.44	0.19	0.29
1.20	0.43	0.21	0.30

By X-ray diffraction, using a Debye-Scherrer camera with $\text{CuK}\alpha$ (Ni-filtered) radiation, the samples were found to be composed of single-phase spinel for all the compositions x . The lattice parameters (Table 1) were determined by reading the reflections 931, 844, 1020, 951, 1022, 953 in the range $\theta = 60^\circ$ – 90° . The corresponding lattice parameters were plotted against the Nelson-Riley function, and the a values were determined by extrapolation to $\theta = 90^\circ$.

XPS spectra were run on a VG Esca 3 Mk II instrument using $\text{Al K}\alpha_{1,2}$ (1486.6 eV) as exciting source. Samples were dusted on double-sided scotch adhesive

tape. The $\text{Cl}s$ peak (285.0 eV) from the tape was used as reference. Residual vacuum in the analyser chamber was typically 10^{-9} torr. Binding energy values are the average of the results of a minimum of four different samplings. The reproducibility of the measurements is in the range of ± 0.2 eV. Reference compounds, namely ZnO , Cr_2O_3 and Ga_2O_3 (Koch-Light) were used without further purification.

Mössbauer experiments were carried out using a conventional spectrometer operated in the constant acceleration mode. The source used was ^{57}Co in Pd. The samples were doped with ^{57}Fe as described above.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Mössbauer spectra

A typical Mössbauer spectrum of $\text{ZnCr}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ solid solutions is shown in Fig. 1. A conventional least-square method was used to fit the spectra. The results obtained at $T = 300$ K and at 77 K are reported in Tables 2 and 3, respectively.

The values of the isomer shifts are slightly smaller than the values for the trivalent iron oxides in octahedral coordination (0.35 – 0.45 mm sec^{-1}) [17]. This could be due to the fact that in our compounds the iron atoms are surrounded by gallium and chromium atoms and, therefore, the s -electron density at the nucleus could be slightly modified.

The small increase in δ with composition x (0.03 mm sec^{-1} from $x = 0.2$ to $x = 2.0$) may be related to: (i) modifications of the electron density at the nucleus due to the gallium substitution; (ii) pair-effects. The probability of pairs of ^{57}Fe increases with the chromium content, since the number of ^{57}Fe atoms is proportional to x . If the existence of pairs increases the electron density (the values of δ for the undiluted iron oxides are slightly higher), the observed increase in δ values with x may be related to pair-effects. In order to clarify this point, the sample ZnCr_2O_4 was doped with the rates of 0.5% and 1.0% ^{57}Fe of the total chromium content. In fact, Mössbauer spectra do not show any significant difference between the two concentrations, confirming the weakness of the pair-effects, if any.

The values of the quadrupole splitting $\epsilon = eQV_{zz}/4$ are typical of Fe^{3+} ions in octahedral symmetry with trigonal distortion. The small increase of ϵ with the decrease of x may indicate a very weak increase of the site distortion, as confirmed by the small increase of the experimental linewidth Γ_{ex} .

The variation of the hyperfine parameters with the temperature (Tables 2 and 3) does not show any anomalies. The values of ϵ are the same within the experimental errors and the variation of δ can be explained by the second-order Doppler effect.

Table 4. Binding energy values (eV) and, in parentheses, FWHM's (eV) for the compounds analysed. The accuracy is ± 0.2 eV

Compound	Cr2p		Cr3p	O1s	Zn2p3/2	Ga2p3/2
	3/2	1/2				
ZnO	—	—	—	531.4 (2.3)	1022.0 (2.4)	—
Ga ₂ O ₃	—	—	—	530.0 (2.4)	—	1117.1 (2.4)
Cr ₂ O ₃	576.8 (3.2)	586.8 (3.4)	44.1 (3.3)	530.4 (2.3)	—	—
ZnCr ₂ O ₄	577.4 (3.2)	587.3 (3.3)	44.6 (3.3)	531.4 (2.4)	1022.3 (2.3)	—
ZnCr _{1.9} Ga _{0.1} O ₄	577.2 (3.2)	587.0 (3.3)	44.2 (3.4)	531.0 (2.4)	1022.6 (2.3)	1118.4 (2.4)
ZnCr _{1.8} Ga _{0.2} O ₄	577.2 (3.3)	587.0 (3.4)	44.1 (3.2)	531.1 (2.2)	1022.3 (2.4)	1118.4 (2.5)
ZnCr _{1.6} Ga _{0.4} O ₄	577.2 (3.2)	587.0 (3.4)	44.1 (3.4)	530.8 (2.3)	1022.2 (2.4)	1118.3 (2.4)
ZnCr _{1.4} Ga _{0.6} O ₄	577.1 (3.2)	587.0 (3.3)	44.2 (3.2)	530.8 (2.2)	1022.0 (2.2)	1118.3 (2.4)
ZnCr _{1.0} Ga _{1.0} O ₄	577.3 (3.2)	587.1 (3.4)	44.1 (3.4)	531.0 (2.2)	1022.2 (2.4)	1118.4 (2.4)
ZnCr _{0.4} Ga _{1.6} O ₄	577.2 (3.3)	587.0 (3.4)	44.0 (3.4)	531.1 (2.2)	1022.1 (2.4)	1118.3 (2.4)
ZnCr _{0.2} Ga _{1.8} O ₄	577.1 (3.4)	587.0 (3.4)	—	531.1 (2.4)	1022.2 (2.4)	1118.4 (2.4)

Table 5. Binding energy values (eV) for the two components of the multiplet splitting of the Cr 3s orbital. The accuracy is ± 0.2 eV

Compound	Binding energy		ΔE (Multiplet Splitting)
Cr ₂ O ₃	75.6	79.6	4.0
ZnCr ₂ O ₄	76.1	79.9	3.8
ZnCr _{1.9} Ga _{0.1} O ₄	75.9	79.8	3.9
ZnCr _{1.8} Ga _{0.2} O ₄	75.9	79.7	3.8
ZnCr _{1.6} Ga _{0.4} O ₄	75.8	79.6	3.8
ZnCr _{1.4} Ga _{0.6} O ₄	76.0	79.8	3.8
ZnCr _{1.0} Ga _{1.0} O ₄	75.9	79.6	3.7

3.2. XPS spectra

The Cr^{3+} ion presents an unfilled d -shell (d^3 configuration), so that more than one final state can occur upon core electron ionisation, giving rise to two kinds of phenomena:

(i) "shake-up" excitation, when, simultaneously with the core electron ejection, an outer electron is promoted from a valence orbital to an occupied one via a monopole excitation (i.e. $\Delta l = \Delta s = \Delta j = 0$). This phenomenon is revealed in XPS spectra as a satellite signal spaced — to a first approximation — from the main peak to the same extent as the energy separation

between the orbitals involved in the transition (18);

(ii) "multiplet splitting" which is the exchange interaction between the three d -electrons and an unpaired electron (e.g. $3s$) resulting from the photo-ionisation process. On the ground of theoretical data [19, 20] one can predict that the higher is the delocalisation of the d -electrons over bound atoms (say the bond covalency), the lower will be the Cr $3s$ multiplet splitting.

Table 4 shows the binding energy (b.e.) values and the FWHM's (full width at half maximum) for the compounds analysed.

Table 6. Values of the shake-up energy separations (eV) from the Cr 2p_{1/2}, Cr 3p and O 1s peaks for Cr₂O₃ and ZnCr_xGa_{2-x}O₄ solid solutions. The accuracy is ± 0.5 eV

Compound	Cr2p _{1/2}	Cr3p	O1s
Cr ₂ O ₃	12.0	12.0 21.0	12.0 17.0 25.0
ZnCr ₂ O ₄	11.5	12.0	25.0
ZnCr _{1.9} Ga _{0.1} O ₄	12.0	12.0	25.0
ZnCr _{1.8} Ga _{0.2} O ₄	13.0	12.0	25.0
ZnCr _{1.6} Ga _{0.4} O ₄	12.0	12.5	23.0
ZnCr _{1.4} Ga _{0.6} O ₄	12.0	12.5	25.0
ZnCr _{1.0} Ga _{1.0} O ₄	12.0	13.0	23.0
ZnCr _{0.4} Ga _{1.6} O ₄	11.0	—	23.0
ZnCr _{0.2} Ga _{1.8} O ₄	11.0	—	24.0

It is worth stressing that all the Cr 2p_{3/2} b.e. values for the spinel compounds lie, within the experimental errors, at an average value of ca. 577.2 eV, slightly larger than those for Cr₂O₃. The difference could be attributed to a different Madelung potential contribution in the spinels and in the oxide. All of the Cr 2p peaks exhibit a quite similar FWHM value (about 3.2 eV) close to those already observed by Allen *et al.* [21] for 3d³ Cr compounds.

Table 5 shows the Cr 3s multiplet splittings for Cr₂O₃ and the spinel series, with the exception of the most dilute compounds because of the low concentration in Cr³⁺ ions coupled to the very small photo-ionisation cross-section of the Cr 3s orbital [22]. Only a small difference in the ΔE values exists between Cr₂O₃ and the spinels which exhibit a quite similar energy separation of ca. 3.8 eV. Short-range effects, due to the difference in electronegativity (Cr–O bond), are monitored very well by XPS experiments; in fact, multiplet splittings very much depends on the nature of the element bound to the transition atom: a difference of about 1 eV is reported between CrF₃ (4.2 eV) and CrBr₃ (3.1) [20]. Therefore, the quite similar ΔE values (Table 5) indicate, in our opinion, a similar covalency degree in all the ZnCr_xGa_{2-x}O₄ solid solutions, independently of their composition.

In Table 6 the values of the shake-up energy separations from the main peak are reported. Even in this instance there is no appreciable difference between different loadings. Our data, however, fit very well with other measurements [23] by which, for oxy-chromite systems, the presence of such a satellite signal is generally explained in terms of (O2p) $e_g^b \rightarrow$ (Cr 3d) e_g^a electron back-donation.

In conclusion, Mössbauer and XPS spectra analyses indicated that in the spinel solution ZnCr_xGa_{2-x}O₄ no significant change in the electronic structure of Cr³⁺ ions occur.

Only a small increase in the lattice parameters a and in the octahedral site distortion with the gallium content was observed. Therefore, we can expect that the magnetic exchange integral does not change significantly in the whole concentration range.

From this point of view, the solid solutions ZnCr_xGa_{2-x}O₄ seem suitable for the application of percolation theory in the octahedral spinel sublattice; magnetic investigations are in progress [24].

Acknowledgements – Mr G. Cossu is gratefully acknowledged for technical assistance and help in running the XPS spectra.

REFERENCES

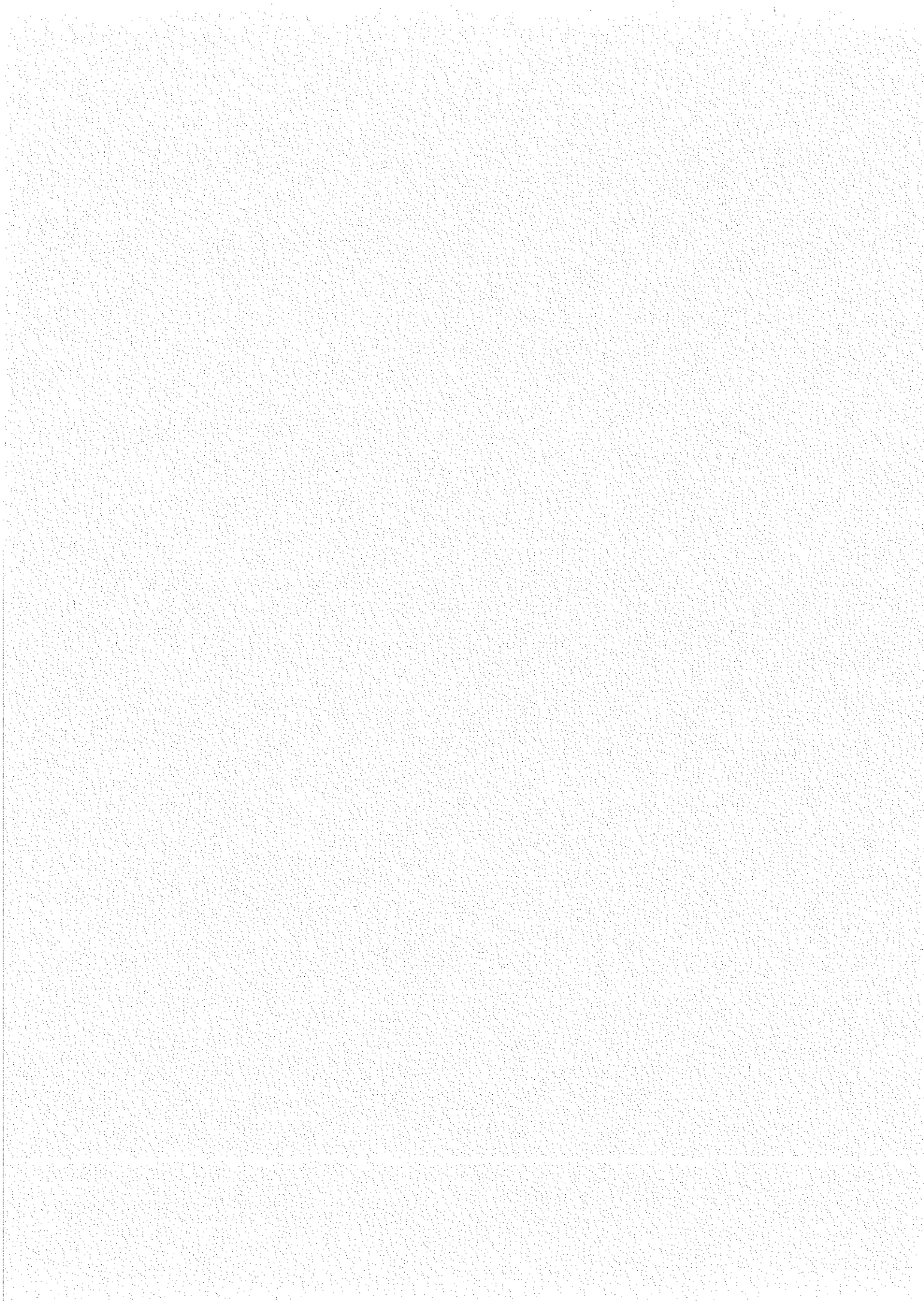
1. R.B. Stinchombe, *J. Phys.* C13, 3723 (1980).
2. S. Sarbach, *J. Phys. C* 13, 5059 (1980).
3. N. Boccaro, A. Ben Youssef & M. Hamedoun, *Phys. Lett.* 70A, 347 (1979).
4. O. Okada, *J. Phys. Soc. Japan* 48, 391 (1980).
5. D. Fiorani, A. Lapicciarella & S. Viticoli, *J. Magn. Magn. Mat.* 15, 1311 (1980).
6. H. Maletta & P. Convert, *Phys. Rev. Lett.* 42, 108 (1979).
7. V.K.S. Shanta & S. Kirckpatrick, *Adv. Phys.* 20, 325 (1971).
8. S.R. Broadbent & J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53, 629 (1957).
9. D.J. Breed, K. Giljanse, J.W.E. Sterkenburg & A.R. Miedema, *Physica* 68, 303 (1973).
10. H.H. Heikens, R.S. Kuindersma, C.F. Van Bruggen & C. Haas, *J. Magn. Magn. Mat.* 8, 130 (1978).
11. D. Fiorani & S. Viticoli, *Solid State Commun.* 29, 239 (1979).
12. D. Fiorani, L. Gastaldi, A. Lapicciarella, S. Viticoli & N. Tommasini, *Solid State Commun.* 32, 831 (1979).
13. D. Fiorani & S. Viticoli, *J. Chem. Phys. Solids* 41, 1041 (1980).
14. R. Plumier, Thesis (1968).
15. J. Hornstra & E. Keulen, *Phil. Res. Rept.* 27, 76 (1972).

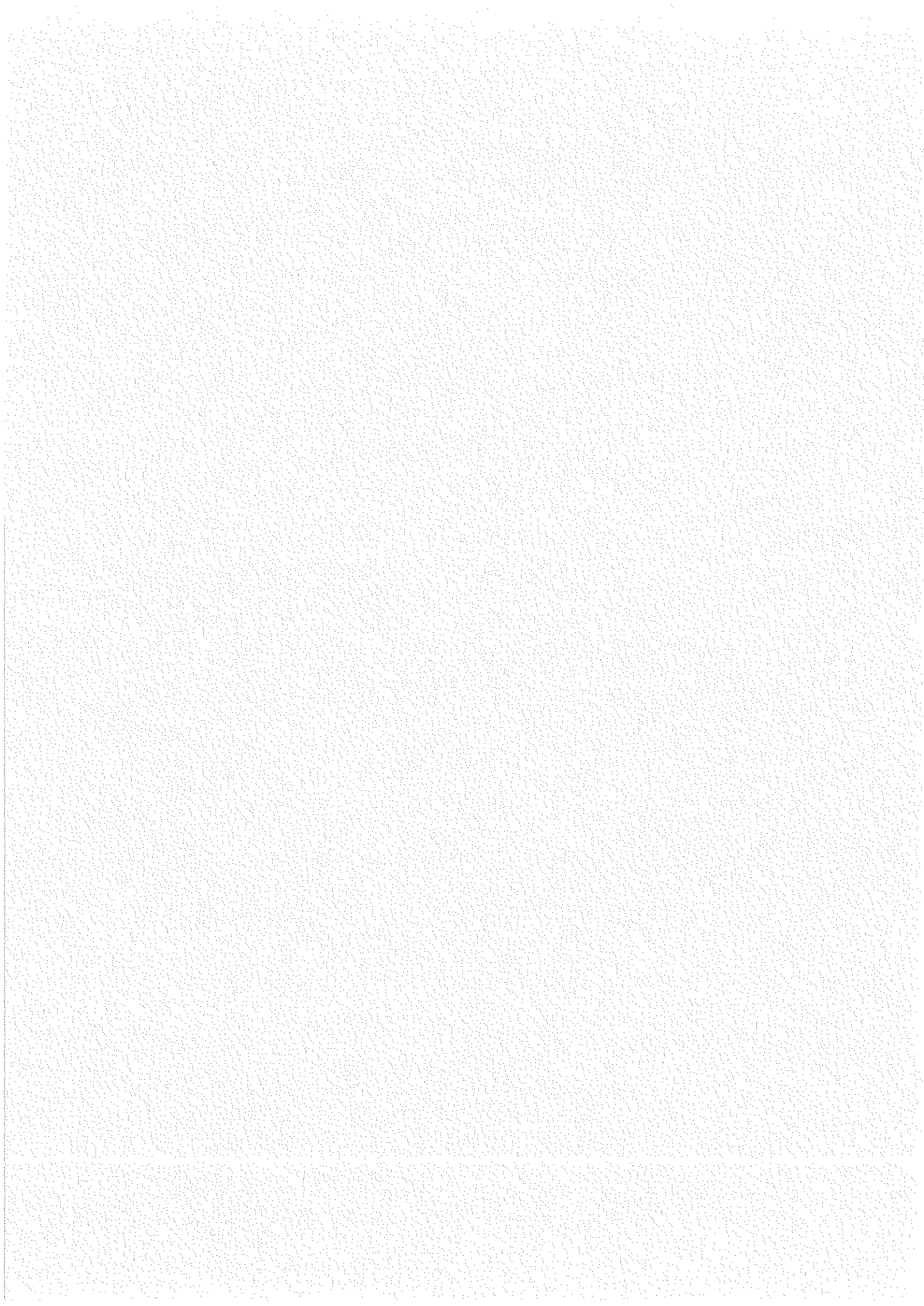
16. F. Gesmundo, *N. Cimento* **25**, 795 (1975).
17. R. Ingalls & F. Van Der Woude, *Mössbauer Isomer Shifts*, (Edited by G.K. Shenoy & F.F. Wagner), Ch. 7, p. 361. North-Holland, Amsterdam (1978).
18. T.A. Carlson, J.C. Carver, L.J. Saethre, F.G. Santibanez & G.A. Vernon, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 247 (1974).
19. C.S. Fadley & D.A. Shirley, *Phys. Rev. A* **2**, 1109 (1970).
20. J.C. Carver, G.K. Schweitzer & T.A. Carlson, *J. Chem. Phys.* **57**, 973 (1972).
21. G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper & P.M. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1675 (1973).
22. J.H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
23. I. Ikemoto, K. Ishi, S. Kinoshita, H. Kuroda, M.A.A. Franco & J.M. Thomas, *J. Solid State Chem.* **15**, 425 (1976).
24. D. Fiorani & S. Viticoli, *26th Ann. Conf. Magn. Mat.*, Dallas (1980).

CHAPITRE III

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

DU SYSTEME $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$





MAGNETIC PHASE DIAGRAM OF $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ SPINELS : AN ANTIFERROMAGNETIC FRUSTRATED LATTICE

D. FIORANI, S. VITICOLI, J.L. DORMANN, J.L. THOLENCE, J. HAMMANN,
A.P. MURANI and J.L. SOUBEYROUX

J. Phys. C : Solid State Phys. 16 (1983) 3175.

Résumé

Dans cet article, nous avons présenté une version simplifiée du diagramme de phase magnétique (Fig. 1) du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, résultant des mesures préliminaires de susceptibilité (en continu et en alternatif), de diffraction de neutrons et de spectroscopie Mössbauer.

Le spinelle pur ZnCr_2O_4 est un antiferromagnétique qui présente une transition du premier ordre à basse température (13 K) avec une distorsion tétragonale au-dessous de T_N . Les interactions à courte portée sont très fortes ($\theta = -392$ K) et le très faible rapport $\frac{T_N}{|\theta|} = 0.03$ reflète la présence d'importants effets de frustration dans le réseau.

L'introduction d'une petite fraction d'impuretés non magnétiques perturbe l'ordre antiferromagnétique à longue distance, qui subsiste pour $x > 0.85$, et stabilise une phase verre de spin pour $0.40 \leq x < 0.85$. La concentration critique pour l'ordre antiferromagnétique ($x_c = 0.85$) est beaucoup plus élevée que le seuil de percolation pour le sous-réseau octaédrique du spinelle ($p_c = 0.401$), conséquence du degré élevé de frustration dans ce système (frustration topologique).

On peut distinguer trois régions de concentrations dans le diagramme de phase magnétique :

I) $0.85 < x < 1.00$

On observe un ordre antiferromagnétique aussi bien par diffraction de neutrons que par les mesures de susceptibilité et de spectroscopie Mössbauer. Une seule température caractéristique est obtenue par les différentes techniques pour cet ordre A.F.

En diminuant x , cet ordre A.F. devient de plus en plus perturbé, concernant une fraction de plus en plus petite de spins. Une fraction croissante de spins se situe alors dans des clusters A.F. (superparamagnétiques). Ceci est montré par les différentes techniques :

- Diffraction des neutrons : l'intensité des réflexions magnétiques diminue rapidement au profit d'une large bosse de diffusion diffuse (Fig. 2).
- Mesures de susceptibilité : l'anomalie correspondant à la température de Néel devient de moins en moins marquée, du fait de la contribution croissante des entités paramagnétiques (Fig. 3).
- Spectres Mössbauer : le spectre magnétique, qui peut être fitté par une distribution de champs hyperfins, devient de plus en plus large et son intensité diminue progressivement au profit d'un doublet paramagnétique (Fig. 4).

Au-dessous de 1 K la susceptibilité montre un comportement paramagnétique dû à des spins libres, dont l'existence est liée à la frustration (spins fous) (Fig. 3).

II) $0.40 \leq x \leq 0.85$

Il n'y a plus d'évidence d'antiferromagnétisme étendu par diffraction de neutrons (jusqu'à 1.5 K, la température plus basse obtenue par le cryostat), qui montre seulement la bosse de diffusion diffuse (Fig. 2). Seul l'effet Mössbauer permet encore de détecter (jusqu'à $x = 0.75$) un ordre A.F. fortement perturbé dans des petits clusters.

L'existence d'une phase verre de spin est montrée par un pic de susceptibilité à T_g (Fig. 5) qui dépend de la fréquence, par les propriétés d'irréversibilité (aimantation rémanente) et par les spectres Mössbauer.

III) $x < 0.40$

Le régime devient paramagnétique mais organisé en très petits clusters ($x < p_c$) comme le montre les déviations à la loi de Curie-Weiss à basse température.

Magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinels: an antiferromagnetic frustrated lattice

D Fiorani[†], S Viticoli[†], J L Dormann[‡], J L Tholence[§], J Hamman^{||},
A P Murani[¶] and J L Soubeyrou[¶]

[†] Istituto di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei
Composti di Coordinazione, CNR, Area della Ricerca di Roma, Via Salaria Km 29.5,
Casella Postale 10-00016 Monterotondo Stazione, Italy

[‡] Laboratoire de Magnetisme, CNRS, Place A Briand, 92190 Meudon, Bellevue, France

[§] Centre de Recherches sur les Très Basses Temperatures, CNRS, BP 166X, 38042
Grenoble Cedex, France

^{||} Centre Etudes Nucleaires, Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[¶] Institut Laue-Langevin, 38042 Grenoble Cedex, France

Received 2 December 1982

Abstract. The magnetic phase diagram of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ has been experimentally determined by using low-field DC and AC susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mössbauer spectroscopy. A spin glass behaviour has been found in the concentration range $0.40 \leq x < 0.85$; this behaviour is a result of the frustration inherent in the octahedral spinel sublattice with antiferromagnetic interactions only.

1. Introduction

It is now widely accepted that frustration plays an essential role in determining spin glass properties (Toulouse 1977). In metallic spin glasses the frustration is inherent in the oscillatory form of the RKKY interaction, while in insulating ones it occurs between short-ranged exchange interactions.

It is known that the existence of interactions of opposite sign, e.g. in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (Maletta and Felsch 1979), $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ (Alba *et al* 1981, 1982, Fiorani *et al* 1982, Viticoli *et al* 1982) and $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$ (Alba *et al* 1982), is not a necessary condition for spin glass behaviour in insulators. Indeed spin glass properties have been found even in topologically frustrated systems with only antiferromagnetic interactions, e.g. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Galazka *et al* 1980, Escorne and Mauger 1982, Escorne *et al* 1981) and $\text{Hg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ (Nagata *et al* 1980). The spin glass freezing in these systems is a result of the frustration inherent in the underlying lattice, as first suggested by De Seze (1977).

A spin glass phase has been predicted even for the antiferromagnetic B-spinel (a spinel lattice with magnetic ions in octahedral sites only), which has high ground-state degeneracy (taking into consideration only NN interactions), if a sufficient number of non-magnetic substitutional impurities are introduced (Villain 1979, Poole and Farach 1982).

In the present paper we report an experimental determination of the magnetic phase diagram of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, representing an example of an antiferromagnetic B-spinel in which only antiferromagnetic interactions are present, predominantly between nearest neighbours.

The pure magnetic spinel ZnCr_2O_4 is an antiferromagnet with very strong antiferromagnetic interactions ($\theta_p = -392$ K (Baltzer *et al* 1966), which undergoes a first-order magnetic transition ($T_N = 13$ K), with a tetragonal distortion below T_N (Plumier *et al* 1977, Hartman-Boutron *et al* 1969). Without this distortion, the magnetic state of this compound should be a 'collective paramagnetism' (Villain 1979). The very low ratio $T_N/|\theta_p| = 0.03$ already suggests the presence of a substantial degree of frustration in the lattice.

The magnetic study of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ performed by low-field susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mossbauer spectroscopy has given evidence of the existence of a spin glass phase in the concentration range $0.40 \leq x < 0.85$.

2. Experimental details

ZnCr_2O_4 and ZnGa_2O_4 , both normal spinels, form solid solutions through all the concentration range, as shown by x-ray diffraction, with gallium atoms replacing chromium atoms in the octahedral sites. $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ solid solutions were prepared following a procedure described by Battistoni *et al* 1981. These authors also reported that lattice properties are not appreciably modified by the substitution, and that the lattice parameters vary very little across the series ($a_{\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.330$ Å; $a_{\text{ZnGa}_2\text{O}_4} = 8.333$ Å). Moreover, the dilution does not appreciably change the electronic structure of the chromium ions, as indicated by the negligible variation of the room-temperature parameters of both the xps and the Mössbauer spectra (Battistoni *et al* 1981). Therefore the interaction between magnetic ions should not be modified when non-magnetic impurities are introduced in the lattice.

2.1. Susceptibility measurements

Low-field susceptibility measurements were performed with a SQUID magnetometer (magnetic field of ≈ 300 mOe) in the temperature range $1.5 \leq T \leq 40$ K and by an extraction method in the temperature range $0.05 \text{ K} \leq T \leq 4.20$ K using an apparatus provided with an adiabatic demagnetisation cryostat.

The susceptibility was measured by the SQUID magnetometer in two ways: (i) after cooling in zero field to the lowest temperature, the field was applied and was held constant during the measurement, with increasing temperature (χ_{ZFC}); and (ii) after cooling at the same constant field the measurement was made with increasing temperature (χ_{FC}).

Measurements were made by the extraction method as follows: the sample was field-cooled ($H = 300$ Oe: a higher field was used because the sensitivity was lower than that of the SQUID magnetometer) and at each temperature two magnetisations were measured: $M(H)$, the magnetisation at the field H ; and the remanent magnetisation M_r measured at zero field after suppression of the cooling field. Two susceptibilities were deduced: the total field-cooled susceptibility $\chi_T = M(H)/H$; and the reversible susceptibility $\chi_{\text{rev}} = (M(H) - M_r)/H$.

AC susceptibility measurements were performed in the temperature range $1.5 \leq T \leq 40$ K using a mutual inductance bridge at $\nu = 17$ Hz.

2.2. Neutron diffraction experiments

Neutron scattering experiments were performed on the D2 diffractometer at the Institut Laue-Langevin (Grenoble) using neutrons of wavelength $2.37 \text{ \AA}$ obtained with a Ge(111) monochromator. The measurements were obtained as a function of temperature in the range $1.5 \leq T \leq 293$ K.

2.3. Mössbauer spectra

Mössbauer spectra were measured as functions of temperature ($T \geq 4.2$ K) on the ^{57}Fe -doped samples using a conventional spectrometer operated in the constant-acceleration mode. The source was ^{57}Co in Pt.

3. Results and discussion

Low-field DC and AC susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mössbauer effect measurements have allowed us to derive the magnetic phase diagram of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ system, as given in figure 1. We distinguish three different regions of composition.

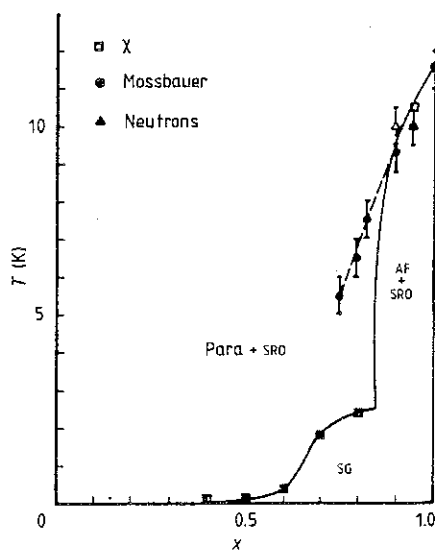


Figure 1. Magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

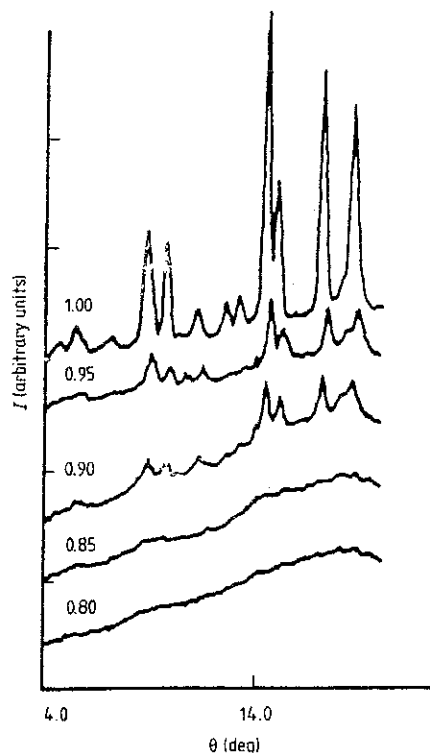


Figure 2. The difference between the intensity at $T = 1.5$ K and that at $T = 293$ K taken as background, obtained by neutron diffraction measurements. The values on the spectra are of x .

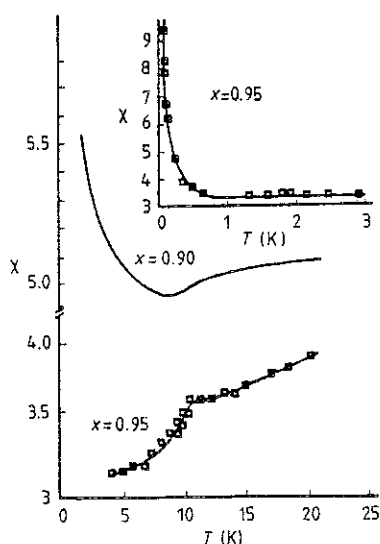


Figure 3. Temperature dependence of the susceptibility for $x = 0.90$ (χ_{ZFC} measured by the SQUID magnetometer) and for $x = 0.95$ (χ_{AC} at $\nu = 17$ Hz for $T > 4.2$ K; in the inset: χ_{ev} for $T < 4.2$ K, measured by the extraction method) in 10^3 emu/mol Cr^{3+} .

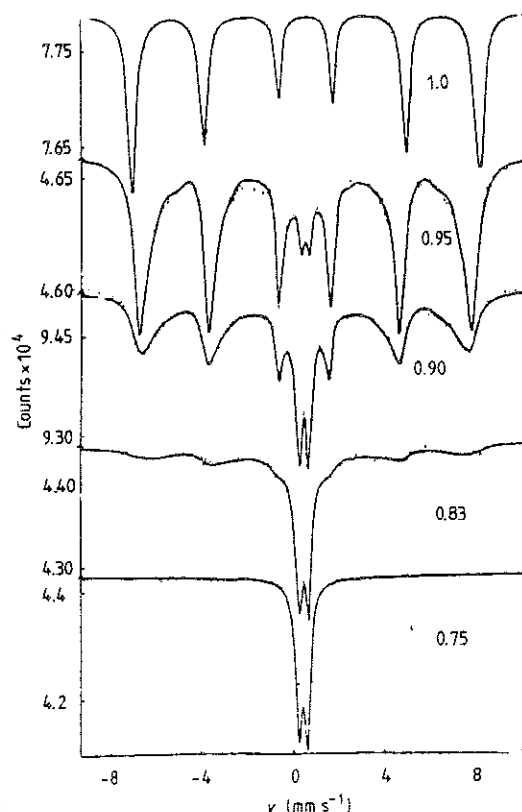


Figure 4. Mossbauer spectra of $\text{ZnCr}_2\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ doped with ^{57}Fe for different values of x (given on spectra) at 4.2 K; the full curve corresponds to the fitted spectra.

3.1. $0.85 < x \leq 1.00$

Neutron diffraction spectra at $T = 1.5$ K indicate the existence of long-range magnetic order, as shown by the presence of a pattern of magnetic Bragg reflections (figure 2). The same pattern of magnetic peaks is observed for $x = 1.0$, 0.95 and 0.90, indicating that there is no change of magnetic structure with composition.

For $x = 0.95$ and 0.90, however, the magnetic peaks are on top of a broad diffuse hump indicating the existence of long-range-ordered magnetic structure as well as some short-range order. The short-range-order characteristics become much more important with decreasing x .

The data show that the introduction of only 5% of non-magnetic impurities (Ga^{3+} ions) is sufficient to produce a large degree of disorder in the lattice, as clearly shown by the progressive reduction of the intensity of magnetic reflections with dilution, reflecting the decrease in the number of chromium spins antiferromagnetically ordered, and the concomitant increase of the diffuse scattering.

The temperature evolution of the short-range order has been determined for $x = 0.95$ and 0.90 by subtraction of the spectrum at $T = 293$ K as background. The diffuse scattering increases with decreasing temperature until a maximum is reached at the Néel

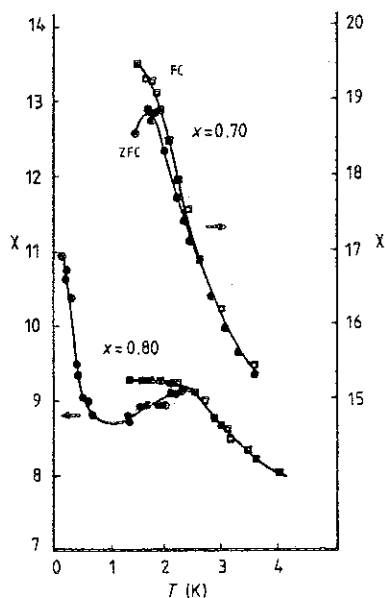


Figure 5. Temperature dependence of the susceptibility for $x = 0.70$ ($\bullet$ χ_{ZFC} ; $\square$ χ_{FC} measured by the SQUID magnetometer) and for $x = 0.80$ ($\bullet$ χ_{rev} ; $\square$ χ_{T} measured by the extraction method) in $10^3 \text{ emu/mol Cr}^{3+}$.

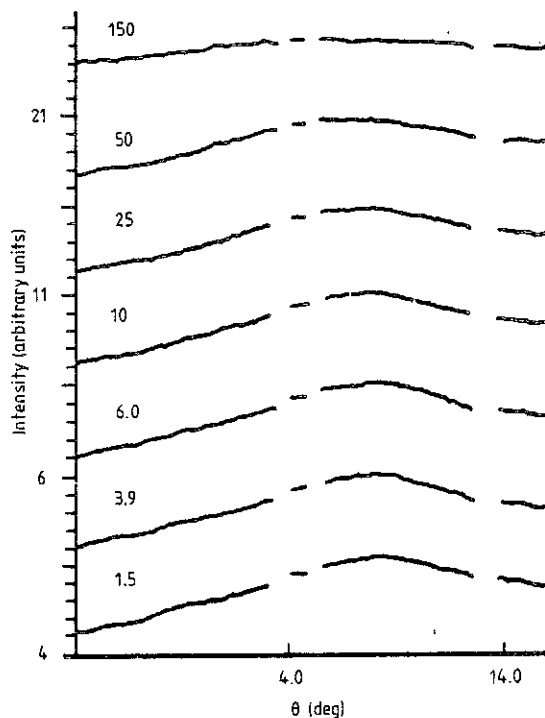


Figure 6. The difference spectra for various temperatures T (given on spectra in K) relative to the spectrum at 293 K taken as background obtained by neutron diffraction measurements. The q -region of the strong nuclear peaks is omitted in the plots.

temperature. The subsequent decrease results from the onset of long-range order which reduces the number of spins contributing to the diffuse scattering.

The AC susceptibility measurements (figure 3) for $x = 0.95$ show a discontinuity at the temperature $T = 10.5 \text{ K}$, below which the susceptibility decreases slowly, corresponding to the Néel temperature deduced by neutron diffraction experiments. Low-field χ_{DC} measurements (performed using a SQUID magnetometer) show a much smaller anomaly at T_N that is the same for both ZFC and FC susceptibilities. The presence of some disorder, coexisting with the antiferromagnetic order, makes it difficult to obtain clear evidence of the antiferromagnetic transition. The DC susceptibility measurements performed at $x = 0.95$ for temperatures down to 50 mK (figure 3) show an increase of the susceptibility below 1 K following a paramagnetic behaviour. For $x = 0.90$ the contribution to the susceptibility arising from disordered spins becomes dominant at low temperatures and does not allow clear evidence of a Néel point; any such evidence is overshadowed by a $1/T$ paramagnetic contribution below $T = 9 \text{ K}$.

Mössbauer spectra at $T = 4.2 \text{ K}$ (figure 4) show a magnetic hyperfine pattern for $x = 1$ and the superposition of an enlarged sextuplet and a paramagnetic doublet for $x = 0.95$ and 0.90 (Dormann *et al* 1982). The temperatures up to which the hyperfine pattern appears agree (within the error $\pm 0.5 \text{ K}$) with the Néel temperatures deduced by neutron diffraction experiments. With decreasing x the progressive increase of the

paramagnetic doublet with respect to the hyperfine pattern gives further evidence of the rapid evolution of the disorder with the introduction of non-magnetic impurities, in agreement with neutron diffraction and susceptibility data.

The enlarged shape of the sextuplet can be interpreted by assuming a distribution of hyperfine fields, and also spin-spin relaxation phenomena due to disorder. When x decreases the width of the distribution increases because of the influence of the groups of short-ranged-correlated spins.

An experiment (Dormann *et al* 1982) with an applied field of 4.5 T has been performed for $x = 0.9$. In this case the paramagnetic component due to short-range-correlated spin disappears: without an applied field the ground state of such groups of spin is degenerate and the application of a magnetic field has the effect of reducing the degeneracy.

In this range of composition the magnetic phase corresponds to a mixed state. At a temperature much higher than T_N , groups of short-range-correlated spins, with a degenerate ground state, appear. At T_N a partial antiferromagnetic order is established while groups of short-range-correlated spins should still be present down to 0 K, in agreement with the very low-temperature susceptibility data. The number of these spins, whose existence is related to frustration, increases when x decreases.

In this range of composition neutron diffraction, susceptibility measurements and Mössbauer experiments all give the same transition temperatures, which are therefore independent of time, unlike the case for $x < 0.85$.

3.2. $0.40 \leq x < 0.85$

Low-field DC and AC susceptibility measurements show a peak at a temperature T_F , which is dependent on frequency, and the appearance of irreversible properties, indicating the existence of a spin glass phase in this region of concentration (Fiorani *et al* 1983) (see figure 5).

For $x = 0.80$ a paramagnetic behaviour (the susceptibility follows the law $\chi = \chi_0 + C/T$) is followed below $T = 1$ K, as reported for $x = 0.95$, revealing the presence of some spins that are not frozen below T_F . Such loose spins are spins or clusters of spins with very weak magnetic moments (quasi-compensated clusters) for which the internal fields coming from the neighbours cancel. The existence of this type of spins (entropic spins; Rammal *et al* 1979) has been theoretically predicted in frustrated systems (Rammal *et al* 1979, Bray *et al* 1978) and has been experimentally verified in other frustrated lattices with antiferromagnetic interactions only (Escorne and Mauger 1982, Escorne *et al* 1981).

Neutron diffraction spectra at $T = 1.5$ K, the lowest temperature attainable with the ^4He cryostat used, show only short-range-order characteristics for $x \leq 0.80$. On increasing the temperature the diffuse peak becomes broader and weaker, reflecting the thermal disruption of short-range magnetic correlations (figure 6). For the composition $x = 0.80$ we have verified that the evolution of the short-range order is continuous across the freezing temperature ($T_f(\nu = 17 \text{ Hz}) = 2.50 \text{ K}$). The short-range magnetic order persists up to temperatures ($T \geq 150 \text{ K}$) much higher than the freezing temperatures. This fact indicates that strong short-ranged spin correlations are established at high temperatures, as confirmed by susceptibility measurements showing large deviations from the Curie-Weiss law.

Mössbauer spectra at $T = 4.2$ K, the lowest temperature attainable with our cryostat, show that down to $x = 0.75$ there is a superposition of a broad hyperfine pattern, fitted

with a distribution of hyperfine fields, and a paramagnetic doublet whose intensity increases with decreasing x (Dormann *et al* 1982). For $x < 0.75$, only a paramagnetic doublet is left at $T = 4.2$ K. The temperatures of appearance of the hyperfine patterns, shown in the phase diagram (figure 1), are higher than the freezing temperatures deduced from susceptibility measurements, reflecting the dynamical effect related to the shorter measuring time ($t_m = 2 \times 10^{-8}$ s).

A preliminary spectrum for $x = 0.82$ obtained with an applied field of 4 T shows the disappearance of the paramagnetic component. This fact confirms the hypothesis of entropic clusters.

For $x \leq 0.6$ a clear reduction of the freezing temperature is observed in the phase diagram (figure 1). This behaviour cannot be interpreted as a blocking of superparamagnetic clusters because $x > p_c$ ($p_c = 0.401$ is the nearest-neighbour percolation threshold; see Fiorani *et al* 1979).

3.3. $x < 0.4$

For these concentrations the susceptibility measurements do not reveal any discontinuity down 50 mK, the lowest temperature we could reach, but only deviations from the Curie-Weiss law, associated with the presence of quasi-compensated clusters.

4. Conclusions

Experimental evidence for the presence of a spin glass region in the magnetic phase diagram of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ system has been given. The nearest-neighbour percolation threshold p_c ($p_c = 0.401$), calculated by Monte Carlo simulation for the octahedral spinel sublattice (Fiorani *et al* 1979), is much lower than the experimental critical concentration for the antiferromagnetic order ($x_c = 0.85$), reflecting the high degree of frustration present in this system when it has only antiferromagnetic interactions. The experimental data give evidence that short-range spin correlations, already established at relatively high temperatures, are dominant in the system, and strongly influence the magnetic behaviour.

Acknowledgments

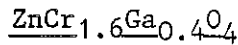
One of the authors (DF) is indebted to the 'Centre de Recherches sur les Très Basses Températures' (CNRS), Grenoble, where part of the low-field susceptibility measurements were performed during a stay sponsored by Nato fellowship. Thanks are also due to Dr K Matho and to Dr R Rammal for useful discussions. The work was supported in part by the Nato research grant No 048-81.

References

- Alba M, Hammann J and Nogués M 1981 *Physica B* **107** 627
- 1982 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** 5441
- Baltzer P K, Woytowicz P J, Robbins M and Lopatin E 1966 *Phys. Rev.* **151** 367
- Battistoni C, Dormann J L, Fiorani D, Paparazzo E and Viticoli S 1981 *Solid State Commun.* **39** 581
- Bray A J, Moore M A and Reed P J 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 1187

- De Seze L 1977 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10** 23
- Dormann J L, Fiorani D and Viticoli S 1982 *Proc. Int. Conf. Applications of the Mossbauer effect (Jaipur, India) 1981* ed. The Indian National Science Academy
- Escorne M and Mauger A 1982 *Phys. Rev. B* **25** 4674
- Escorne M, Mauger A, Triboulet R and Tholence J L 1981 *Physica B* **107** 309
- Fiorani D, Gastaldi L, Lapicciarella A, Viticoli S and Tomassini N 1979 *Solid State Commun.* **32** 831
- Fiorani D, Nogues M and Viticoli S 1982 *Solid State Commun.* **41** 537
- Fiorani D, Viticoli S, Dormann J L, Nogues M, Tholence J L, Hammann J and Murani A P 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**
- Galazka R R, Nagata S and Keesom P K 1980 *Phys. Rev. B* **22** 3344
- Hartmann-Boutron F, Gerard A, Imbert P, Kleibergerard and Varret F 1969 *C.R. Acad. Sci., Paris B* **268** 906
- Maletta H and Felsch W 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1245
- Nagata S, Galazka R R, Mullin D P, Akbarzadeh H, Khattak G D, Furdyna J K and Keesom P H 1980 *Phys. Rev. B* **22** 3331
- Plumier R, Lecomte M and Sougi M 1977 *J. Physique Lett.* **38** L149
- Poole C P and Farach A 1982 *Z. Phys. B* **47** 55
- Rammai R, Suchail R and Maynard R 1979 *Solid State Commun.* **34** 487
- Toulouse G 1977 *Commun. Phys.* **2** 115
- Villain J 1979 *Z. Phys. B* **33** 31
- Viticoli S, Fiorani D, Nogues M and Dormann J L 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6085

SPIN-GLASS BEHAVIOUR IN AN ANTIFERROMAGNETIC FRUSTRATED SPINEL :



D. FIORANI, S. VITICOLI, J.L. DORMANN, J.L. THOLENCE and A.P. MURANI

Phys. Rev. B 30 (1984) 2776.

RESUME

Dans cet article, nous avons présenté une étude détaillée des propriétés magnétiques du composé $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, qui se situe dans la région verre de spin du diagramme de phase magnétique du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

L'étude a été effectuée à l'aide de différentes techniques : susceptibilité en champ faible (en continu et en alternatif), diffraction de neutrons, spectroscopie Mössbauer et R.P.E.

La température de gel T_g dépend du temps de mesure (Fig. 3,7) : $T_g(t_m = 40 \text{ s} ; \chi_{DC}) = 2.40 \pm 0.05 \text{ K}$; $T_g(\nu = 17 \text{ Hz}) = 2.50 \pm 0.05 \text{ K}$; $T_g(\nu = 198 \text{ Hz}) = 2.65 \pm 0.05 \text{ K}$. La sensibilité de T_g à la fréquence de mesure, définie par $\frac{\Delta T_g}{T_g \log \nu}$ est égale à 5.10^{-2} , plus élevée d'un ordre de grandeur de celle (5.10^{-3}) obtenu pour les verres de spin canoniques CuMn et AgMn . Ceci montre clairement que, dans notre système isolant où les interactions à courte portée sont dominantes, le gel est moins coopératif.

La variation thermique de l'aimantation thermorémanente suit une loi exponentielle $\text{TRM}(T, H, t) = \text{TRM}(0) \exp(-\beta T)$ avec un coefficient β ($t = 30 \text{ s}$) qui augmente avec le champ de refroidissement [$\beta(H=0.3 \text{ kOe}) = 1.49$; $\beta(H=2.0 \text{ kOe}) = 1.64$; $\beta(H=2.9 \text{ kOe}) = 2.19$] (Fig. 8,9). La TRM ne s'annule pas à T_g et sa variation thermique est encore de type exponentiel mais avec un coefficient plus faible pour $T > T_g$ (Fig. 9). La par-

tie haute-température de la TRM correspond au blocage de la fraction résiduelle de clusters A.F. perturbés (dont l'existence est montrée par spectroscopie Mössbauer).

La dépendance en fonction du temps de la TRM suit une loi de puissance du type $TRM(T,H,t) = TRM(T,H,0)t^{-\alpha}$, avec un exposant α qui dépend du champ [$\alpha(H=2.0 \text{ kOe}) = 5.3 \cdot 10^{-2}$; $\alpha(H=2.9 \text{ kOe}) = 6.8 \cdot 10^{-2}$] (Fig. 10). Le type de variation de la TRM avec la température et le temps est cohérent avec un processus de blocage thermiquement activé.

Au-dessous de 1 K (Fig. 3), la susceptibilité a un comportement paramagnétique dû à la présence d'une certaine fraction de spins libres ($4 \cdot 10^{-3}$ si on les considère comme des spins $3/2$ réellement indépendants) dont l'existence est liée à la frustration (spins fous). Ces spins ne sont pas réellement isolés (pour cette concentration élevée en chrome, ils seraient en quantité négligeable) mais ils interagissent avec le reste du système en champ local nul. Cependant, ils voient des champs internes, dus aux voisins, dont la résultante s'annule.

Les spectres de diffraction des neutrons ne montrent pas (jusqu'à la température la plus basse atteinte, 1.5 K) de réflexions magnétiques, mais seulement une large bosse de diffusion diffuse liée à l'ordre à courte distance (Fig. 14). Cette bosse persiste jusqu'à haute température indiquant l'existence de fortes corrélations magnétiques à courte distance (premiers voisins) (Fig. 14,15).

Les expériences Mössbauer montrent l'apparition d'un spectre hyperfin très élargi à $T = 6.5 \text{ K}$ (persistance de clusters A.F. résiduels non détectables aux neutrons parce que trop petits) dont l'intensité augmente en diminuant la température (Fig. 16,17). En diminuant la température (Fig. 16,17), la forme du sextuplet évolue d'une forme largement influencée par les phénomènes de relaxation (évidence de clusters avec une distribution de temps de relaxation) vers une forme

décrite par une distribution statique de champs hyperfins. Les températures de blocage des différents clusters sont distribuées autour de T_g , qui pour le temps de mesure Mössbauer ($t = 2 \cdot 10^{-8}$ s) peut être estimée à 3.3 K. A $T = 1.8$ K (la température la plus basse), le spectre est bien décrit par une distribution symétrique de champs hyperfins ($\langle H \rangle = 395$ kOe ; largeur à demi-hauteur ≈ 90 kOe) cohérent avec un état verre de spin.

Ces résultats, cohérents avec ceux obtenus par d'autres techniques, nous permettent de conclure à un gel entre clusters dans notre échantillon plutôt qu'à un vrai verre de spin (avec "transition").

Spin-glass behavior in an antiferromagnetic frustrated spinel: $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$

D. Fiorani and S. Viticoli

*Istituto di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei Composti di Coordinazione
del Consiglio Nazionale delle Ricerche—Area della Ricerca di Roma, Via Salaria Km 29.5
Casella Postale 10, I-00016 Monterotondo Stazione (Roma), Italy*

J. L. Dormann

*Laboratoire de Magnétisme, Centre National de la Recherche Scientifique, 1 place A. Briand,
F-92190 Meudon (Bellevue), France*

J. L. Tholence

*Centre de Recherches sur les très basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique,
Boîte Postale 166X, F-38042 Grenoble Cedex, France*

A. P. Murani

Institute Laue Langevin, F-38042 Grenoble Cedex, France

(Received 2 March 1983; revised manuscript received 30 January 1984)

A study of magnetic properties in the insulating spinel $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ (chromium ions in octahedral sites) has been made by carrying out low-field dc- and ac-susceptibility measurements as well as neutron diffraction, Mössbauer, and EPR experiments, which all give evidence of spin-glass-like behavior. The topological frustration, connected with the high ground-state degeneracy of the antiferromagnetic spinel octahedral sublattice, is the origin of the spin-glass ordering. Strong nearest-neighbor antiferromagnetic interactions are dominant in the system, leading to short-range magnetic order which appears at temperatures much higher than the freezing temperature defined by the ac-susceptibility cusp [$T(\nu=17\text{ Hz})=2.50\text{ K}$ is frequency dependent]. The thermoremanent magnetization does not vanish at T_f , suggesting the existence of uncompensated clusters blocked above T_f . A paramagnetic behavior is observed below $T=1\text{ K}$, providing evidence for the presence of unfrozen spins below T_f (entropic clusters).

I. INTRODUCTION

Bond frustration has been identified as being the origin of spin-glass behavior.¹ In a metallic spin-glass the frustration character is related to the oscillatory form of the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) interaction. In these and in the insulating spin-glasses, where the magnetic interactions are predominantly short range and not mediated by the conduction electrons, the frustration may be due to the competition between interactions of different signs [i.e., $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (Ref. 2)] or it may be inherent in the underlying lattice in a system with only antiferromagnetic interactions [e.g., fcc lattices $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Refs. 3–5) and $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Ref. 6)].^{7,8}

Randomly substituted solid solutions with spinel structure, which have magnetic moments only on octahedral sites, offer further examples of both types of frustration (competing interactions and topological frustration) that are possible in insulating spin-glasses. Indeed, spin-glass behavior has been recently found in the thiospinels $\text{CdIn}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ (Ref. 9–13) and $\text{ZnAl}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ (Refs. 9 and 10), due to the simultaneous presence of competing ferromagnetic [nearest-neighbor (NN)] and antiferromagnetic [next-nearest-neighbor (NNN)] interactions.

In this paper, we present experimental evidence of spin-glass behavior in the oxispinel $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, in

which all of the interactions are antiferromagnetic and predominantly short range, and the frustration is inherent in the lattice.¹⁴

The B sites of the spinel lattice form tetrahedra and each site is common to two tetrahedra (Fig. 1). The character of the frustration of the octahedral antiferromagnetic sublattice (magnetic ions, antiferromagnetically coupled, on B sites only) with only NN interactions was stressed by Anderson¹⁵ and more recently by Villain.⁸ Many configurations having the same energy are possible, the ground state being determined by the condition that all tetrahedra separately have their energy minimized (associating the four spins in two antiparallel pairs). The

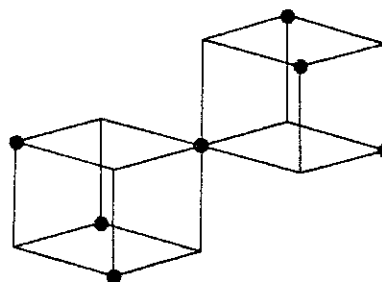


FIG. 1. Octahedral sites of the spinel lattice with first-nearest neighbors.

high ground-state degeneracy would prevent any long-range order from being established. The term "cooperative paramagnet" has been used to describe the resulting magnetic state.⁸

In the real systems the ground-state degeneracy can be reduced in several ways, e.g., from lattice distortions, as in MgCr_2O_4 and ZnCr_2O_4 , which order antiferromagnetically with tetragonal distortion below T_N .¹⁶⁻²⁰ Moreover, although weaker by an order of magnitude, the superexchange interactions with more distant neighbors are nevertheless non-negligible, and are believed to be responsible for the variety of magnetic structures observed at low temperatures in this kind of spinel.²¹

The ground-state degeneracy can also be reduced by defects, e.g., nonmagnetic impurities, whose presence in sufficient number can stabilize a spin-glass phase, as suggested by Villain.⁸

The magnetic phase diagram proposed by Villain,⁸ assuming the presence of only NN interactions, has been recently discussed, and a modified form has been suggested, taking into account the experimental results for real systems, which includes the presence of an antiferromagnetic phase for the pure magnetic B spinel, as well as for high concentrations of magnetic B ions.²²

ZnCr_2O_4 is an antiferromagnet ($T_N = 13$ K) with very strong antiferromagnetic interactions ($\Theta = -392$ K),²³ predominantly between nearest neighbors.

We have experimentally verified that the introduction of 20% of substitutional nonmagnetic impurities (Ga^{3+} ions) in the octahedral sites of ZnCr_2O_4 produces a spin-glass phase. The observation of a spin-glass state for $x = 0.80$, while the percolation threshold for antiferromagnetism in the octahedral spinel sublattice is 0.40,^{24,25} reflects the high degree of frustration present in the lattice.

The magnetic study of the spinel $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ has been carried out by low-field dc- and ac-susceptibility measurements, neutron-diffraction experiments, and Mössbauer and EPR spectroscopy.

II. EXPERIMENTAL SETUP

ZnCr_2O_4 and ZnGa_2O_4 , both normal spinels, form solid solutions throughout the entire concentration range, as shown by x-ray diffraction, with gallium atoms replacing chromium atoms in octahedral sites.²⁶⁻²⁸

A. Preparation

Polycrystalline $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ was prepared starting from a mixture of the oxides ZnO (99.99% pure), Cr_2O_3 (99.999% pure), and Ga_2O_3 (99.9997% pure) (Koch-Light) following the procedure reported elsewhere (annealing at $T = 800$ C for 1 d, then grinding and reannealing at 1200°C for 2 d).²⁶ This annealing was followed by a slow cooling (12 h) to room temperature. An iron-doped sample (1 at. % ^{57}Fe of the total chromium content) for Mössbauer spectra was prepared in the same way, adding $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ to the starting oxide mixture. X-ray diffraction shows that both samples powder are composed of a single-phase spinel with a lattice parameter a

$= (8.330 \pm 0.001)$ Å. The fact that we have a powder sample can influence the low-temperature irreversible properties.

B. Susceptibility measurements

Low-field dc-susceptibility measurements were performed in the temperature range $0.05 \leq T \leq 4.20$ K by an extraction method using an apparatus provided with an adiabatic demagnetization described elsewhere.²⁹ High-field ($H = 8.4$ kOe) susceptibility measurements were performed in the temperature range $4.2 \leq T \leq 100$ K using a Faraday balance described elsewhere.³⁰ ac-susceptibility measurements were performed in the temperature range $1.5 \leq T \leq 4.2$ K, using a mutual inductance bridge at $\nu = 17$ and 198 Hz.

C. Neutron-diffraction measurements

Neutron-scattering experiments were performed on the D2 diffractometer at The Institut Laue-Langevin (Grenoble) using neutrons of wavelength 2.37 Å with the Ge(111) monochromator. At this wavelength there is a small contamination giving additional Bragg peaks of weak intensity. The measurements were carried out as a function of temperature from room temperature to $T = 1.5$ K, the lowest temperature attainable with the ^4He cryostat used.

D. Mössbauer spectra

Mössbauer experiments were carried out as a function of temperature ($T \geq 1.8$ K) on the ^{57}Fe -doped sample using a conventional spectrometer operated in the constant-acceleration mode. The source was ^{57}Co in Pt.

E. EPR spectra

The EPR spectra were recorded at X-band frequency in the temperature range $4.2 \leq T \leq 300$ K using a Varian E9 spectrometer with an Oxford continuous-flow cryostat (ESR19).

III. RESULT AND DISCUSSION

Low-field dc- and ac-susceptibility measurements, neutron-diffraction experiments, and Mössbauer-effect measurements have allowed the magnetic phase diagram of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel system²⁷ to be derived (Fig. 2). Here we report a detailed magnetic study for the composition $x = 0.80$, which is in the spin-glass region.

A. Low-field dc-susceptibility measurements

Low-field dc-susceptibility measurements were performed in the temperature range $0.5 \leq T \leq 4.20$ K as follows: the sample was field-cooled ($H = 300$ Oe) and at each temperature two magnetizations were measured: $M(H, T)$, the magnetization at the field H , and the remanent magnetization $M_r(H, T, t)$ measured at zero field after suppression of the cooling field.

Two susceptibilities were deduced corresponding to the

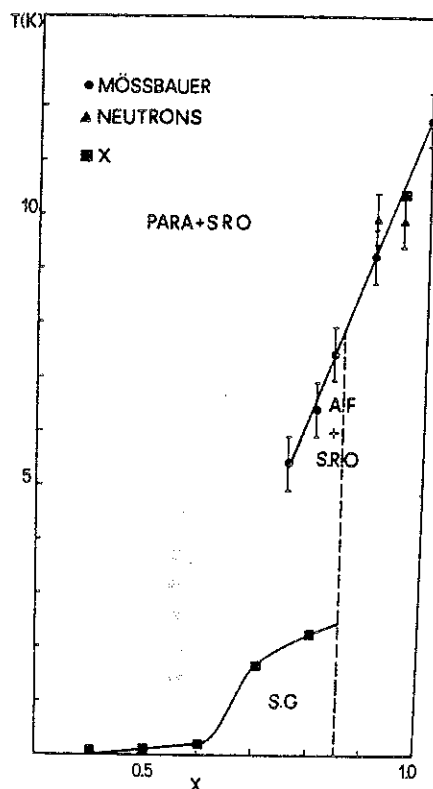


FIG. 2. Simplified version of magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

linear regime of M versus H : the total field-cooled susceptibility $\chi_T = M/H$, and the reversible susceptibility, $\chi_{\text{rev}} = (M - M_r)/H$.

The susceptibility curve (Fig. 3) shows a spin-glass behavior, the reversible susceptibility $\chi_{\text{rev}}(t_m = 40 \text{ s})$ exhib-

its a peak at $T_f = (2.40 \pm 0.05) \text{ K}$, while the total (field-cooled) susceptibility χ_T shows no discontinuity, being almost independent of the temperature below T_f , except for a slight increase with decreasing temperature.

At lower temperature (below 1 K) the susceptibilities again increase. Below the freezing temperatures the susceptibility is described by the law

$$\chi = \chi_0 + \alpha T + \frac{C}{T - \Theta},$$

which is the sum of following contributions. (a) $\chi_0 + \alpha T$: this term is assumed to represent the spin-glass contribution, constituted by a constant term $\chi_0 (= 7.7 \times 10^{-3} \text{ emu/mol Cr}^{3+})$, which should represent the $T \rightarrow 0$ limit of χ in the absence of low-temperature paramagnetic behavior, and a term varying with temperature αT ($\alpha = 5.1 \times 10^{-3}$), which would represent the usual spin-glass contribution to the susceptibility below T_f , assuming that it is proportional to T . (b) a paramagnetic term $C/(T - \Theta)$ ($C = 5.9 \times 10^{-3}$; $\Theta = -0.04 \text{ K}$).

The paramagnetic contribution reveals the existence of a residual fraction of unfrozen spins below T_f . These spins may not be truly isolated spins (considering the very high chromium concentration), but instead interacting spins for which the internal fields, coming from their neighbors, cancel or at least give a resultant lower than the thermal energy KT ($H < (KT/\mu) \approx 200 \text{ Oe}$, $T = 50 \text{ mK}$ being the lowest measuring temperature). At lower temperatures a blocking of these spins is possible, as observed in $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$.³¹⁻³⁴

For paramagnetic chromium spins ($S = \frac{3}{2}$), the Curie constant is given by

$$C_0 = \frac{N_0 S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B} = 1.875.$$

There, (the experimental value of $C (= 7.3 \times 10^{-3})$ would correspond to a fraction $N/N_0 = 4 \times 10^{-3}$ of loose chromium spins, if they were considered truly independent entities with $S = \frac{3}{2}$. These loose entities may be spins grouped in clusters, which should have an almost-compensated average magnetic moment. In that case, N'/N is then an underestimated concentration of single spins. One notes that the fraction of truly isolated spins predicted for a statistical distribution at this concentration is negligible (5×10^{-5}), representing only 1% of the loose chromium spins calculated as above.

The existence of these observed loose spins has been theoretically predicted in frustrated systems. Investigations by computer simulation of the ground states³⁵ and low-energy excited states³⁶ of several periodical models have shown the presence of a number of spins which experience an effective field equal to 0 (entropic clusters). These entropic clusters are readily reversed, flipping spin by spin at constant energy, with the mean reversal time τ_e depending only on the square of the number of spins.³⁶ They are predicted to provide a Curie-type contribution to the observed susceptibility, as found in our system and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Refs. 4 and 5) below T_f .

Static susceptibility measurements were also performed below $T = 4.2 \text{ K}$ using higher cooling fields (see Fig. 4 for $H = 2.9 \text{ kOe}$). The effect of using a high cooling field is

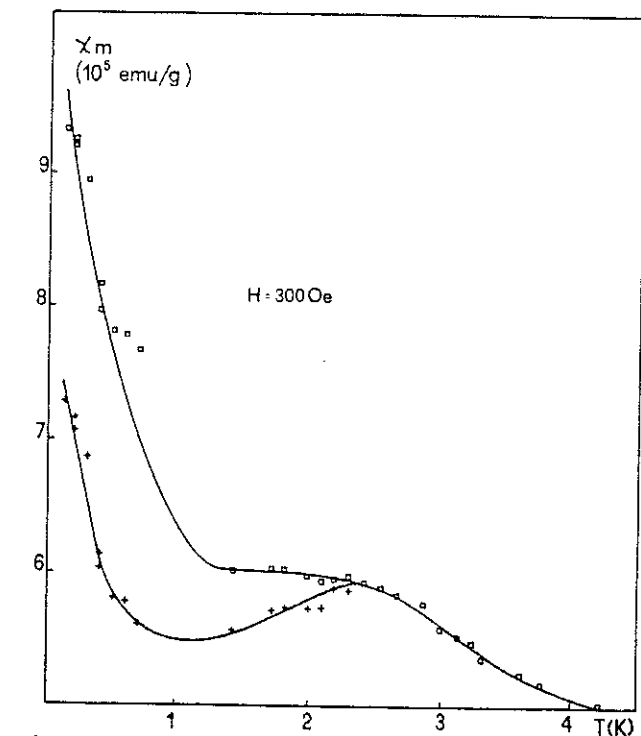


FIG. 3. Temperature dependence of the low-field dc susceptibility. +, $\chi_{\text{rev}} = [(M(H = 300 \text{ Oe}) - M_r)/H(300 \text{ Oe})]$; $\square$, $\chi_T = M(H = 300 \text{ Oe})/H(300 \text{ Oe})$.

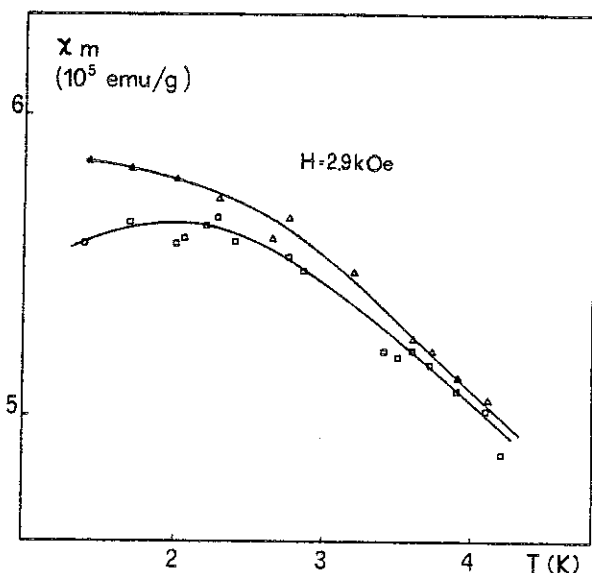


FIG. 4. Temperature dependence of dc susceptibility. $\square$, $\chi_{\text{rev}} = [M(H=2.9 \text{ kOe}) - M_r]/H(2.9 \text{ kOe})$; $\triangle$, $\chi_T = M(H=2.9 \text{ kOe})/H(2.9 \text{ kOe})$.

to round off the maximum of χ_{rev} and to shift it to lower temperatures. Moreover, the behavior of χ_T is also strongly modified, continuously increasing with decreasing temperature. It is known that an increase of the cooling field produces a decrease of M/H and a gradual disappearance of the discontinuity at T_f , when present. A discontinuity of χ_T around T_f has been observed in concentrated $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x=1.2 \text{ at. \%}$) (Ref. 37), while a slow increase of χ_T has been observed below T_f in $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ (Ref. 38) (where the amplitude V of the RKKY interaction is much smaller) and in very dilute $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ (Ref. 39). These differences may be attributed to the strong sensitivity of the anomaly to the applied dc field (H/x), which is characteristic of the system (experi-

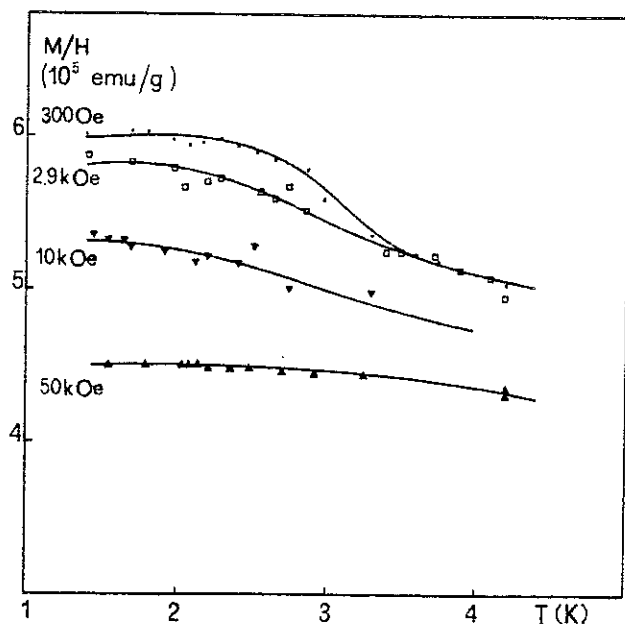


FIG. 5. Temperature dependence of dc susceptibility for different cooling fields: $\bullet$, $H=300 \text{ Oe}$; $\square$, $H=2.9 \text{ kOe}$; $\circ$, $H=10 \text{ kOe}$; $\blacktriangle$, $H=50 \text{ kOe}$.

mentally, it is found that the upper field limit for observing such discontinuity varies with the system and concentration).

In Fig. 5 the behavior of χ_T with the temperature is reported for various field values including $H=10$ and 50 kOe . Upon cooling under $H=50 \text{ kOe}$, χ_T becomes almost constant below 4.2 K .

B. High-field dc-susceptibility measurements

High-field ($H=8.4 \text{ kOe}$) dc-susceptibility measurements were performed in the temperature range $4.2 \leq T \leq 100 \text{ K}$ after zero-field cooling. $M(H)$ is always linear in these field and temperature ranges.

Strong deviations from Curie-Weiss behavior, which increase with decreasing temperature, are clearly observed from temperatures far above T_f (Fig. 6). Measurements up to higher temperatures than presently studied would be necessary to attain a pure Curie-Weiss behavior and hence to correctly deduce the Curie constant C and the asymptotic Curie-temperature (Θ) value. Nevertheless, the high negative intercept on the temperature axis of the straight line observed at higher temperatures clearly shows that strong antiferromagnetic interactions are present [for the pure compound ZnCr_2O_4 , $\Theta = -392 \text{ K}$ (Ref. 23)].

The observed behavior of the susceptibility demonstrates that strong short-range correlations among chromium spins are established far above T_f , as confirmed by neutron-diffraction experiments and EPR spectra (see below), and evolve with decreasing temperature, leading to the gradual growth of uncompensated clusters, bearing a weak moment, which have properties similar to antiferromagnetic superparamagnetic particles. Indeed, the progressive increase with decreasing temperature of the slope $d\chi^{-1}/dT$, equal to $1/C$ in the paramagnetic re-

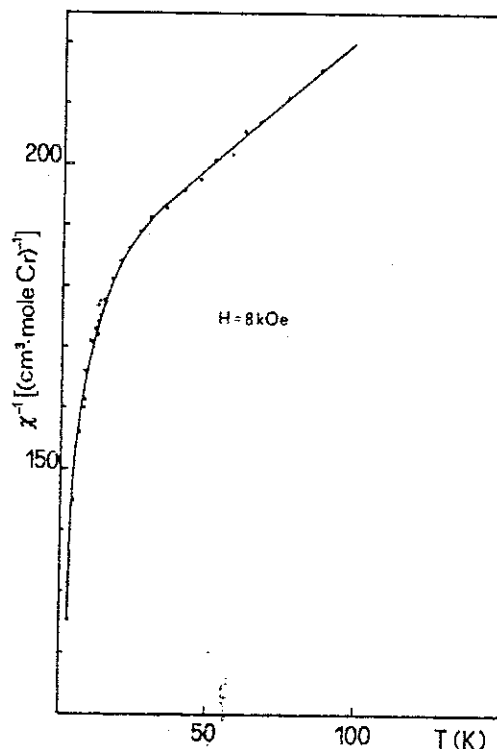


FIG. 6. Temperature dependence of dc susceptibility ($H=8.4 \text{ kOe}$).

gime, reflects a progressive decrease of the apparent Curie constant, which is as expected if the magnetic moments of these clusters with antiferromagnetic interactions are smaller than $n^{1/2}\mu$ (n is the number of spins in the cluster).

C. Frequency dependence of T_f

ac-susceptibility measurements performed in the temperature range $1.5 \leq T \leq 4.2$ K at $\nu=17$ and 198 Hz showed a peak at $T=(2.50 \pm 0.05)$ and (2.65 ± 0.05) K, respectively (Fig. 7). The freezing temperature derived from χ_{dc} measurements by the extraction method ($t_m=40$ s) is $T_f=2.40$ K.

The frequency sensitivity of the spin-glass transition, defined as the relative variation $\Delta T_f/T_f$ per decade of time in a given frequency range is $\Delta T_f/(T_f \Delta \ln \nu) = 5 \times 10^{-2}$. The frequency dependence of T_f has been found to follow scaling laws in a metallic spin-glass,^{40,41} while a concentration dependence of $\Delta T_f/(T_f \Delta \ln \nu)$ has been reported for insulating ones (i.e., $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$).⁴⁰ In any case, the frequency sensitivity found for our sample is 1 order of magnitude higher than those reported for canonical spin-glasses, i.e., CuMn (Refs. 40–42) and AgMn (Refs. 40–43), for which a concentration-independent value of 5×10^{-3} is reported. This fact suggests a less cooperative freezing in our insulating spin-glass, where the interactions are predominantly short ranged.

D. Remanent magnetization

The behavior of the thermoremanence with the temperature T , the time t , and the cooling field H has been studied.

The thermal variation of the thermoremanent magnetization is reported in Fig. 8 for different cooling fields H .

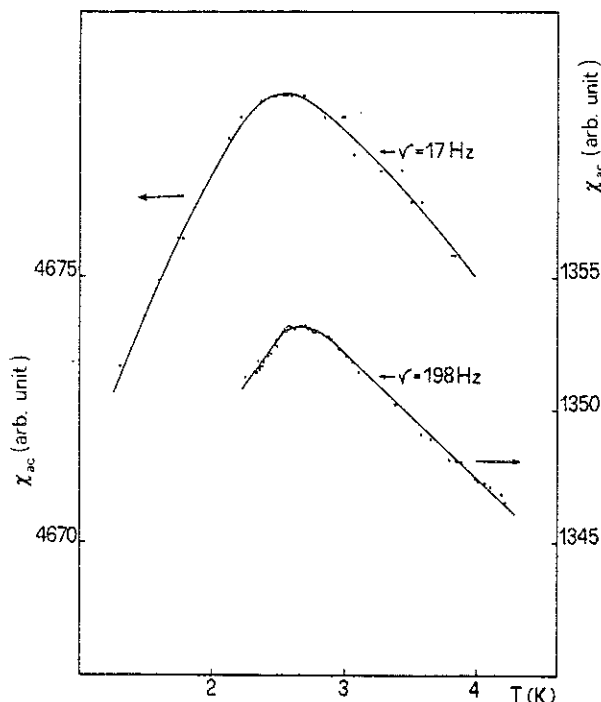


FIG. 7. Temperature dependence of the ac susceptibility for $\nu=17$ and 198 Hz.

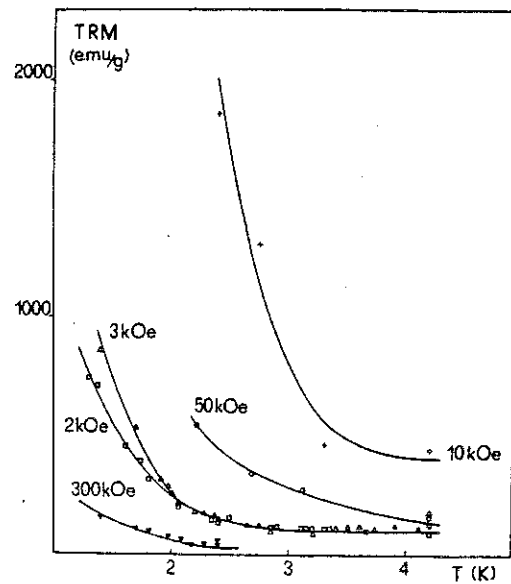


FIG. 8. Thermoremanent magnetization M_{TR} as a function of the temperature for different cooling fields. ∇ , $H=300$ Oe; $\square$, $H=2.0$ kOe; $\triangle$, $H=3.0$ kOe; $+$, $H=10$ kOe; $\circ$, $H=50$ kOe.

An exponential law of the type $M_{TR}(T, H, t) = M_{TR}(0) \exp(-\beta T)$ is followed (Fig. 9) with a coefficient increasing with the cooling field [$\beta(H=0.3 \text{ kOe})=1.49$; $\beta(H=2.0 \text{ kOe})=1.64$; $\beta(H=3.0 \text{ kOe})=2.19$]. M_{TR} persists above T_f , continuing to follow an exponential behavior with a lower coefficient. The change of slope in the plot $\ln M_{TR}$ versus T corresponds to the freezing-temperature value determined by χ_{dc} measurements ($T_f=2.40$ K). The high-temperature part of M_{TR} corre-

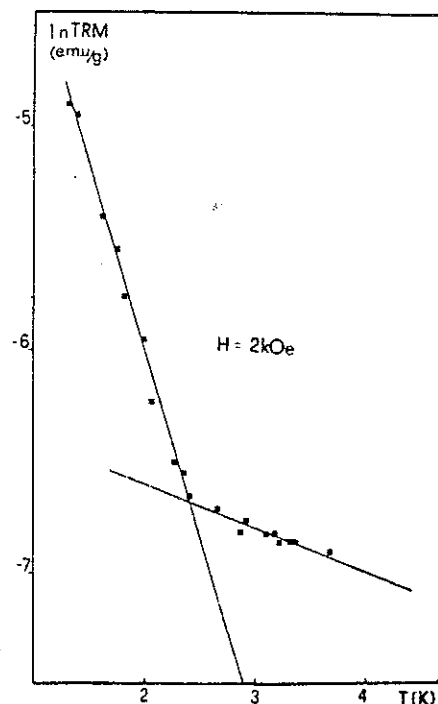


FIG. 9. Temperature dependence of the thermoremanent magnetization $M_{TR} \sim \exp(-\beta T)$ in a semilogarithmic plot for $H=2.0$ kOe.

sponds to the blocking of some remaining antiferromagnetic clusters (whose existence is later shown through Mössbauer experiments). Then, when one enters the spin-glass regime ($T < 2.4$ K), the more rapid increase of M_{TR} is associated with the coupling between clusters. The same type of behavior has been found in the case of very small interacting particles.⁴⁴⁻⁴⁶

The time dependence of M_{TR} follows a power law of the type $M_{\text{TR}}(T, H, t) = M_{\text{TR}}(T, H, 0)t^{-\alpha}$. The exponent α is field dependent: $\alpha(H=2.0 \text{ kOe}) = 5.3 \times 10^{-2}$; $\alpha(H=2.9 \text{ kOe}) = 6.8 \times 10^{-2}$, increasing with the field (Fig. 10). A power law to describe the relaxation of M_{TR} was initially proposed in the literature on the basis of Monte Carlo simulations⁴⁷ and was experimentally verified (in a given range of time and temperature) on some system, i.e., $\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$.^{48,49} In that system the coefficient was found to increase with field, tending to a saturation value and divergence for temperatures approaching T_f .

The observed thermal variation and time dependence of M_{TR} seems consistent with a thermally activated blocking process described by an Arrhenius law. Indeed, the time and the temperature dependence of M_{TR} can be described by the relation $M_{\text{TR}}(T, t, H) = M_{\text{TR}}(0) \exp(-AT \ln t / BT)$ (A and B are constant) which associates the time and the temperature dependence in a single variable. The measurements were performed below T_f down to $T=1.3$ K and the time evolution was followed up to $t=50$ min.

The general behavior observed for the saturated thermoremanent magnetization in spin-glasses is $M_{\text{TR}}^S(T, t) = M_{\text{TR}}^S(0) \exp[-(T/T_0) \ln(t/\tau_0)]$. This relation was found to hold in the temperature range between $\frac{1}{3}T_f$ and $\frac{2}{3}T_f$.^{50,51} In our case the applied field was lower than the saturating value.

The field dependence of M_{TR} and M_{TR} (isothermal remanent magnetization) is reported in Fig. 11. The saturating-field value should be higher than 40 kOe. The unusual maximum of M_{TR} could be explained by considering the quite large application time of the field (2 min), as suggested in other cases.⁵² Indeed, it is known that for an increasing application time of the field H , M_{TR} tends to M_{TR} , whose behavior is characterized by the presence of a maximum.

Recently, the field dependence of M_{TR} in spin-glasses

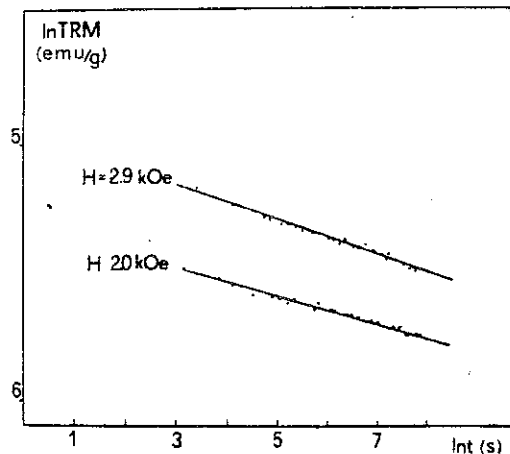


FIG. 10. Time dependence of the thermoremanent magnetization at $T=1.70$ K; $M_{\text{TR}} \sim t^{-\alpha}$ for two fields.

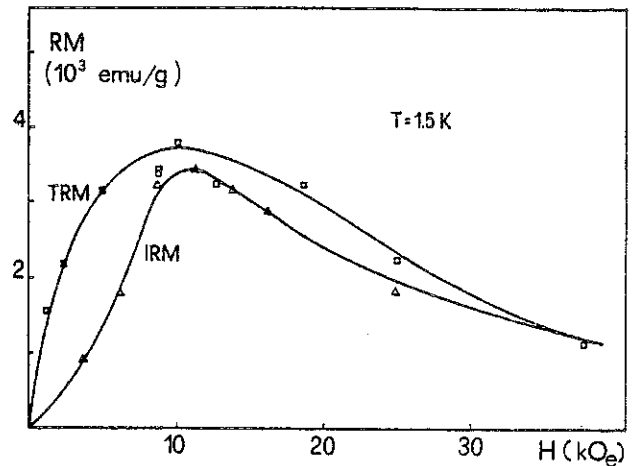


FIG. 11. Isothermal remanent magnetization (M_{IR}) and thermoremanent magnetization (M_{TR}) as functions of the previously applied field at $T=1.50$ K. The magnetization was measured 1 min after suppressing the field. For M_{IR} measurements the field was applied for 2 min after zero-field cooling.

has been attributed to an homogeneous dynamical effect^{48,49} resulting from the increase of the rate of relaxation with cooling field, in contrast with the inhomogeneous description in terms of clusters with a different activation,⁵³ whose existence is evidenced by Mössbauer spectra in our case (see below).

E. Field-dependent magnetization measurements

The field dependence of the magnetization at $T=4.2$ K ($T > T_f$) after zero-field cooling is illustrated in Fig. 12. At higher field a deviation from the linearity is observed,

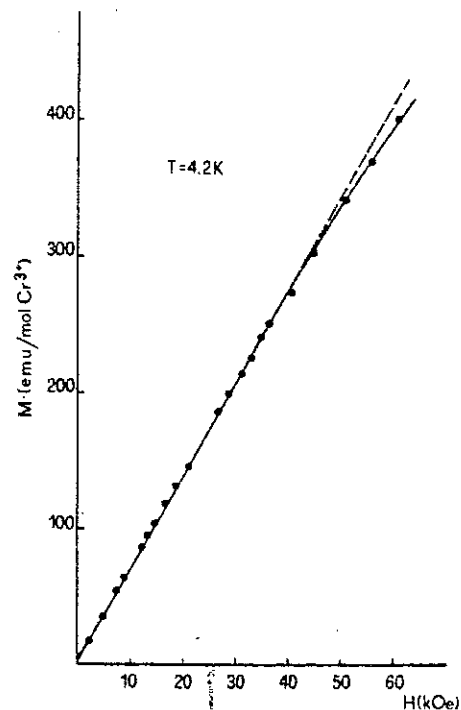


FIG. 12. Field dependence of the magnetization at $T=4.2$ K after zero-field cooling.

pected to saturate out at sufficiently low temperatures well below the freezing temperature. We also note that the short-range order is fairly well developed at relatively high temperatures, $T=150$ K, and may even be present at room temperature. This is not surprising since the susceptibility measurements indicate fairly high Curie-Weiss temperatures [$\Theta = -392$ K in ZnCr_2O_4 (Ref. 23)]. Such strong short-range magnetic correlations have been directly observed by polarized scattering techniques at elevated temperatures, much higher than the magnetic ordering temperatures, in systems such as MnSi .⁵⁴

G. Mössbauer spectra

The spectra show a paramagnetic doublet [isomer shift referred to metallic iron at 300 K: $\delta=0.44$ mm s^{-1} ; quadrupole splitting $eQV_{\text{ZZ}}/4=0.19$ mm s^{-1} at 77 K (Ref. 27)] down to (6.5 ± 0.5) K, the temperature at which a hyperfine spectrum appears. Below $T=6.5$ K the spectra consist of a superposition of a paramagnetic doublet and an enlarged sextuplet (Fig. 16) whose intensity increases with decreasing temperature down to $T=1.8$ K (Fig. 17) (at this temperature the intensity of the paramagnetic component is less than 2%, the limit of the instrumental precision).

It is not possible to fit the enlarged sextuplet with a simple model. At $T=1.8$ K the model which seems the most appropriate is a distribution of hyperfine fields H_{hyp} , symmetrical with $\langle H_{\text{hyp}} \rangle = 395$ kOe and a width of 90 kOe (at half-height). When the temperature increases, the sextuplet's shape deviates towards that of one largely influenced by relaxation phenomena. Therefore it should be necessary to take into account both phenomena, i.e., relaxation and H_{hyp} distribution, but this procedure is complex and requires a higher experimental accuracy.

The evolution with temperature of the shape and the intensity of the enlarged sextuplet shows the existence of clusters with a distribution of relaxation times, evolving with decreasing temperature.

An exact value of the freezing temperature corresponding to the time constant of the Mössbauer experiment ($\tau=2 \times 10^{-8}$ s) cannot be deduced. However, the blocking temperatures of the different clusters should be distributed around T_f , which can be roughly estimated from the temperature corresponding to the inflection point ($T \approx 3.3$ K) in the curve shown in Fig. 17. This temperature is higher than the temperature of the susceptibility maximum (i.e., $T_f=2.50$ K for $\nu=17$ Hz), reflecting the existence of a dynamical effect. On the other hand, the observed H_{hyp} distribution at low temperature is coherent

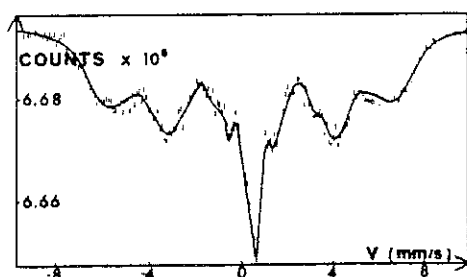


FIG. 16. Mössbauer spectrum at $T=2.27$ K.

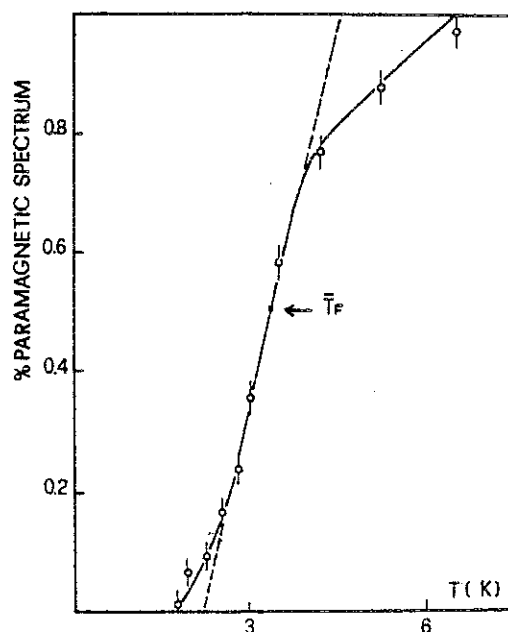


FIG. 17. Temperature variation of the percentage of paramagnetic Mössbauer spectrum.

with spin-glass-type order.

The appearance of the hyperfine pattern at $T=6.5$ K should be due to the persistence, at this chromium concentration, of a small residual antiferromagnetic framework (involving a fraction of spins too low to give detectable magnetic reflections in neutron-diffraction spectra). Indeed, this temperature is coherent with the ordering temperatures measured for $x \geq 0.85$ (Ref. 28), and the H_{hyp} distribution, at 4.2 and 5.0 K, shows a maximum at about 440 kOe, a value close to that found for $x \geq 0.85$ (Ref. 28). The order is probably very disturbed (see below) and the population of these antiferromagnetically ordered spins is about 10%. At lower temperature this order should be destroyed because no asymmetry is detected at $T=1.8$ K in the H_{hyp} distribution.

A preliminary spectrum performed at $T=4.2$ K with an applied field of 60 kOe shows that the intensity of the paramagnetic doublet is strongly reduced, replaced by a relaxing hyperfine spectrum (with relaxation times distributed around 10^{-8} s). No important modification in the shape of the enlarged sextuplet is observed. Therefore the spin direction is not defined, indicating that antiferromagnetic order is very perturbed; we are probably in the presence of a random, canted structure. On the other hand, the magnetic field produces an energy barrier determining an increase of the relaxation time of the different clusters and, therefore, the intensity of the enlarged sextuplet increases. The shape of the sextuplet, however, does not change with the applied field, but it is different from that observed at $T=1.8$ K. The resulting order is therefore different. Additional experiments are in progress in an attempt to elucidate this point.

Our results are not inconsistent with the presence of entropic clusters, whose relaxation time is temperature independent, if their number is less than 2%, in agreement with the estimation from susceptibility measurements.

increasing with increasing field. Two types of contributions to the magnetization are present: a contribution coming from extended antiferromagnetic regions and a contribution coming from the orientation of uncompensated magnetic moments (uncompensated clusters of different dimensions), which increases with decreasing chromium concentration. At low fields both are expected to give a magnetization proportional to the field, but at higher fields the susceptibility of the first term does not change, whereas that of the second one decreases with increasing field, because of the orientation of the resulting moment of the clusters in the field direction. This is consistent with the behavior of M/H (Fig. 5) measured as function of the temperature at different fields below $T=4.2$ K, which decreases with increasing field and which becomes almost temperature independent at the highest field ($H=50$ kOe).

F. Neutron-diffraction measurements

The neutron-diffraction pattern at $T=293$ K shows the nuclear Bragg peaks corresponding to the spinel structure, including additional peaks due to the $\lambda/3$ contamination [Fig. 13(a)]. The presence of the strong nuclear Bragg

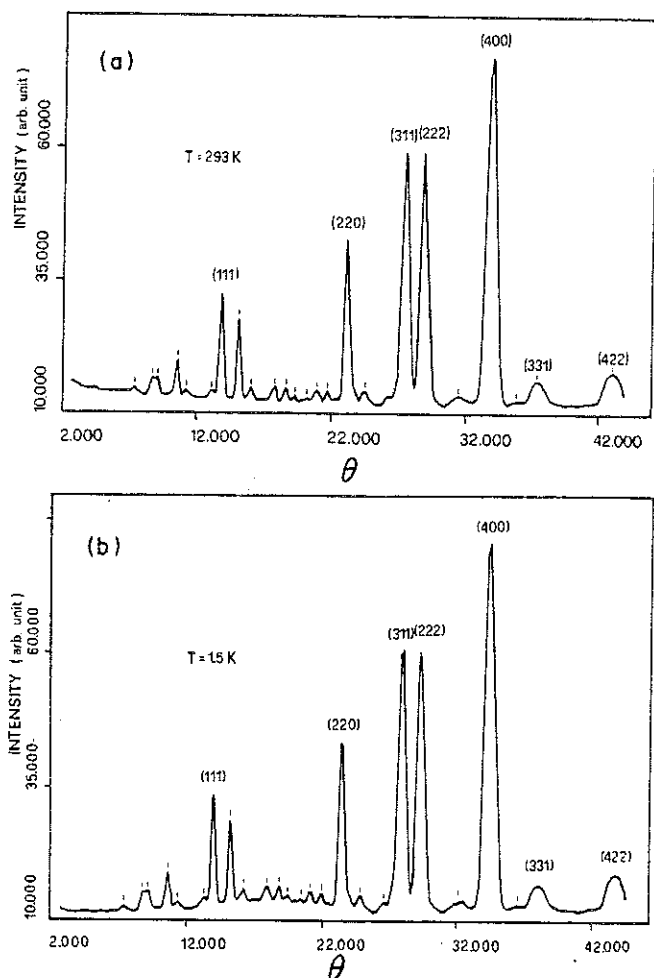


FIG. 13. (a) Neutron-diffraction pattern measured at $T=293$ K as a function of the scattering angle θ . The neutron wavelength was 2.37 Å. The small hashmarks indicate the nuclear peaks arising from the $\frac{1}{3}$ component. (b) Spectrum at $T=1.5$ K measured under the same conditions.

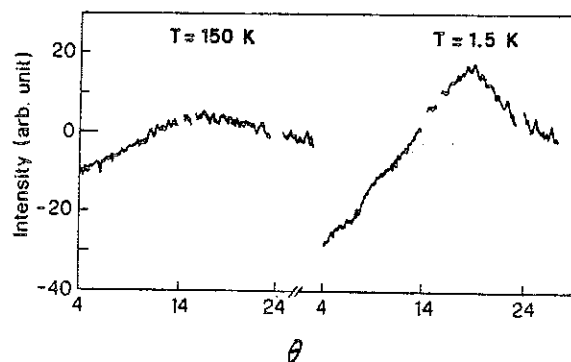


FIG. 14. Difference spectrum ($T-293$) K. The q region of the strong nuclear peaks is omitted in the plots because of the small changes in the lattice constant with temperature, which do not allow an exact subtraction of the spectra.

peaks makes it difficult to ascertain whether some small amount of short-range order is present at this temperature. However, taking the data at $T=293$ K as reference we have determined the evolution of the short-range order by simple subtraction of the 293-K spectrum as background. The results are shown in Fig. 14, where at the lowest temperature ($T=1.5$ K) we observe a strongly developed short-range-order hump peaking between the (111) and (220) reflections. The broad diffuse peak becomes broader and weaker as the temperature is raised, corresponding to the thermal disruption of the magnetic correlations.

For now we have made no attempt to fit the data to the shell models but have, for simplicity, evaluated the height (h) of the broad short-range-order peak as a rough measure of the short-range "order parameter." This, together with the half-width at half-height ($\Delta_{1/2}$) proportional to the inverse correlation length, is shown in Fig. 15. We remark that the evolution of the short-range order is continuous across the spin-glass freezing temperature T_f ($=2.50$ K for $\nu=17$ Hz). Although the height of the short-range-order peak continues to increase down to $T=1.5$ K, the lowest temperature in this study, it is ex-

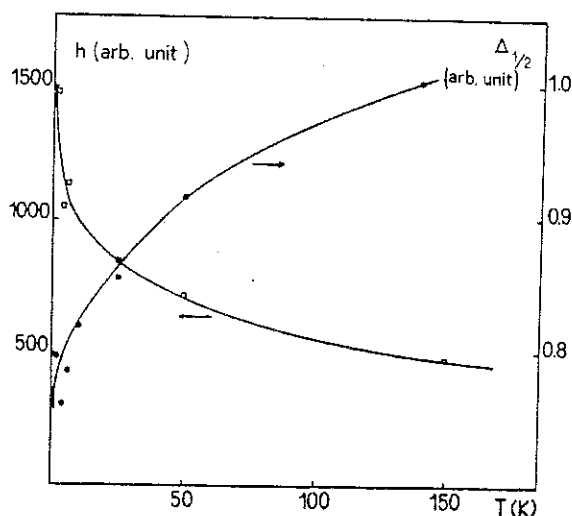


FIG. 15. Temperature dependence of the height (h) and of the half-width at half-height ($\Delta_{1/2}$) of the broad short-range peak in the neutron-diffraction spectra.

H. EPR spectra

The room-temperature signal consists of a strong symmetrical absorption with $g=1.99$. The line shape is Lorentzian and the spectrum is attributed to large clusters of chromium ions coupled by exchange.²⁵ The temperature dependence of the peak-to-peak linewidth ΔH_{pp} is reported in Fig. 18 down to $T=60$ K. Below this temperature the signal is almost lost because of strong antiferromagnetic interactions present in the system. The line broadens continuously from $T=300$ to 60 K, as observed in other spin-glasses approaching T_f .^{55,56}

In the temperature range $120 \leq T \leq 300$ K an analysis of the line shape has been performed assuming the analytical expressions of the first derivative for a Gaussian and a Lorentzian absorption line.¹³ The signal remains Lorentzian down to $T=120$ K, and the relaxation rate τ^{-1} can be calculated⁵⁷ from the equation $\gamma \Delta H = \chi T^{-1} \omega_a^2 \tau$. The results indicate that the criterion $\omega_0 \tau \ll 1$ is valid in this temperature range and, therefore, we ascribe the increase in ΔH_{pp} to a slowing down of the spin fluctuations.

Below $T=120$ K the linewidth increases more rapidly as the temperature decreases, but, unfortunately, the very low intensity of the signal prevents an accurate analysis of the line shape. Therefore we cannot correlate the phenomenon to a failure of the exchange-narrowing model as observed in $\text{CdIn}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$.¹³ The lack of shift of the resonant field down to $T=60$ K may be related to the very high ratio $T/T_f \approx 25$.

A study of the temperature dependence of the relative number of the spins IT (area resonance multiplied by the temperature) clearly indicates the antiferromagnetic character of the magnetic correlations and their progressive evolution with decreasing temperature (Fig. 19). These magnetic correlations seem to play a role even at room temperature; the product IT does not reach a constant

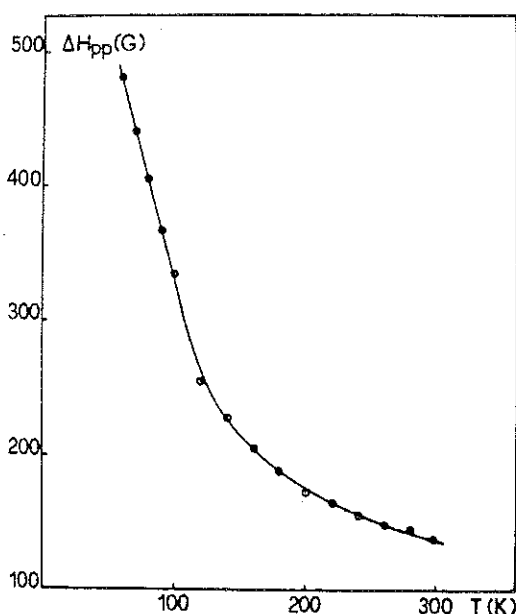


FIG. 18. Temperature dependence of the ΔH_{pp} linewidth of the EPR signal.

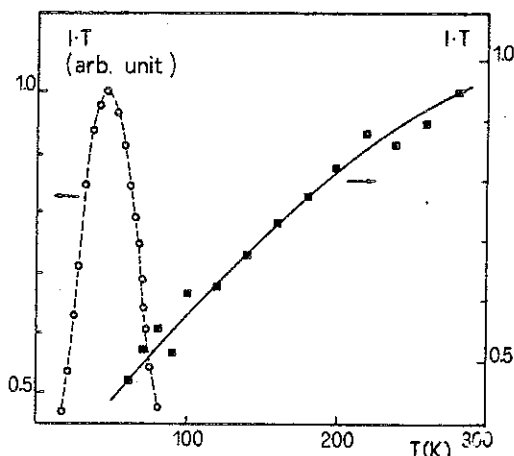


FIG. 19. Temperature dependence of IT (area of resonance temperature) for $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ (■) and for $\text{CdCr}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_4$ (○) reported for comparison (from Ref. 12) in the EPR spectra.

value as expected for a well-behaved paramagnet without low-energy excited states and if $h\nu \ll KT$. This hypothesis is in agreement with the neutron-diffraction data.

Figure 19 reports, for comparison, the IT -versus- T behavior for the thiospinel spin-glass with the same chromium concentration $\text{CdCr}_{1.6}\text{In}_{0.4}\text{S}_4$, where the NN ferromagnetic interactions predominate over the NNN antiferromagnetic interactions.¹²

IV. CONCLUSIONS

We have reported experimental evidence of spin-glass behavior in the antiferromagnetic frustrated spinel $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ using low-field dc- and ac-susceptibility measurements, neutron-diffraction experiments, Mössbauer and EPR spectra.

The antiferromagnetic order observed in the pure compound ($x=1$) persists down to $x=0.85$. Then it stabilizes into a spin-glass phase which we have characterized in this paper. This kind of behavior corresponds to the general phase diagram proposed by Poole and Farach.²²

The system is highly concentrated in magnetic ions (80% of octahedral sites occupied by chromium ions). It is characterized by strong short-range antiferromagnetic interactions, with short-range magnetic order present up to temperatures much higher than the freezing temperature, as evidenced by neutron-diffraction spectra. This is confirmed by susceptibility measurements, where a deviation from the Curie-Weiss law is observed at high temperatures, and EPR spectra, where there is a continuous increase of the linewidth with decreasing temperature.

As the temperature decreases, the antiferromagnetic short-range order evolves towards a collective freezing at $T_f (=2.50$ K at $\nu=17$ Hz).

The presence of irreversibility effects above the freezing temperature indicates the presence of uncompensated clusters, some of them frozen above T_f . This is coherent with the existence of clusters with a distribution of relaxation times, suggested by Mössbauer spectra, which show a large hyperfine pattern appearing at $T=6.5$ K and in-

creasing continuously in intensity down to $T=1.8$ K.

Below $T=1$ K a paramagnetic behavior of the susceptibility has been found, revealing the existence of unfrozen clusters of different dimension, including single ions. These clusters have been suggested to be entropic-type clusters resulting from the frustration. They experience a zero effective field, due to interactions with their neighbors, and therefore give a Curie-type contribution to the observed susceptibility. The proportion of such clusters should increase with the number of frustrated bonds and therefore would be strongly concentration dependent. The study of the evolution of the very-low-temperature magnetic properties, as a function of the composition, of the complete system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, is actually in progress and should permit us to develop the above-reported concepts.

ACKNOWLEDGMENTS

One of us (D.F.) is indebted to the Centre de Recherches sur les très basses Températures (Centre National de la Recherche Scientifique), Grenoble, where the low-field susceptibility measurements were performed during a stay [supported by North Atlantic Treaty Organization (NATO)]. We thank Dr. J. L. Soubeyroux for his valuable assistance in the analysis of the neutron-scattering data. Helpful discussions with Dr. K. Matho and Dr. R. Rammal are gratefully acknowledged. Thanks are due to Mr. P. Filaci for assistance with high-field susceptibility measurements and to Mr. P. Renaudin for his assistance in Mössbauer experiments. Finally we thank the Consiglio Nazionale delle Ricerche (Italy) for financial assistance (Grant No. 10434/03/8102536).

- ¹G. Toulouse, *Comments Phys.* **2**, 115 (1977).
- ²H. Maletta and W. Felsch, *Phys. Rev. B* **20**, 1245 (1979).
- ³R. R. Galazka, Schichi Nagata, and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22**, 3344 (1980).
- ⁴M. Escorne, A. Mauger, R. Triboulet, and J. L. Tholence, *Physica (Utrecht)* **107B**, 309 (1981).
- ⁵M. Escorne and A. Mauger, *Phys. Rev. B* **25**, 4674 (1982).
- ⁶Shoichi Nagata, R. R. Galazka, D. P. Mullin, H. Akbarzadeh, G. D. Khattk, J. K. Furdyna, and P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **22**, 3331 (1980).
- ⁷L. De Seze, *J. Phys. C* **10**, 2353 (1977).
- ⁸J. Villain, *Z. Phys. B* **33**, 31 (1979).
- ⁹M. Alba, J. Hammann, and M. Nogues, *Physica (Utrecht)* **107B**, 627 (1981).
- ¹⁰M. Alba, J. Hammann, and M. Nogues, *J. Phys. C* **15**, 5441 (1982).
- ¹¹M. Nogues, A. Saifi, M. Hamedoun, J. L. Dormann, A. Malmanche, D. Fiorani, and S. Viticoli, *J. Appl. Phys.* **53**, 7699 (1982).
- ¹²D. Fiorani, M. Nogues, and S. Viticoli, *Solid State Commun.* **41**, 537 (1982).
- ¹³S. Viticoli, D. Fiorani, M. Nogues, and J. L. Dormann, *Phys. Rev. B* **26**, 11 (1982).
- ¹⁴D. Fiorani, S. Viticoli, J. L. Dormann, M. Nogues, J. L. Tholence, J. Hammann, and A. P. Murani, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 947 (1983).
- ¹⁵P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956).
- ¹⁶R. Plumier, M. Lacomte, and M. Sougi, *J. Phys. (Paris) Lett.* **38**, L149 (1977).
- ¹⁷F. Hartmann-Boutron, A. Gerard, P. Imbert, R. Kleinberger, and F. Varret, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **268**, 906 (1969).
- ¹⁸R. Plumier, thèse d'état, University of Paris, 1968.
- ¹⁹A. Olés, *Phys. Status Solidi A* **3**, 569 (1970).
- ²⁰R. Plumier, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **267**, 98 (1968).
- ²¹F. K. Lotgering, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **32**, C1-34 (1971).
- ²²C. P. Poole, Jr. and H. A. Farach, *Z. Phys. B* **47**, 55 (1982).
- ²³P. K. Baltzer, P. J. Woytowicz, M. Robbins, and E. Lopatin, *Phys. Rev.* **151**, 367 (1966).
- ²⁴D. Fiorani, L. Gastaldi, A. Lapicciarella, S. Viticoli, and N. Tomassini, *Solid State Commun.* **32**, 831 (1979).
- ²⁵F. Scholl and K. Binder, *Z. Phys. B* **39**, 239 (1980).
- ²⁶F. Gesmundo, *Nuovo Cimento* **25**, 795 (1975).
- ²⁷C. Battistoni, J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo, and S. Viticoli, *Solid State Commun.* **39**, 581 (1981).
- ²⁸D. Fiorani, S. Viticoli, J. L. Dormann, J. L. Tholence, J. Hammann, A. P. Murani, and J. L. Soubeyroux, *J. Phys. C* **16**, 3175 (1983).
- ²⁹J. L. Tholence, thèse d'état, University of Grenoble, 1973.
- ³⁰D. Fiorani and S. Viticoli, *J. Solid State Chem.* **26**, 101 (1979).
- ³¹J. L. Tholence, *J. Appl. Phys.* **50**, 7308 (1979).
- ³²F. Holtzberg, J. L. Tholence, H. Godfrin, and R. Tournier, *J. Appl. Phys.* **50**, 1717 (1979).
- ³³G. Eiselt, J. Kötzler, H. Maletta, K. Binder, and D. Stauffer, *J. Magn. Magn. Mater.* **13**, 146 (1979).
- ³⁴G. Eiselt and J. Kötzler, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 191 (1980).
- ³⁵A. J. Bray, M. A. Moore, and P. J. Reed, *J. Phys. C* **11**, 1187 (1978).
- ³⁶R. Rammal, R. Suchail, and R. Maynard, *Solid State Commun.* **32**, 487 (1979).
- ³⁷S. Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison, *Phys. Rev. B* **19**, 1633 (1979).
- ³⁸H. von Löhneysen, J. L. Tholence, and F. Steglich, *Z. Phys. B* **29**, 319 (1978).
- ³⁹E. C. Hirshkoff, O. G. Symko, and J. C. Wheatly, *J. Low Temp. Phys.* **5**, 155 (1971); J. O. Thomson and J. R. Thompson, *Physica (Utrecht)* **107B**, 637 (1981), and references therein.
- ⁴⁰J. L. Tholence, *Solid State Commun.* **35**, 113 (1980).
- ⁴¹J. L. Tholence, *Physica (Utrecht)* **108B**, 1287 (1981).
- ⁴²C. A. M. Mulder, A. J. van Duyneveldt, and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **23**, 1384 (1981).
- ⁴³C. A. M. Mulder and A. J. van Duyneveldt, *Physica (Utrecht)* **113B**, 123 (1982).
- ⁴⁴D. Fiorani, J. L. Tholence, and J. L. Dormann, *Physica (Utrecht)* **107B&C**, 643 (1981).
- ⁴⁵D. Fiorani, J. L. Tholence, and J. L. Dormann, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 947 (1983).
- ⁴⁶J. L. Dormann, D. Fiorani, J. L. Tholence, C. Sella, *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 117 (1983).
- ⁴⁷K. Binder, *J. Phys. (Paris)* **39**, 2 (1978).
- ⁴⁸J. Ferré, J. Rajchenbach, and H. Maletta, *J. Appl. Phys.* **52**, 1697 (1981).
- ⁴⁹J. Rajchenbach, thèse de Troisième cycle, University of Paris, 1980.
- ⁵⁰J. L. Tholence and R. Tournier, *Physica* **86-88B**, 837 (1977).
- ⁵¹J. J. Prejan and J. Souletie, *J. Phys. (Paris)* **41**, 1335 (1980).
- ⁵²C. Chappert, thèse de Troisième cycle, University of Paris,

- 1980.
- ⁵³H. von Löhneysen and J. L. Tholence, Phys. Rev. B 19, 5858 (1979).
- ⁵⁴K. R. A. Ziebeck, P. J. Brown, and J. Phys. F 10, 2015 (1980);
K. R. A. Ziebeck, P. J. Brown, J. H. Booth, and J. A. C. Bland, *ibid.* 11, 2127 (1981).
- ⁵⁵J. P. Jamet and A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B 18, 75 (1978).
- ⁵⁶J. P. Jamet, J. V. Dumais, J. Seiden, and K. Knorr, J. Magn. Mater. 15-18, 197 (1980).
- ⁵⁷M. B. Salamon, Solid State Commun. 31, 781 (1979).

LOW-TEMPERATURE MAGNETIC BEHAVIOUR
OF THE ANTIFERROMAGNETIC FRUSTRATED SYSTEM $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D. FIORANI

J. Phys. C : Solid State Phys. 17 (1984) 4837.

RESUME

Dans cet article nous présentons les résultats des mesures de susceptibilité en continu à très basse température (0.05 K T 4.20 K).

Pour $0.65 < x \leq 1.00$ la susceptibilité augmente au-dessous de 1 K avec une allure du type paramagnétique (Fig. 2). En fait, la susceptibilité mesurée est la somme de différentes contributions et sa variation thermique est décrite par la relation :

$$\chi = (\chi_0 + \alpha T) + \frac{C}{T-\theta}$$

Le premier terme $(\chi_0 + \alpha T)$, représente la contribution due à la partie ordonnée antiferromagnétiquement (pour $0.85 < x < 1.00$) ou à la partie verre de spin (pour $x < 0.85$).

Le deuxième terme, qui représente la contribution la plus importante à la susceptibilité à ces températures ($T < 1$ K), est dû aux spins libres dont l'existence est liée aux effets de frustration.

Nous avons analysé la variation de différents termes χ_0 , α , C, θ en fonction de la concentration x (Table 1).

χ_0 , qui représente la limite pour $T \rightarrow 0$ de χ en l'absence de spins "paramagnétiques", augmente lorsque x diminue indiquant que la partie ordonnée ou simplement corrélée antiferromagnétiquement est de moins en moins compensée.

Le coefficient α augmente en même temps que la susceptibilité de haute température quand on se trouve dans le régime verre de spin.

En ce qui concerne l'évolution en concentration des termes paramagnétiques on peut déduire de C la fraction de spins libres (N/N_0 dans la table 1) s'ils sont considérés entièrement comme spins individuels. La fraction de ces spins augmente lorsque x diminue, passe par un maximum pour $x = 0.85$ et après diminue quand on rentre dans le régime verre de spin (établissement d'un état plus collectif).

La constante de Curie-Weiss θ augmente lorsque x diminue de 1 à 0.8, ce qui reflète une interaction résiduelle sur ces spins (effet d'interaction ou de concentration). Le comportement paramagnétique de ces spins est confirmé par les mesures d'aimantation en fonction du champ, qui montrent leur tendance à se saturer dans un champ magnétique faible (1500 Oe) (Fig. 4).

Une aimantation rémanente est mesurée non seulement dans le régime verre de spin mais aussi dans le régime d'antiferromagnétisme perturbé ($0.85 < x < 1.00$) (Fig. 3). Sa plus faible valeur pour $x > 0.85$ est associée à la prédominance des interactions antiferromagnétiques dans ce régime : clusters bloqués et matrice antiferromagnétique.

Pour $0.40 \leq x \leq 0.65$ on ne détecte pas de spins libres (une petite fraction qui deviendrait évidente à plus basse température ne peut pas être exclue). Un maximum de susceptibilité marque l'existence d'une phase verre de spin à des températures inférieures à 1 K (Fig. 2).

Low-temperature magnetic properties of the antiferromagnetic frustrated system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D Fiorani†

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP166X, 38042 Grenoble Cedex, France

Received 30 January 1984

Abstract. Low-temperature ($0.05 \text{ K} \leq T \leq 4.20 \text{ K}$) DC susceptibility measurements have been performed on the antiferromagnetic frustrated system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$. Paramagnetic behaviour has been observed below $T = 1 \text{ K}$, providing evidence for the existence of loose spins, resulting from the lattice frustration, far below the Néel temperature T_N and the freezing temperature T_f . The evolution with the concentration x of the contribution of these spins to the susceptibility is discussed.

1. Introduction

In earlier papers (Fiorani *et al* 1983a, b) we reported the magnetic phase diagram (figure 1) of the spinel system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, which shows a spin glass region.

This system represents an example of an antiferromagnetic B-spinel (chromium ions occupy octahedral sites) with antiferromagnetic interactions only, predominantly between nearest neighbours, for which a spin glass region has been predicted to occur as a consequence of topological frustration (Villain 1979).

Neutron diffraction experiments, Mössbauer spectra (Dormann *et al* 1982) and low-field DC and AC susceptibility measurements have all provided evidence that the introduction of non-magnetic impurities (Ga^{3+} ions) in the octahedral sites produces a progressive disruption of the antiferromagnetic structure (existing for $x = 1$ ($T_N = 13 \text{ K}$ ($\theta = -392 \text{ K}$)) Plumier 1968a, b, Plumier *et al* 1977, Hartmann-Boutron *et al* 1969, Olès 1970), hence stabilising a spin glass phase.

In the present paper we report the results of low-temperature ($0.05 \text{ K} \leq T \leq 4.20 \text{ K}$) DC susceptibility measurements which have allowed us to obtain evidence for the existence of loose spins (interacting spins which, because of the frustration, behave as if decoupled from their environment; Bray *et al* 1978, Rammal *et al* 1979) far below T_N and T_f and to follow their evolution as a function of the concentration x .

† Present address: Istituto di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei Composti di Coordinazione, CNR, Area della Ricerca di Roma, Via Salaria Km 29.5, Casella Postale 10, 00016 Monterotondo Stazione, Italy.

2. Experimental details

ZnCr_2O_4 and ZnGa_2O_4 form solid solutions throughout the whole concentration range (Gesmundo 1975). The preparation method and the characterisation of the system (x-ray diffraction, XPS and Mössbauer spectroscopy) are reported elsewhere (Battistoni *et al* 1981).

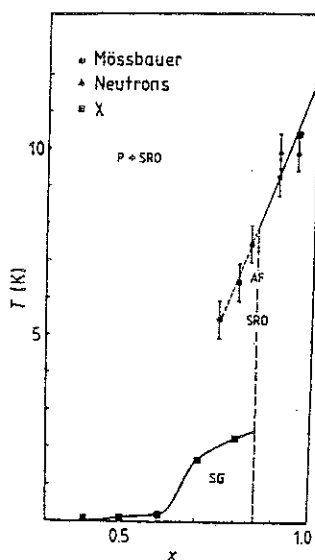


Figure 1. Simplified version of phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

Low-field susceptibility measurements were performed in the temperature range $0.05 \text{ K} \leq T \leq 4.20 \text{ K}$ by an extraction method using an apparatus provided with an adiabatic demagnetisation cryostat, described elsewhere (Tholence 1973).

The sample was field-cooled and two susceptibilities were measured: the total susceptibility $\chi_T = M(H, T)/H$ and the reversible susceptibility $\chi_{\text{rev}} = (M(H, T) - M_R(H, T, t))/H$ where $M(H, T)$ is the magnetisation at the cooling field H and $M_R(H, T, t)$ is the remanent magnetisation measured at the same temperature at zero field after suppression of the cooling field.

3. Results and discussion

Low-field DC and AC susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mössbauer effect measurements have allowed the magnetic phase diagram of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinel system to be derived (figure 1; see Fiorani *et al* 1983a, b).

Here we report the results of DC susceptibility measurements from $T = 4.2 \text{ K}$ down to $T = 0.050 \text{ K}$ (figures 2–6).

Two regions of concentration can be distinguished, as described in §§3.1 and 3.2 below.

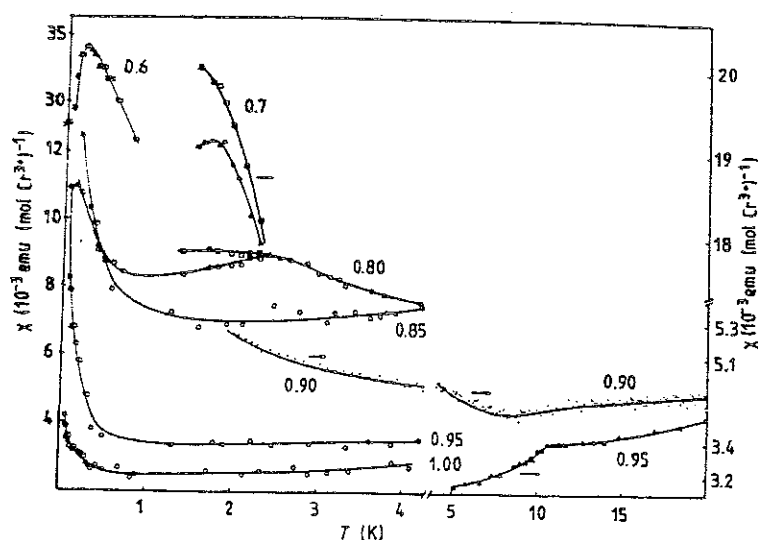


Figure 2. Temperature dependence of the low-field susceptibility of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$: $\circ$, $\chi_{\text{rev}} = (M(300 \text{ Oe}) - M_R)/300 \text{ Oe}$; $\square$, $\chi_T = M/H$ (after field cooling; $H = 300 \text{ Oe}$); $\bullet$, $\chi = M/H$ (after zero-field cooling) $H = 300 \text{ mOe}$ (SQUID magnetometer); $\triangle$, $\chi_{\text{AC}}(\nu = 17 \text{ Hz})$. The values on the curves are of x .

3.1. $0.65 \leq x \leq 1$

In this concentration range the low-temperature magnetic properties are characterised by an increase of the susceptibility below $T \approx 1 \text{ K}$ following a paramagnetic behaviour.

Below T_N or T_f the susceptibility curve (χ_{rev}) is well described by the equation:

$$\chi = (\chi_0 + \alpha T) + C/(T - \theta).$$

The values of the terms χ_0 , α , C and θ are reported in table 1 as functions of the composition.

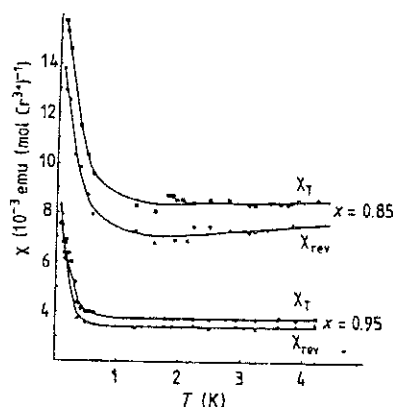


Figure 3. Temperature dependence of the reversible susceptibility χ_{rev} and of the total field-cooled susceptibility χ_T for $H = 300 \text{ Oe}$.

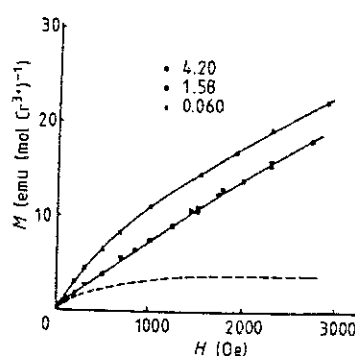


Figure 4. Field dependence of the magnetisation for $x = 0.85$. The broken curve indicates the difference $M(T = 4.20 \text{ K}) - M(T = 0.060 \text{ K})$ (see the text). The values by the symbols are of T in K.

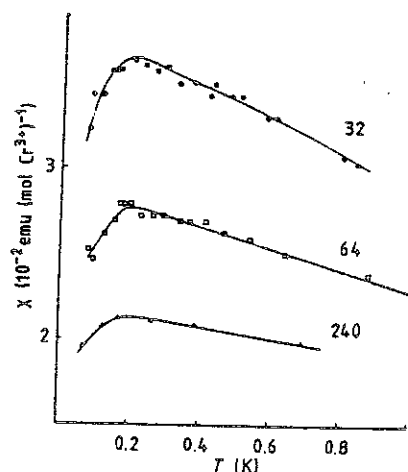


Figure 5. Temperature dependence of the zero-field-cooled susceptibility ($\chi_{ZFC} = M/H$) measured at different fields (given by curves in Oe) for $x = 0.60$.

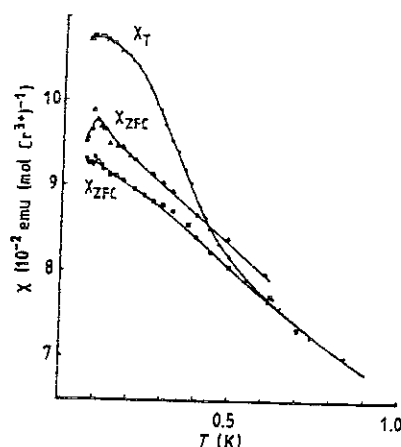


Figure 6. Temperature dependence of the total field-cooled susceptibility χ_T ($H = 80$ Oe, ●) and zero-field-cooled susceptibility χ_{ZFC} for $x = 0.40$ (▲, $H = 40$ Oe; ■, $H = 80$ Oe).

The susceptibility results from the sum of the contributions ($\chi_0 + \alpha T$) and $C/(T - \theta)$. The first of these two terms is assumed to represent the antiferromagnetic order contribution for $0.85 < x < 1$, as well as the spin glass contribution, for $x < 0.85$, to the susceptibility. χ_0 would represent the $T \rightarrow 0$ limit of χ in the absence of low-temperature paramagnetic behaviour. It increases with decreasing x . The coefficient α decreases going from $x = 1$ to $x = 0.95$ and then becomes much greater when one enters the spin glass regime.

A remanent magnetisation has been observed in the antiferromagnetic regime (figure 3). This fact suggests the presence of domains in the antiferromagnetic powder or/and of frozen clusters of different dimensions, coexisting with the extended antiferromagnetic cluster. In agreement with the second type of view preliminary Mössbauer measurements, corresponding to a shorter measuring time, indicate at temperatures lower than the temperature of appearance of a hyperfine spectrum a residual freezing of the remaining clusters within the antiferromagnetic matrix.

The $C/(T - \theta)$ paramagnetic term, representing the most important contribution to the susceptibility below 1 K arises from loose spins (or clusters of spins) which in principle are either really isolated (single ions or isolated clusters) or can be considered loose

Table 1. Numerical values of the terms χ_0 , α , C and θ deduced by fitting the susceptibility curve below $T = 4.2$ K. The ratio N/N_0 represents the fraction of loose spins corresponding to the paramagnetic term.

x	$\chi_0 (10^{-3} \text{ emu (mol Cr}^{3+})^{-1})$	$10^4 \alpha$	$10^4 C$	$10^4 N/N_0$	$\theta (\text{K})$
1.00	2.36	1.0	1.4	0.8	-0.01
0.95	3.32	9.4	4.2	2.2	-0.01
0.85	6.89	1.1	9.6	5.1	-0.04
0.80	7.66	5.1	5.9	3.2	-0.04

because the internal fields coming from the neighbours cancel or give a resultant lower than kT ($H < kT/\mu \approx 200$ Oe, $T = 50$ mK being the lowest measuring temperature). The fraction of isolated spins predicted for a statistical distribution ($=x(1-x)^6$, considering the six NN only) for so high a chromium concentration is extremely low ($\sim 10^{-8}$ for $x = 0.95$; $\sim 10^{-4}$ for $x = 0.75$) and their contribution to the susceptibility is negligible. Therefore, the observed paramagnetic contribution to the susceptibility arises mostly from spins of the second type, whose existence as an effect of the frustration has been theoretically predicted (Bray *et al* 1978, Rammal *et al* 1979). The same type of paramagnetic behaviour has been found below T_f in $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ (which represents another example of an antiferromagnetic frustrated lattice (FCC); (see Escorne *et al* 1981, Escorne and Mauger 1982).

For paramagnetic chromium spins ($s = \frac{3}{2}$) the Curie constant is given by $C_0 = N_0 S(S+1)g^2\mu_B^2/3k_B = 1.875$ where N_0 is the Avogadro number. From the experimental values of C we can therefore deduce the fraction N/N_0 (reported in table 1) of loose chromium spins, if these are all considered as single spins. The fraction of these spins increases with decreasing x , reaching a maximum for $x = 0.85$ and then decreases for $x = 0.80$, when the spin glass regime is entered (table 1).

The Curie-Weiss constant θ is proportional to the strength of the effective internal field acting on these loose spins. The increase of θ with decreasing x should indicate therefore that the internal fields arising from the neighbours become less compensated between them. The spins should therefore lose their particular character, the dilution determining a reduction of frustrated bonds.

Field-dependent magnetisation measurements have been performed for $x = 0.85$ at $T = 0.060, 1.58$ and 4.2 K (figure 4). The data are consistent with low-field susceptibility measurements, indicating no change of magnetisation between $T = 4.20$ and 1.58 K. Moreover the curvature observed at $T = 0.060$ K reflects the orientation with the field of the loose spins. Their contribution to the magnetisation at $T = 0.060$ K can be deduced by subtracting the magnetisation curve at $T = 4.20$ K from the curve at $T = 0.060$ K (broken curve in figure 4). In this case we consider as a first approximation that the non-paramagnetic contribution ($(\chi_0 + \alpha T)H$ in low fields) is independent of temperature. The observed saturation of the resulting difference curve confirms the paramagnetic behaviour of such spins and agrees with the view involving 'entropic spins or clusters' (Rammal *et al* 1979) which are readily reversed by the application of a magnetic field.

3.2. $0.40 \leq x \leq 0.65$

In this concentration range there is no longer any evidence of loose spins in the low-temperature region (their presence below $T = 0.050$ K cannot however be excluded). A maximum is instead observed at low temperatures (figures 2, 5, 6), temperatures much lower than the freezing temperatures found for higher concentrations. The weak interactions between spins lead to a spin glass order. For $x = 0.6$ the susceptibility curve is reported in figure 5. In this case the susceptibility has been measured after zero-field cooling down to the lowest temperature, applying the field and holding it constant during the measurements with increasing temperature ($\chi_{ZFC} = M(H, T, t)/H$). The susceptibility has been found to be dependent on field below, as well as above, the freezing temperature.

For $x = 0.40$ the susceptibility curves are reported in figure 6; they show the presence of a remanent magnetisation well above T_f . The susceptibility depends on the applied

field and the maximum is very sensitive to it (for $H = 80$ Oe the maximum is no longer observable).

4. Conclusions

The low-temperature magnetic properties of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ indicate that two different spin glass regimes can be distinguished, as described in §§ 4.1 and 4.2 below.

4.1. $0.65 \leq x < 0.85$

In this concentration range some residual antiferromagnetism is detected through Mössbauer experiments (figure 1), the average size of AF regions vanishing for $x \rightarrow 0.6$. The spin glass regime observed at lower temperatures includes such AF clusters (cluster glass). A fraction of loose spins coexists with this cluster glass state.

4.2. $0.40 \leq x \leq 0.65$

In this concentration range the spin glass regime is established at much lower temperatures since it involves weakly interacting spins (instead of clusters of spins). Moreover in this case there is no evidence of loose spins down to 0.05 K and we have a more usual spin glass phase.

Acknowledgments

I am grateful to Dr J L Tholence, J L Dormann, J Hammann and S Viticoli for useful discussions. I thank Dr M Tamanini for computing assistance.

References

- Battistoni C, Dormann J L, Fiorani D, Paparazzo E and Viticoli S 1981 *Solid State Commun.* **39** 581
- Bray A J, Moore M A and Reed P J 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 1978
- Dormann J L, Fiorani D and Viticoli S 1982 *Proc. Int. Conf. Applications of the Mossbauer Effect (Jaipur, India) 1981* (Jaipur: The Indian National Science Academy)
- Escorne M and Mauger A 1982 *Phys. Rev. B* **25** 4674
- Escorne M, Mauger A, Triboulet R and Tholence J L 1981 *Physica B* **107** 309
- Fiorani D, Viticoli S, Dormann J L, Nogues M, Tholence J L, Hamman J and Murani A P 1983a *J. Magn. Mater.* **31-34** 1393
- Fiorani D, Viticoli S, Dormann J L, Tholence J L, Hamann J, Murani A P and Soubeyrou J L 1983b *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16** 3175
- Gesimundo F 1975 *Nuovo Cimento* **25** 795
- Hartmann-Boutron F, Gerard A, Imbert P, Kleinbergerard R and Varret F 1969 *C. R. Acad. Sci., Paris B* **268** 906
- Olès A 1970 *Phys. Status Solidi a* **3** 569
- Plumier R 1968a *C. R. Acad. Sci., Paris B* **267** 98
- 1968b *Thèse d'Etat* University of Paris
- Plumier R, Lacomte M and Sougi M 1977 *J. Physique Lett.* **38** L149
- Rammal R, Suchail R and Maynard R 1979 *Solid State Commun.* **32** 487
- Tholence J L 1973 *Thèse d'Etat* University of Grenoble
- Villain J 1979 *Z. Phys. B* **33** 31

MAGNETIC PROPERTIES OF THE
ANTIFERROMAGNETIQUE FRUSTRATED SYSTEM $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D. FIORANI and S. VITICOLI

Soumis à J. Magn. Magn. Mat.

RESUME

Dans cet article, nous présentons les résultats des mesures de susceptibilité statique en champ fort ($H = 8.4 \text{ kOe}$) et à haute température ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$) et des mesures d'aimantation en fonction du champ ($H_{\text{max}} = 190 \text{ kOe}$).

De fortes correlations antiferromagnétiques à courte distance existent et s'établissent à haute température (température de Curie-Weiss élevée, $\theta \approx -400 \text{ K}$ pour $x = 1.0$). Les clusters antiferromagnétiques se forment pour des températures beaucoup plus élevées que T_N ($=13 \text{ K}$ pour $x = 1.0$) et T_g ($< 4.2 \text{ K}$) des déviations à la loi de Curie-Weiss sont observées). Leur nombre et leur taille augmente lorsque la température diminue en même temps que des interactions, faibles, à plus longue distance s'établissent.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ dans la région de concentration $0.85 < x < 1.00$, pour laquelle un ordre A.F. étendu subsiste, montrent pour $T < T_N$ la présence de deux contributions : une due à la partie ordonnée A.F. et l'autre au moment non compensé de clusters A.F., la contribution de ceux-ci devenant plus importante lorsque la température diminue (Fig. 8,9).

Les courbes d'aimantation à 4.2 K ($T > T_g$) pour $x < 0.85$ présentent une courbure plus importante lorsque x diminue, ce qui reflète

la diminution de la taille des clusters (de moins en moins compensés) et l'apparition progressive de spins isolés. Lorsque x diminue, les courbes d'aimantation tendent progressivement vers un comportement paramagnétique (Fig. 11-13) décrit par une fonction de Brillouin, pratiquement vérifiée pour $x = 0.01$ (Fig. 13).

MAGNETIC PROPERTIES OF THE ANTIFERROMAGNETIC FRUSTRATED
SYSTEM $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D. FIORANI and S. VITICOLI

Istituto di Teoria e Struttura Elettronica e Comportamento
Spettrochimico dei Composti di Coordinazione - C.N.R.
Area della Ricerca di Roma, Via Salaria Km. 29.500 - Casel
la Postale 10 - 00016 Monterotondo Stazione ITALY

ABSTRACT

Magnetic susceptibility measurements ($T \geq 4.2\text{K}$) and field dependent magnetization measurements have been performed on poly-crystalline $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ spinels. Short-range correlations, established at high temperature, are dominant in the system and determine the observed magnetic behaviour in all composition range. In the antiferromagnetically ordered region ($x > 0.85$) the presence of antiferromagnetic clusters is clearly evident from susceptibility and magnetization measurements above as well as below the Néel temperature T_N . In the spin-glass region ($0.40 \leq x < 0.85$) the short-range correlations, established far above the freezing temperatures T_f ($T_f < 4.2\text{K}$), lead to the gradual growth of antiferromagnetic clusters, precursor of the cooperative freezing at T_f .

INTRODUCTION

In earlier papers (1-4) we reported the low-temperature magnetic properties of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$, a system exhibiting a spin-glass behaviour for a given concentration range ($0.40 \leq x < 0.85$).

$\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ mixed crystals are magnetically diluted insulators, having spinel structure, with antiferromagnetic interactions only, predominantly between nearest neighbours (ZnCr_2O_4 : $T_N = 13\text{K}$; paramagnetic temperature $\vartheta = -392\text{K}$) (5 - 10).

Magnetic Cr^{3+} ions and non magnetic Ga^{3+} ions are distributed in the octahedral sites, while Zn^{2+} ions occupy the tetrahedral sites of the spinel lattice. For this kind of lattice (spinel-B sublattice), which has high ground-state degeneracy (taking into consideration only nearest neighbours interactions) a spin-glass phase has been theoretically predicted, if a sufficient number of non-magnetic impurities are introduced (11).

The magnetic phase diagram of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ determined by neutron diffraction experiments, Mössbauer spectra (12), low-field DC and AC susceptibility measurements, was reported in previous papers (1,3,4).

For $0.85 < x < 1.00$ a mixed regime was found, constituted by the coexistence of a long range antiferromagnetic order and short-range antiferromagnetic order.

For $0.40 \leq x < 0.85$ a spin-glass phase was found with properties which are strongly concentration-dependent.

In this paper we report the results of high-temperature DC susceptibility measurements ($4.2\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$) and

of field dependent magnetization measurements as a function of the composition x . Both types of data indicate that different components contribute to the observed magnetic behaviour, confirming the important role of short-range antiferromagnetic clusters in determining the magnetic behaviour in both the antiferromagnetic and the spin-glass regime.

EXPERIMENTAL

ZnCr_2O_4 and ZnGa_2O_4 , both normal spinels, form solid solutions in the whole concentration range (13). The preparation method and characterization of the system (X-ray, XPS and Mössbauer spectra) are reported elsewhere (14).

The DC susceptibility measurements were performed after zero field cooling at $H=8.45\text{kOe}$ in the temperature range $4.2\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$ using a Faraday balance described elsewhere (15). The field-dependent magnetization measurements were performed at different temperatures using the above-mentioned Faraday balance ($H \leq 70\text{kOe}$) and by an extraction method (S.N.C.I. Grenoble) ($H \leq 190\text{kOe}$).

SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS

The temperature dependence of the susceptibility for the different composition x is reported in Fig. 1 in the form of χ^{-1} vs T plots. A Curie-Weiss law $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ is followed in the high temperature range. The high negative intercept on the temperature axis clearly shows that very strong antiferromagnetic interactions are present in the system. The experimental values of θ as well as of the Curie constant C for the different compositions x are not reported, because in the measured temperature range contributions of short-range order are still appreciable. A very large minimum in the χ^{-1} vs T plots is observed for $x=1.00$ and $x=0.95$ for which a long range antiferromagnetic order is observed by neutron diffraction experiments as well as Mössbauer spectra at $T=12\text{K}$ ($x=1.00$) and at $T=11\text{K}$ ($x=0.95$). Short-range magnetic order, established well above T_N , as indicated by the large deviations from a Curie-Weiss behaviour, prevents clear evidence for an antiferromagnetic transition to be obtained. For $x < 1$ short-range order persists even below T_N , as shown by the superposition of a large diffuse scattering and magnetic reflections in low temperature neutron diffraction spectra (1).

For $x < 1$ uncompensated antiferromagnetic clusters give an important contribution to the susceptibility, increasing with decreasing x . This contribution becomes dominant at low temperatures for $x=0.90$, for which a long range antiferromagnetic order is still present (neutron diffraction spectra show weak magnetic reflections appearing at $T=10\text{K}$).

Indeed the χ^{-1} vs T curve for $x = 0.90$ does not show a minimum, but an inflection followed by a rapid decrease with decreasing temperature.

For $x \leq 0.85$ no change of slope is observed at low temperatures, but a continuous downturn of χ^{-1} towards the origin. This behaviour reflects the presence of uncompensated clusters, whose susceptibility increases with decreasing temperature. With decreasing x the mean cluster size decreases and a growing fraction of isolated spins is present in the system, determining the tendency of the susceptibility curve towards the theoretical Curie-behaviour

$\chi = \frac{C}{T}$, reported for comparison in Fig. 1. The C value ($C = \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3K_B}$), where N is the Avogadro number, g the spectroscopic splitting factor, β the Bohr magneton, S the spin and K_B Boltzmann's constant) has been calculated using the g value measured by the E.P.R. spectrum of Cr^{3+} in ZnGa_2O_4 matrix ($g=1.9776$) (16).

In the concentration range $0.40 \leq x < 0.85$ a spin-glass behaviour was found below 4.2K by low field DC and AC susceptibility measurements (1-4). The susceptibility behaviour above 4.2K indicates that strong short-range antiferromagnetic correlations are established far above T_f and evolve with decreasing temperature leading to the gradual growth of uncompensated clusters. The spin-glass freezing is therefore gradually approached through the development of these superparamagnetic - type clusters, which become long-range correlated at T_f . In the case of small antiferromagnetic particles ($\mu_n = \mu \sqrt{n}$), (μ_n is the magnetic moment of a particle constituted of n spins) the associated Curie constant C_n is equal to the paramagnetic Curie

constant C and it becomes smaller if the magnetic moments are well compensated, as can occur in big antiferromagnetic particles. Approaching T_f the slope of χ^{-1} vs T curve gradually increases, indicating a decreasing in the apparent Curie-constant (equal to $\frac{1}{d\chi^{-1}/dT} = C$ for $T \rightarrow \infty$). This fact would mean that the antiferromagnetic clusters, weakly antiferromagnetically correlated among them, become more compensated with decreasing temperature.

Comparing the low-temperature deviations from the Curie-Weiss behaviour for the different compositions x (for $x \leq 0.85$) an increase of slope (a decrease in the apparent Curie Constant C) for increasing x is clearly visible (Fig. 1) indicating the growth of antiferromagnetic clusters. Such deviations from the high temperature Curie-Weiss law have been observed in other metallic and insulating spin-glasses and an opposite behaviour (an increasing of C increasing x) was found in systems where ferromagnetic clusters are present above T_f .

(i.e. $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ (17); $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cl}_2$ (18); $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}$ (19).

For the lowest concentration $x = 0.10$, (Fig. 2) for which only single spins and small isolated clusters are present, we tried to fit the susceptibility curve assuming a random distribution of Cr^{3+} ions over the B-sites of the spinel lattice. Considering only interactions with the 6 n.n. the fraction statistically predicted of single spins, pairs and of the possible trinuclear clusters was calculated as reported by other authors (20-22): $f_s = 0.587$; $f_p = 0.286$; $f'_T = 0.023$ (equilateral triangles); $f''_T = 0.104$ (isosceles triangles and linear trimers). The susceptibility is described, for a given field, by the equation:

./.

$\chi(T, J, x) = \sum_n f_n(x) \chi_n(T, J)$ where f_n is the fraction of clusters containing n spins (including $n=1$), χ_n is the susceptibility of the cluster with n spins and J the exchange integral.

It was not possible to fit the susceptibility curve assuming a random distribution of Cr^{3+} spins. If we take the exchange integral value measured by E.P.R. spectra ($J/K = -4.4\text{K}$) (23) on the pure compound ZnCr_2O_4 , the so calculated susceptibility curve is placed well above the experimental one.

A much higher value of J has been determined by optical and E.P.R. spectra of nearest-neighbours Cr^{3+} pairs in ZnGa_2O_4 ($J/K = -32\text{K}$) (24,25).

This value agree with the value expected from the correlation between J and the chromium-chromium distance found in a series of chromium oxides (21). However even for so high J values the calculated curve remains above the calculated one. The fitting of the susceptibility curve maintaining variables all the five unknowns (f_s, f_p, f'_T, f''_T and J) gives many equivalent solutions with relative adjustments between the different values. Therefore we did not try to derive the cluster distribution and the J value from our data. To explain the experimental results the fraction of single spin has to be strongly reduced with respect to the statistical predictions. Indeed in the case of statistical distribution the calculated single ion susceptibility curve alone, without considering the clusters contribution, is above the experimental one at low temperatures. The reduction of isolated spins could be

related to the fact that the annealing of the samples at $T = 1200^{\circ}\text{C}$ was followed by a slow cool-down, which favours the formation of clusters.

In principle a number of isolated spins lower than the number predicted for a random distribution, considering only interactions with 6 n.n., could mean also that the antiferromagnetic interactions extend to more distant neighbours. This is not the case, because the fraction of predicted single spins should be too low to explain the experimental susceptibility: $f_s = 0.15$ (for 6n.n.+12n.n.n.) or $f_s = 0.04$ (for 6n.n. + 30n.n.n., considering equivalent the exchange interactions with 2,3,4 neighbours, because of the same super-exchange path, as suggested by other authors.)(10). The dominant antiferromagnetic clustering is therefore between nearest neighbours chromium spins. However next-nearest neighbours interactions may be not completely negligible, especially in diluted samples, but they are much weaker. E.P.R. spectra performed as a function of the composition x showed that a high number of neighbours is correlated with an exchange integral $J/K \leq 0.4K$ (23).

FIELD DEPENDENT MAGNETIZATION MEASUREMENTS

Field dependent magnetization measurements were performed at different temperatures ($T \geq 1.5\text{K}$) for the different compositions x .

$x = 1.00$

A survey of the results for the pure magnetic spinel ($x = 1.00$) is reported in Fig. 3. Differences are observed between the M vs H curves measured below and above the Néel Temperature ($T_N = 12\text{K}$).

At $T > T_N$ the M vs H curves show an increase of the slope in the low-field region and a constant slope at high fields (Fig. 3a). Moreover hysteresis effects are present (Fig. 3b).

At $T > T_N$ a constant slope is instead observed in all the measured field range ($H < 50\text{kOe}$) (Fig. 3a, and 3c); hysteresis effects are absent (Fig. 3c).

The increase of the slope in the M vs H curves below T_N reflects the progressive flopping of the spins direction perpendicular to the field direction. This is in agreement with Mössbauer spectra performed at $T=4,2\text{kOe}$ with an applied magnetic field (30kOe and 60kOe) (26).

This phenomenon reflects the presence of a weak anisotropy in ZnCr_2O_4 . The single-ion anisotropy is very weak, being $^4A_{2g}$ the ground state of Cr^{3+} ion in octahedral symmetry, lacking in first-order spin-orbit coupling. Therefore, the anisotropy field should be due mainly to dipole-dipole interaction.

./.

The weak hysteresis effect observed below T_N , when measurements are performed successively with increasing and decreasing field (Fig. 3b), disappears almost completely after cooling down in an applied magnetic field of 40kOe (Fig. 3d). Domain effects can be important in a fine polycrystalline antiferromagnet and should be responsible for the observed behaviour: the increase of the susceptibility M/H in the low-field region is proportional to H^2 , as predicted by Néel (27), as a consequence of domain-wall movements. At low fields, domains whose magnetization is perpendicular to the field direction grown at the cost of less-favourable domains. By cooling in an applied magnetic field the formation of one particular domain is strongly favoured and, consequently, hysteresis effects disappear; so that only the effects of spin rotation are measured.

Low-field susceptibility measurements performed below 4.2K showed the presence of a remanent magnetization, which can be associated to the presence of domains in the antiferromagnetic powder (4). Different magnetic behaviour could be in principle observed in a single crystal, as reported, for example, in the case of the antiferromagnet α -MnS (28).

$x = 0.95$

In the low-field region, the M vs H curve at $T=4.2K$ shows the same effects as observed for $x = 1.00$, i.e. an increase of slope (Fig. 4) and hysteresis effects (weaker). At high fields (Fig. 5), the curve shows a progressive deviation from linearity which increases, starting from lower

fields, with decreasing temperature, as shown for $T=1.5K$. This fact suggests that the magnetization can be divided into two parts, the first coming from a long range antiferromagnetically ordered cluster and the second one coming from finite uncompensated clusters (superparamagnetic in type). The first part will give a contribution similar to the curve observed for $x=1.0$. The contribution of the isolated clusters will have a Brillouin-type behaviour.

At low field the contribution to the magnetization from the antiferromagnetically ordered part is field dependent (spin-rotations, domain effects), while the superparamagnetic contribution is field independent ($M = \mu^2 H \bar{V} / 3KT$ if $\mu H \ll KT$; μ is the non-compensated moment for unit volume and $\bar{V}$ is the mean volume of the superparamagnetic particles).

At high fields the pure antiferromagnetic behaviour is basically field independent (the slope of M vs H , remains constant) because very high magnetic fields should be attained to reach a saturation. Instead, the magnetization from uncompensated antiferromagnetic clusters tends to be gradually oriented in the field direction, without reaching a saturation, determining a curvature in the M vs H curve, which is more pronounced at $T=1.5K$, because of the growing importance with decreasing temperature of this contribution with respect to the antiferromagnetic one (8).

The presence of the two above-mentioned contributions to the magnetization for $x = 0.95$ is consistent with low-temperature neutron diffraction and Mossbauer spectra, showing for $T \leq 10.5K$ a superposition of magnetic reflections with a large diffuse scattering and a magnetic hyperfine

pattern with a paramagnetic doublet, respectively (1,12).

At $T = 4.2\text{K}$ about 10% of the Mossbauer spectrum is paramagnetic, due to the fast relaxing clusters. We can write in first approximation $M = M'_{\text{AF}} + M'_{\text{SP}} = 0.90M_{\text{AF}} + 0.10 M_{\text{SP}}$ considering the magnetization sum of the two contributions, the first coming from the antiferromagnetically ordered part (M'_{AF}) and the second from the superparamagnetic part (M'_{SP}). If we roughly estimate M_{AF} considering it equivalent to the pure magnetic compound simply taking into account the dilution effect we can evaluate, by subtracting it from the experimental magnetization M , the M vs H curve for the superparamagnetic contribution ($M'_{\text{SP}} = M - M'_{\text{AF}}$) (Fig. 6). The curve obtained shows a downward deviation from linearity at high fields, as expected. In Fig. 6 is also reported for comparison the paramagnetic M_p vs H curve calculated assuming that 10% of the paramagnetic spectrum is due to isolated spins, whose magnetization is described by the Brillouin function for $S = 3/2$. The resulting sum $M'_{\text{AF}} + M_p$ is also reported for comparison with the experimental curve. The comparison clearly shows that this assumption is wrong, because it leads to an overestimate of the contribution associated with the paramagnetic spectrum, and it confirms that these spins are grouped in almost compensated antiferromagnetic clusters.

$$\underline{x \leq 0.90}$$

For $x \leq 0.90$ no change of slope and no hysteresis effects are observed at $T=4.2\text{K}$ in the low-field region (Fig. 7a). With decreasing x , in the high-field region the M vs H curves show a concavity which becomes progres

sively more pronounced and the deviation from linearity starts from lower and lower fields (Figs. 7b-7d).

For $x = 0.90$ magnetic reflections are still present in neutron diffraction spectra at $T=4.2\text{K}$, but much weaker with respect to the broad short-range diffuse scattering (1). This fact, indicating a strong reduction in the number of antiferromagnetically ordered chromium spins, is reflected in the M vs H curve where the contribution from the antiferromagnetically ordered part is no more so evident at low fields, while the deviation from linearity at high fields is more evident than for $x = 0.95$.

The progressive curvature of the M vs H curves with decreasing x reflects the increasing importance of the cluster contribution to the magnetization (Figs. 7b-7d). With decreasing x the mean cluster size decreases and the number of single spins progressively increases, leading to the observed tendency towards a single ion paramagnetic behaviour, described by the Brillouin function, almost attained for $x = 0.01$ (Fig. 7d).

Magnetization measurements were performed at different temperatures for $x = 0.60$ and $x = 0.10$ and showed an approach to a paramagnetic regime with increasing temperature (Figs. 8-9). The non superposition of the M vs $H/(T - \theta)$ curves observed for $x = 0.10$ ($\theta = -50\text{K}$) (Fig. 9) indicates that the overall magnetic behaviour (due to single spins and small isolated clusters) is not superparamagnetic in type. The pure paramagnetic behaviour in the high temperature limit ($g \beta S H \ll K(T - \theta)$) is reported for comparison.

CONCLUSION

Temperature- dependent susceptibility measurements ($T \gg 4.2\text{K}$) and field-dependent magnetization measurements have provided evidence for the important role of short-range antiferromagnetic clustering in determining the magnetic behaviour of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$.

In the antiferromagnetic regime ($0.85 < x < 1.00$) the clusters coexisting contribution is clearly evident above as well as below T_N . In the spin-glass regime ($0.40 \leq x < 0.85$) short-range correlations are established far above T_f leading to the growth of antiferromagnetic clusters, precursors of the cooperative freezing at T_f . In the paramagnetic regime ($x < 0.40$) the presence of antiferromagnetic clusters is still evident from the deviation from a Curie-Weiss behaviour up to relatively high temperatures.

The analysis of the susceptibility curve for a diluted sample $x = 0.10$ reveals a deviation from a statistical distribution of chromium spins in the B-sites of the spinel lattice with a strong preference towards cluster formation. This fact is considered to have great importance in determining the properties of the different magnetic phases, mainly the spin-glass one, as found in other systems, non metallic (i.e. $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) (29) as well as metallic (i.e. $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$) (30).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Dr. J.L. Tholence and Dr. J.L. Dormann for useful discussions. Thanks are due to Mr. P. Filaci for collaboration in carrying out susceptibility measurements and Dr. M. Tamanini for computer fitting. Finally, D. Fiorani wish to acknowledge the S.N.C.I. (C.N.R.S.) in Grenoble where high-field magnetization measurements were performed. Finally we thank the C.N.R. (Italy) for financial assistance (Grant N° 10434/03/8102536).

REFERENCES

- 1) D. Fiorani, S. Viticoli, J.L. Dormann, J.L. Tholence, J. Hammann, A.P. Murani and J.L. Soubeyroux, J. Phys. C.: Solid State Phys. 16(1983)3175.
- 2) D. Fiorani, S. Viticoli, J.L. Dormann, M. Nogues, J. L. Tholence, J. Hammann and A.P. Murani, J. Magn. Mat. 31-34(1983)1393.
- 3) D. Fiorani, S. Viticoli, J.L. Dormann, J.L. Tholence and A.P. Murani, Phys. Rev. B, in press.
- 4) D. Fiorani, J. Phys. C.: Solid State Phys., in press.
- 5) R. Plumier, M. Lecomte and M. Sougi, J. de Phys. Lett. 38(1977) L149.
- 6) F. Hartmann-Boutron, A. Gerard, P. Imbert, R. Kleibergerard and F. Varret, C.R. Acad. Sci Ser.B 268 (1969) 906.
- 7) R. Plumier, D. Thesis, University of Paris (France) (1968)
- 8) A. Olès, Phys. Stat. Sol. (a), 3(1970)569.
- 9) R. Plumier, A.R. Acad. Sci. Ser. B 267(1968)98.
- 10) P.K. Baltzer, P.J. Woytowicz, M. Robbins and E. Lopatin, Phys. Rev. 151(1966)367.
- 11) J.Villain, Z. Phys. B 33(1979)31.
- 12) J.L. Dormann, D. Fiorani and S. Viticoli, Proc. Int. Conf. on Applications of the Mossbauer Spectroscopy (Jaipur, India) (Ed. The Indian National Science Academy) (1981).
- 13) F. Gesmundo, Nuovo Cimento 25(1975)795.

- 14) C. Battistoni, J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo and S. Viticoli, Solid State Commun. 39(1981)581.
- 15) D. Fiorani and S. Viticoli, J. Solid State Chem. 26 (1978) 101.
- 16) H.van den Boom, J.C.M. Henning and J.P.M. Damen, Solid State Commun 8(1970)717.
- 17) M. Alba, J. Hammann and M. Nogues, J. Phys.C: Solid State Phys.: 15(1982)5441.
- 18) D. Bertrand, F. Bensamka, A.R. Fert, J. Gelard, J.P. Redoules and S. Legrand, Conference of French Physics Society (Grenoble 1983).
- 19) A.F.J. Morgownik and J.A. Mydosh, Phys. Rev. B 24 (1983)5277.
- 20) P. Colombet, M. Tremblet and M. Danot, Phys. Stat. Sol. (a) 72(1982)105.
- 21) P. Colombet and M. Danot, Solid State Commun. 45 (1983) 311
- 22) P. Colombet, D. Thesis, University of Nantes (France) (1982).
- 23) F. Gesmundo and De Asmundis, Chem. Phys. 4(1974)307.
- 24) G.G.P.van Gorkom, J.C.M. Henning and P.P. van Stapele, Phys. Rev. B 8 (1973)955.
- 25) J.C.M. Henning, J.H. Den Boef and G.G.P. van Gorkom, Phys. Rev. B 7(1973)1825.
- 26) J.L. Dormann, Private Communication.
- 27) L. Néel, Proc. Int Conf. Theor. Phys. (Kyoto) (1954).
- 28) H.H.Heikens, D. Thesis, University of Groningen (The Netherlands).

- 29) Shoichi Nagata, R.R. Galazka, D.P. Mullin, H. Akbarzadeh, G.D. Khattak, J.K. Furdyna and P.H. Keesom, Phys. Rev. B 22(1980)3331; R.R. Galazka, Shoichi Nagata and P.H. Keesom, Phys. Rev. B 22 (1980)3344.
- 30) A.F.J. Morgownik and J.A. Mydosh, Solid State Commun. 47(1983)325.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 Reciprocal magnetic susceptibility of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ as function of the temperature

Fig. 2 Temperature dependence of the susceptibility for $x = 0.10$. The curves 1,2,3 correspond to the calculated susceptibility assuming a statistical distribution considering only with the 6 n.n. interactions: 1) Single ions susceptibility; 2) susceptibility of single ions + clusters (pairs and triads) (see the text), taking $J/K = -4.4\text{K}$; 3) susceptibility of single ions + clusters, taking $J/K = -32\text{K}$. The curves 4,5 correspond to the single ion calculated susceptibility assuming a statistical distribution considering interactions with the 6 n.n. and 12 n.n.n. (4) or 30 n.n.n. (5) (see the text).

Fig. 3a Magnetization versus field curves for $x = 1.0$
($\square$ $T = 4.20\text{K}$; $\circ$ $T = 25.5\text{K}$)

Fig. 3b Magnetization versus field curve for $x = 1.0$ at $T = 4.2\text{K}$ measured with increasing field ($\bullet$ $H \rightarrow$) and with decreasing field ($\square$ $H \leftarrow$). The insert shows the field dependence of $(M/H) \cdot 10^3$.

Fig. 3c Magnetization versus field curve for $x = 1.0$ at $T = 15.1\text{K}$ ($\bullet$ $H \rightarrow$; $\square$ $H \leftarrow$)

Fig. 3d Magnetization versus field curve for $x = 1.0$ at $T = 4.7\text{K}$ measured after a cooling down under a field of 40kOe ; ($\bullet$ $H \rightarrow$; $\square$ $H \leftarrow$)

Fig. 4 Magnetization versus field curve at $T = 4.2\text{K}$ for $x = 0.60$ ($\bullet$) and for $x = 0.95$ ($\blacksquare$).

Fig. 5 Magnetization versus field curve for $x = 0.95$ at $T = 4.2\text{K}$ and $T = 1.5\text{K}$.

Fig. 6 Magnetization versus field curve at $T = 4.2\text{K}$ for $x = 0.95$ ($\square$, $\triangle$). The meaning of the remaining calculated curves is described in the text.

Fig.7a Magnetization versus field curves for different compositions x at $T = 4.2\text{K}$.

Fig.7b Magnetization versus field curves for different compositions x at $T = 4.2\text{K}$.

Fig.7c Magnetization versus field curves for different compositions x at $T = 4.2\text{K}$.

Fig.7d Magnetization versus field curves for different compositions x at $T = 4.2\text{K}$. The Brillouin function calculated for $S = 3/2$ is reported for comparison (dotted line).

Fig. 8 Magnetization versus field curves for $x = 0.60$ at different temperatures.

Fig. 9 Magnetization versus $H/(T - \theta)$ for $x = 0.10$ at different temperatures. The calculated paramagnetic behaviour (PARA) in the high temperature limit ($g \beta S H \ll kT$) is reported for comparison.

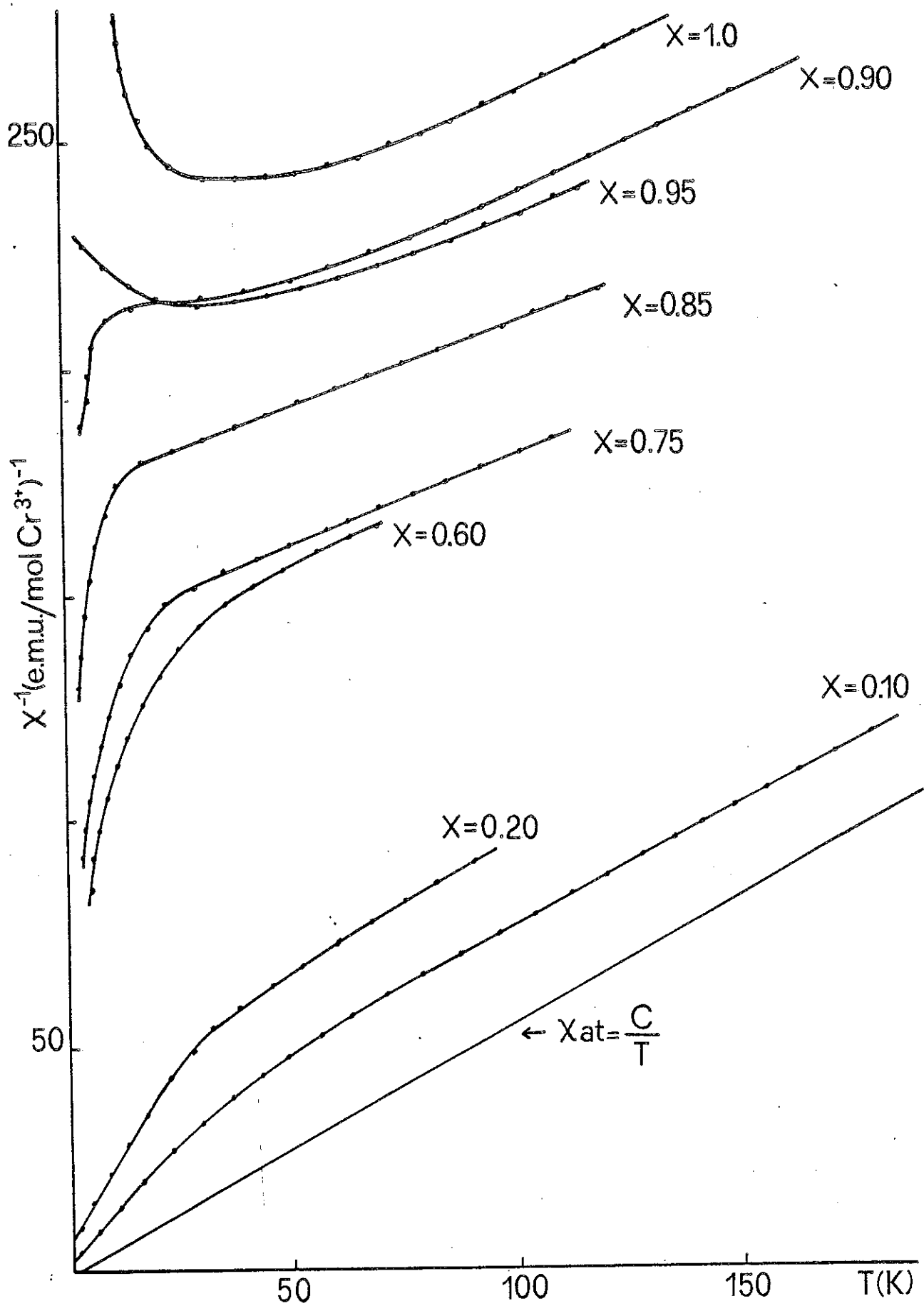


Fig. 1

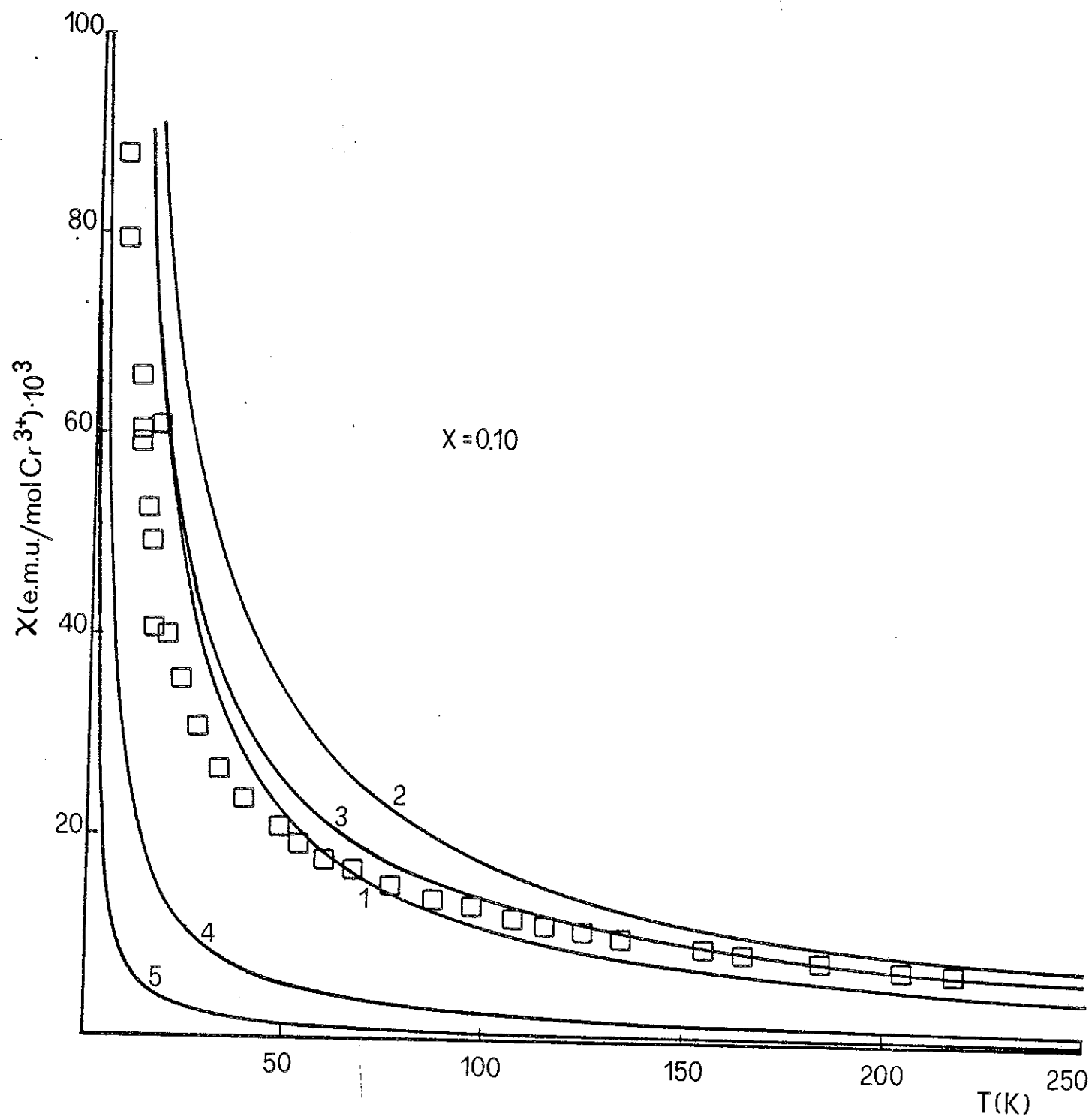


Fig. 2

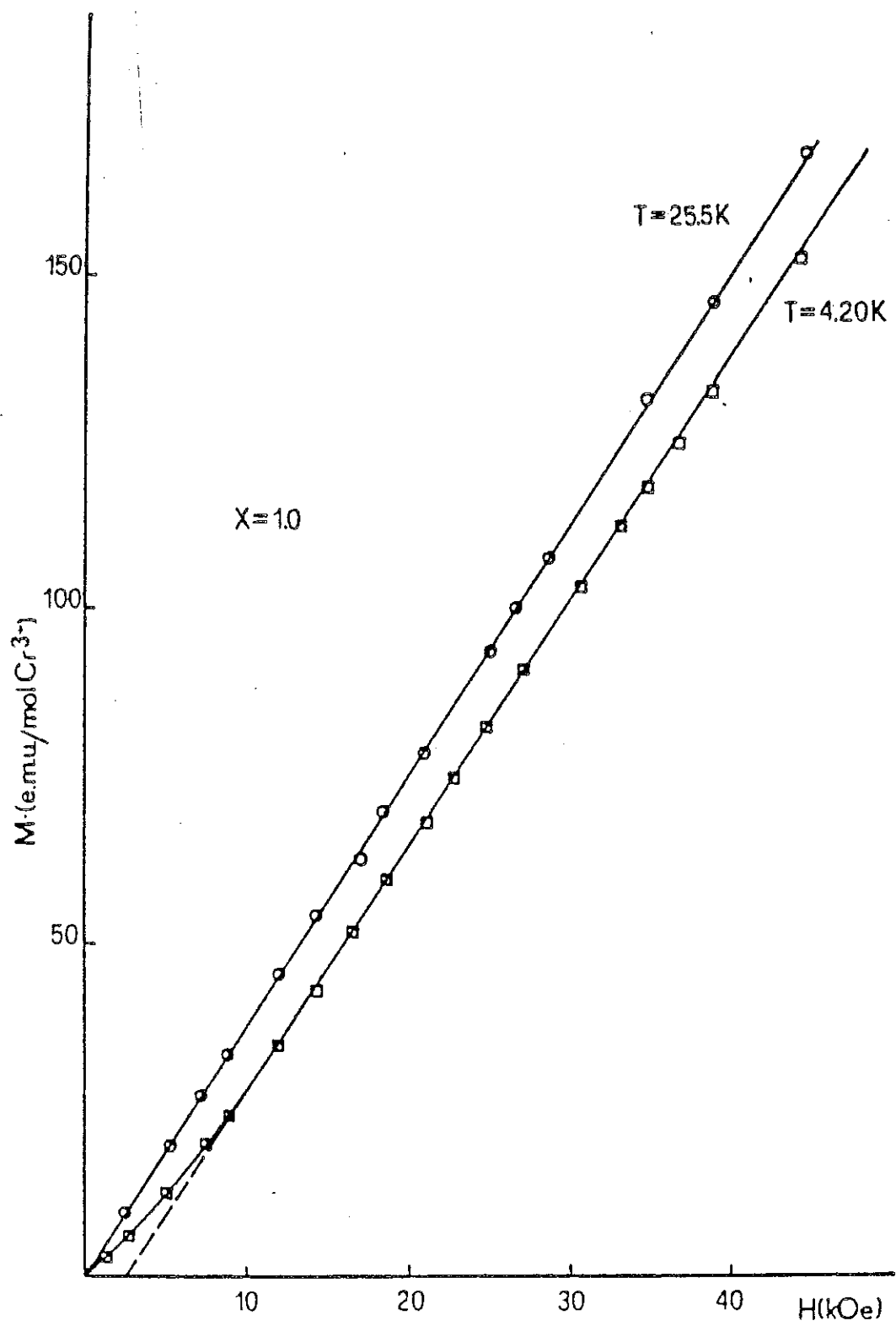


Fig. 3 a

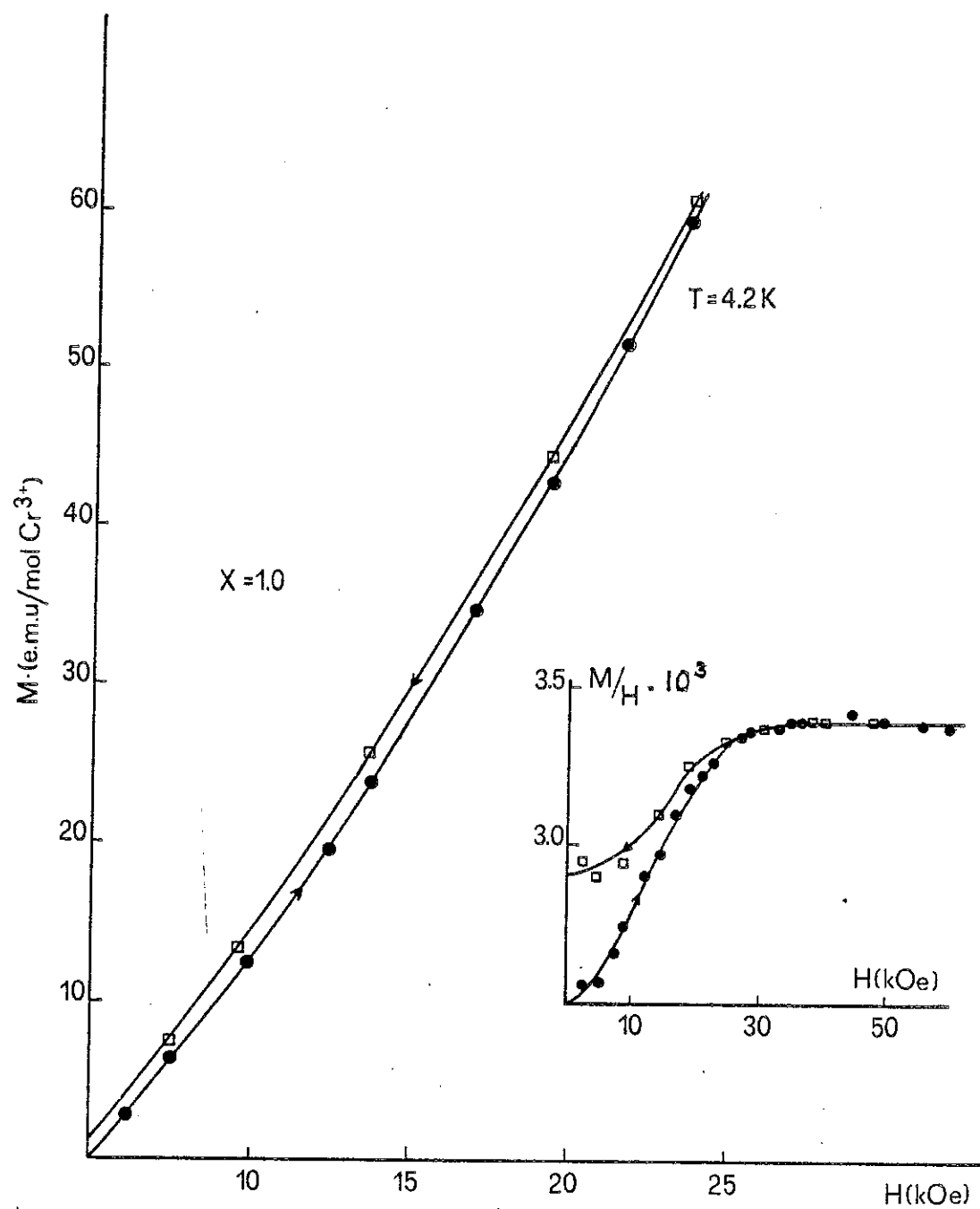


Fig. 3b

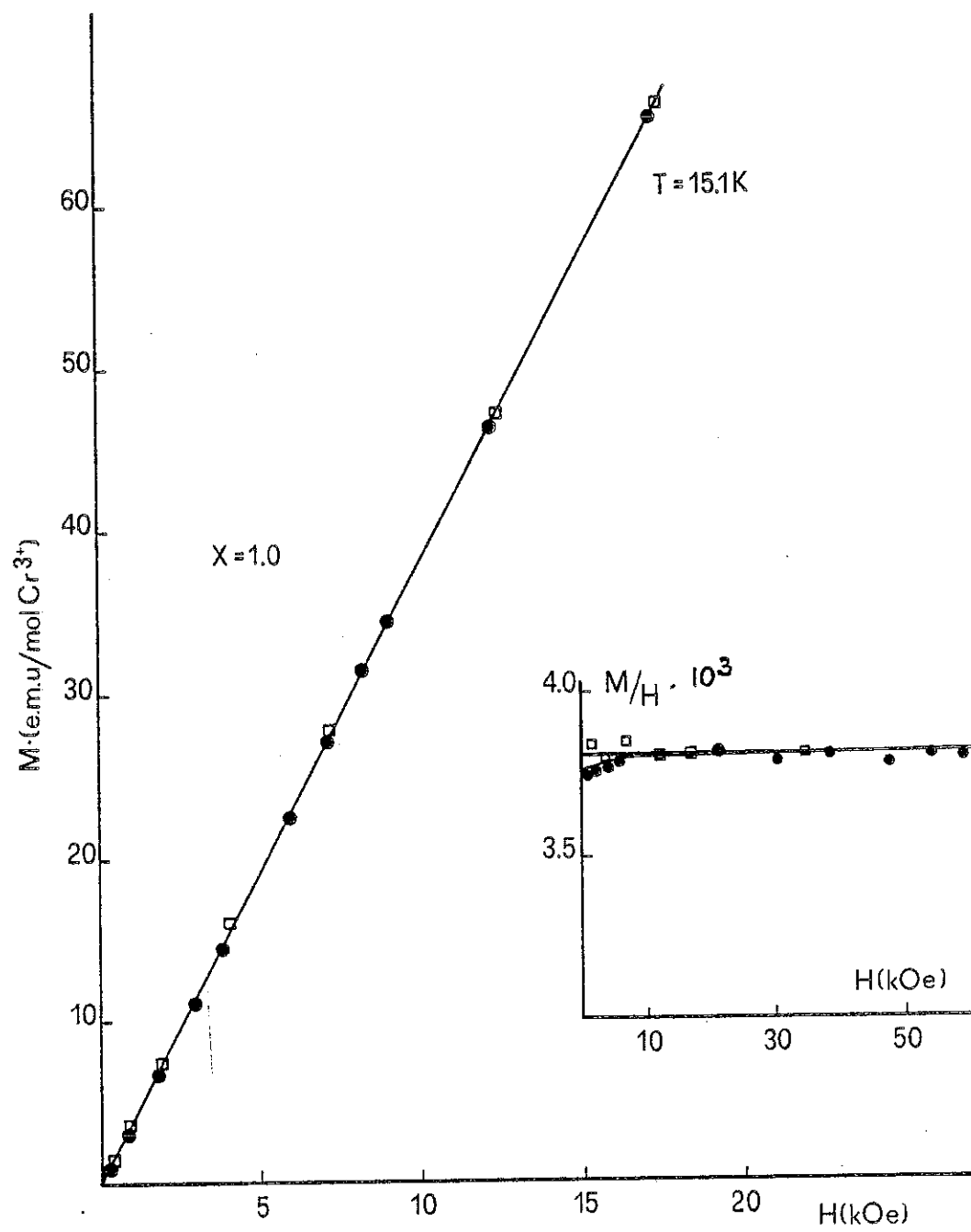


Fig. 3c

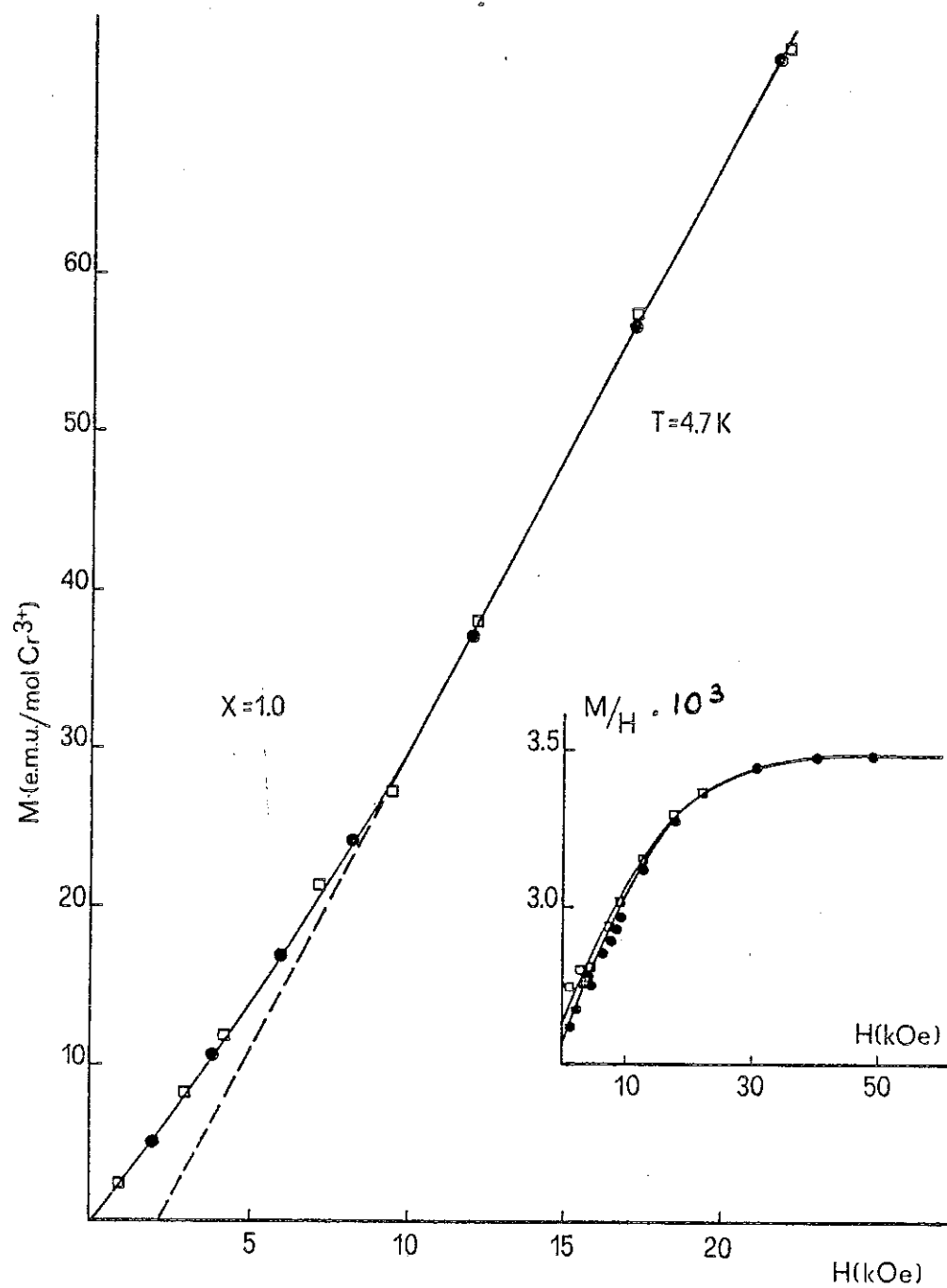


Fig. 3d

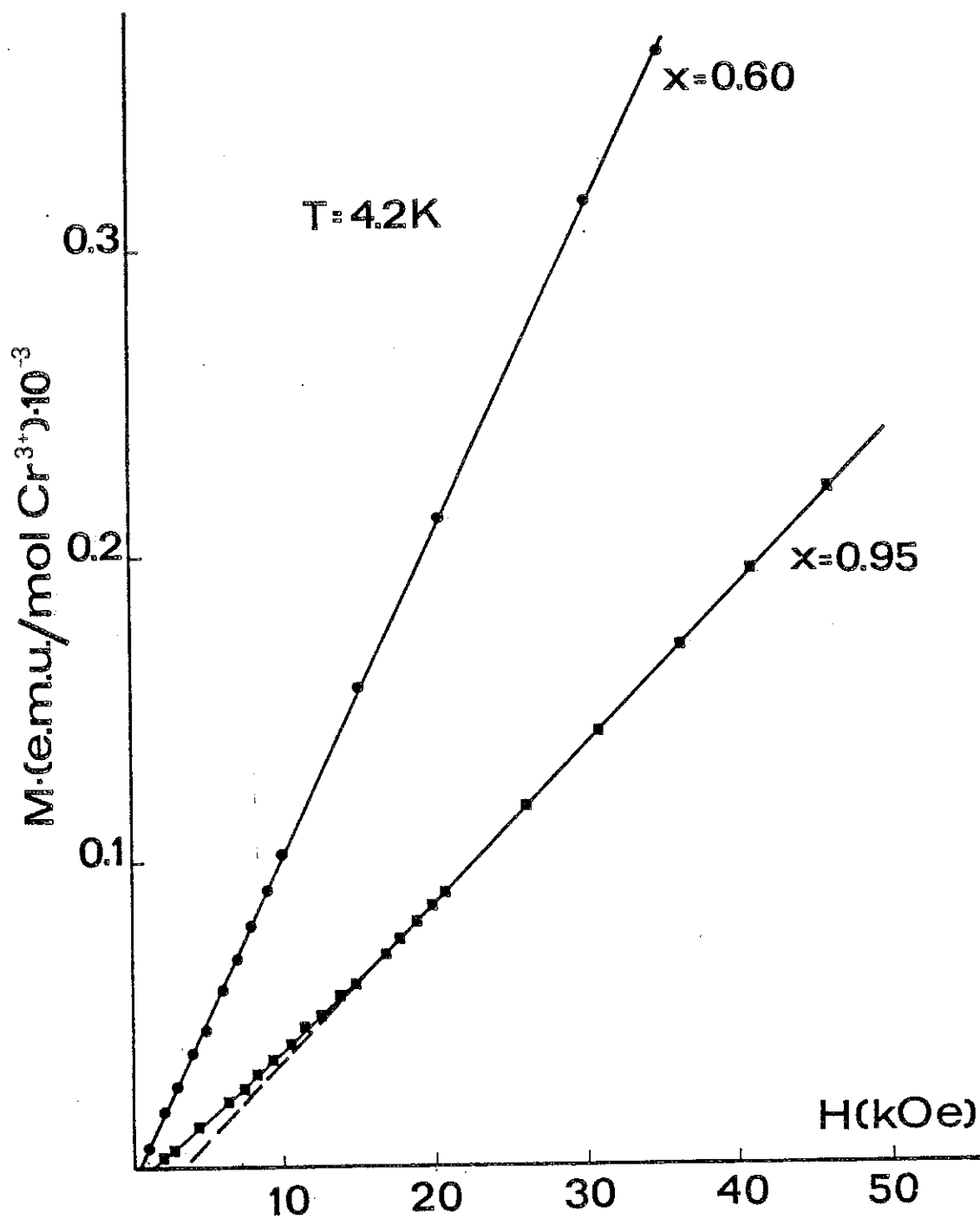


Fig. 4

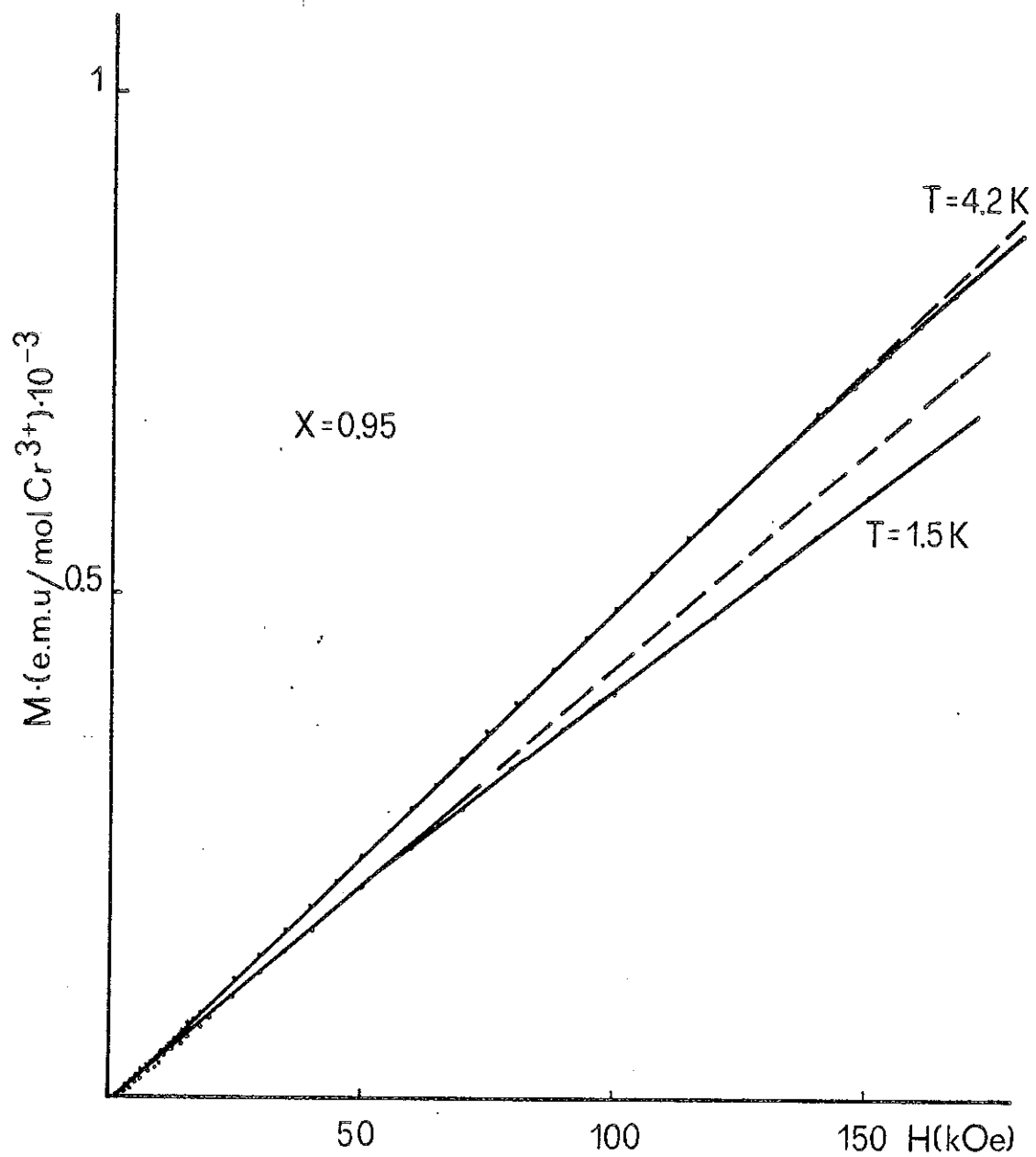


Fig. 5

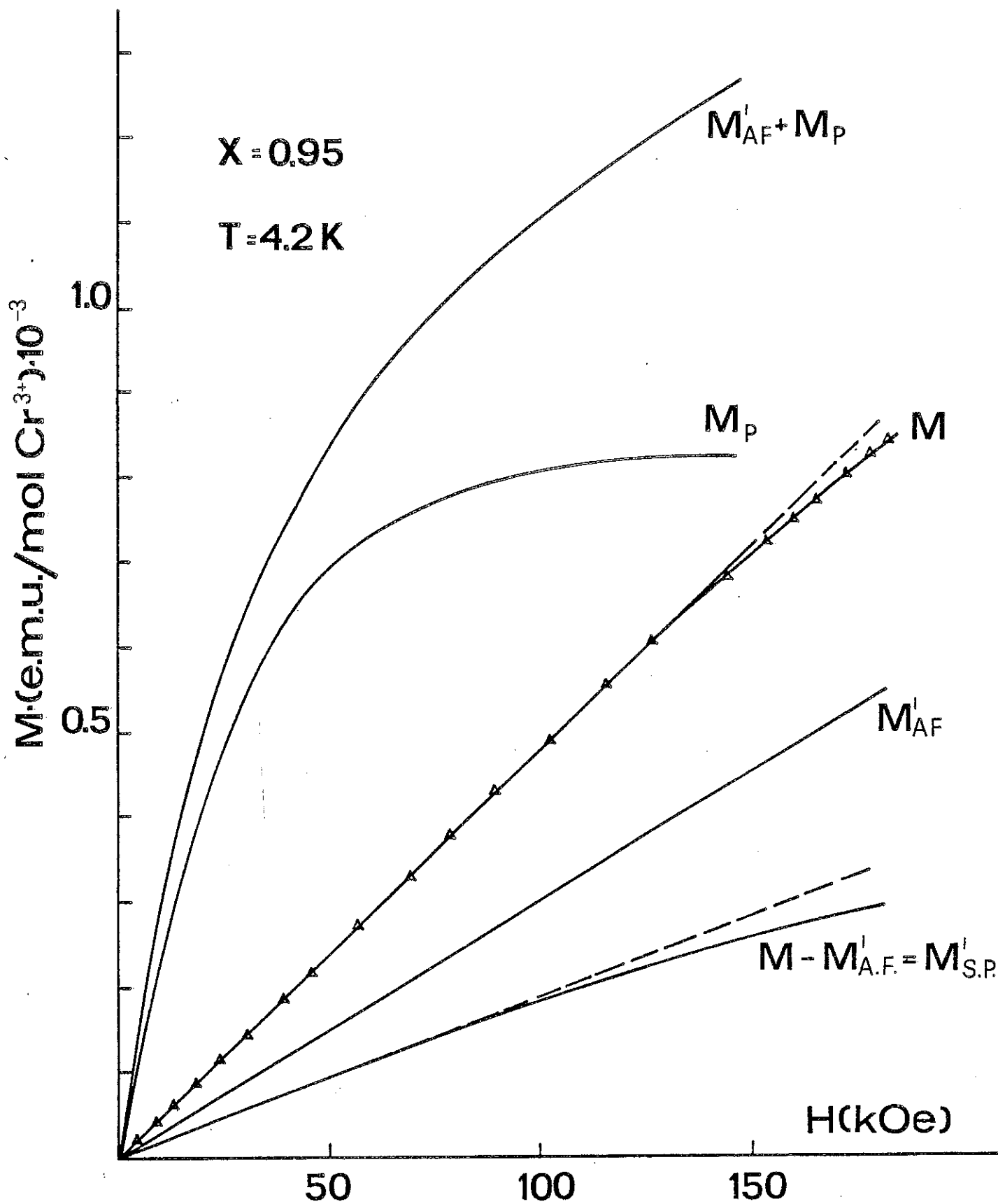


Fig. 6

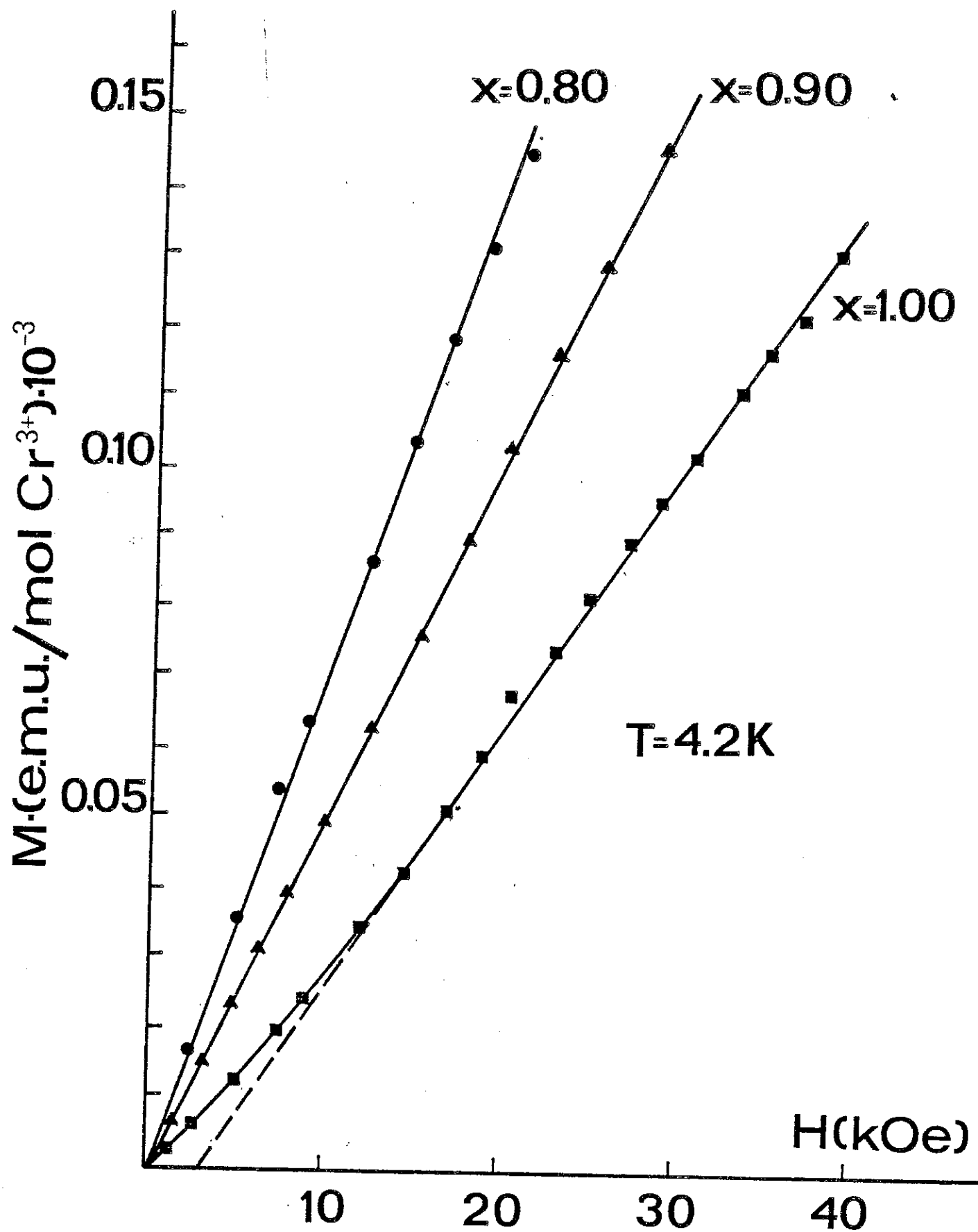


Fig. 7a

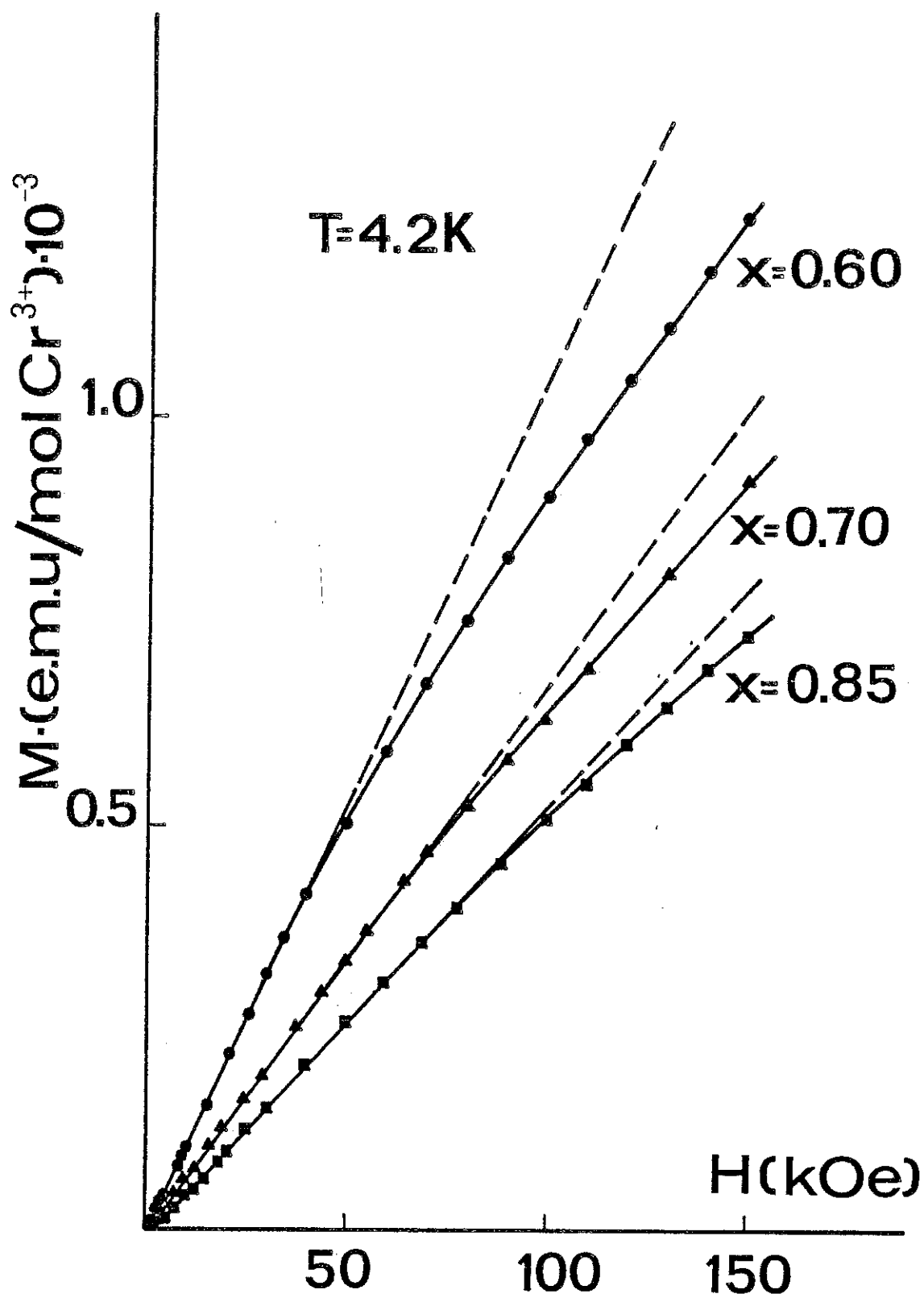


Fig. 7b

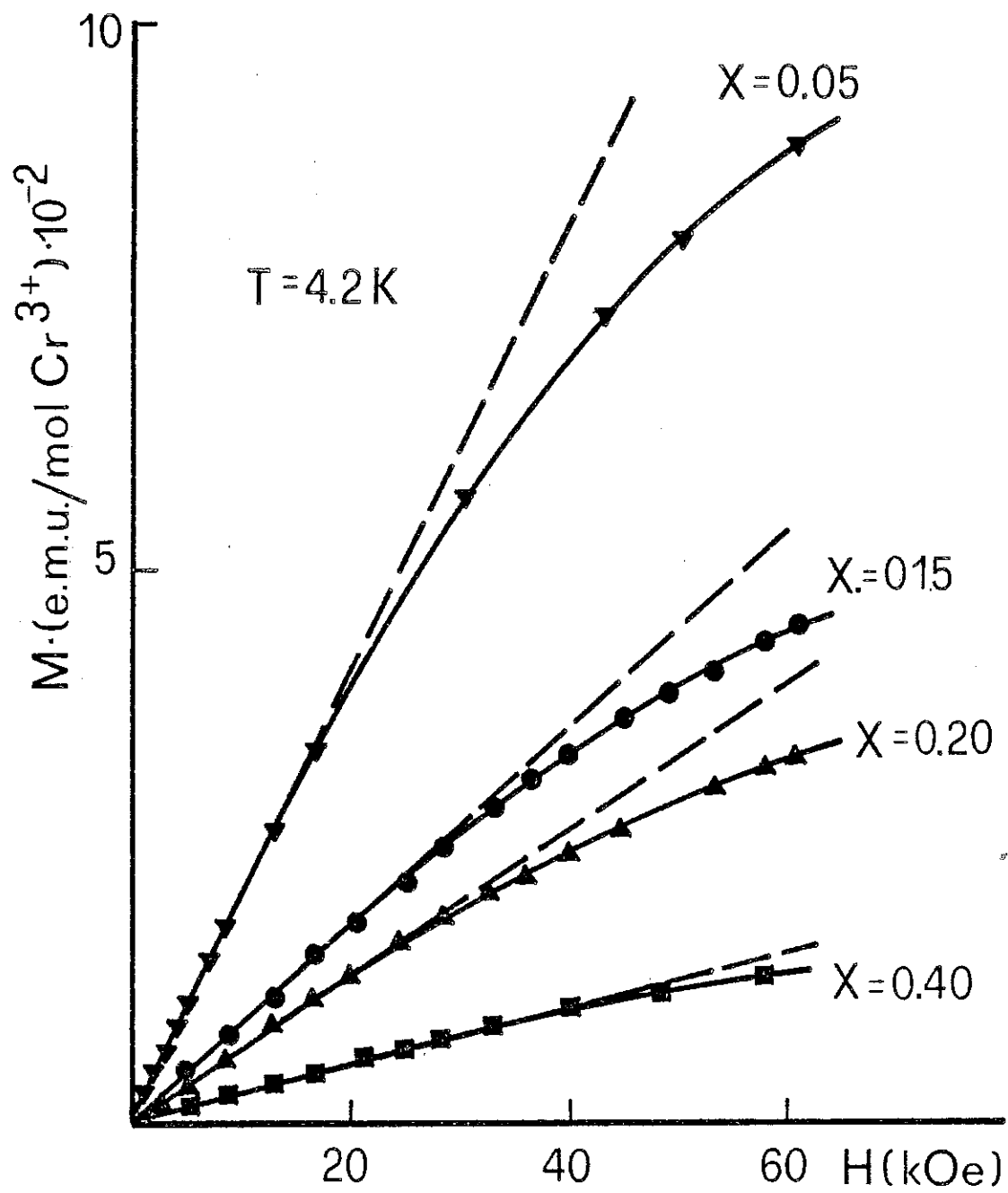


Fig. 7c

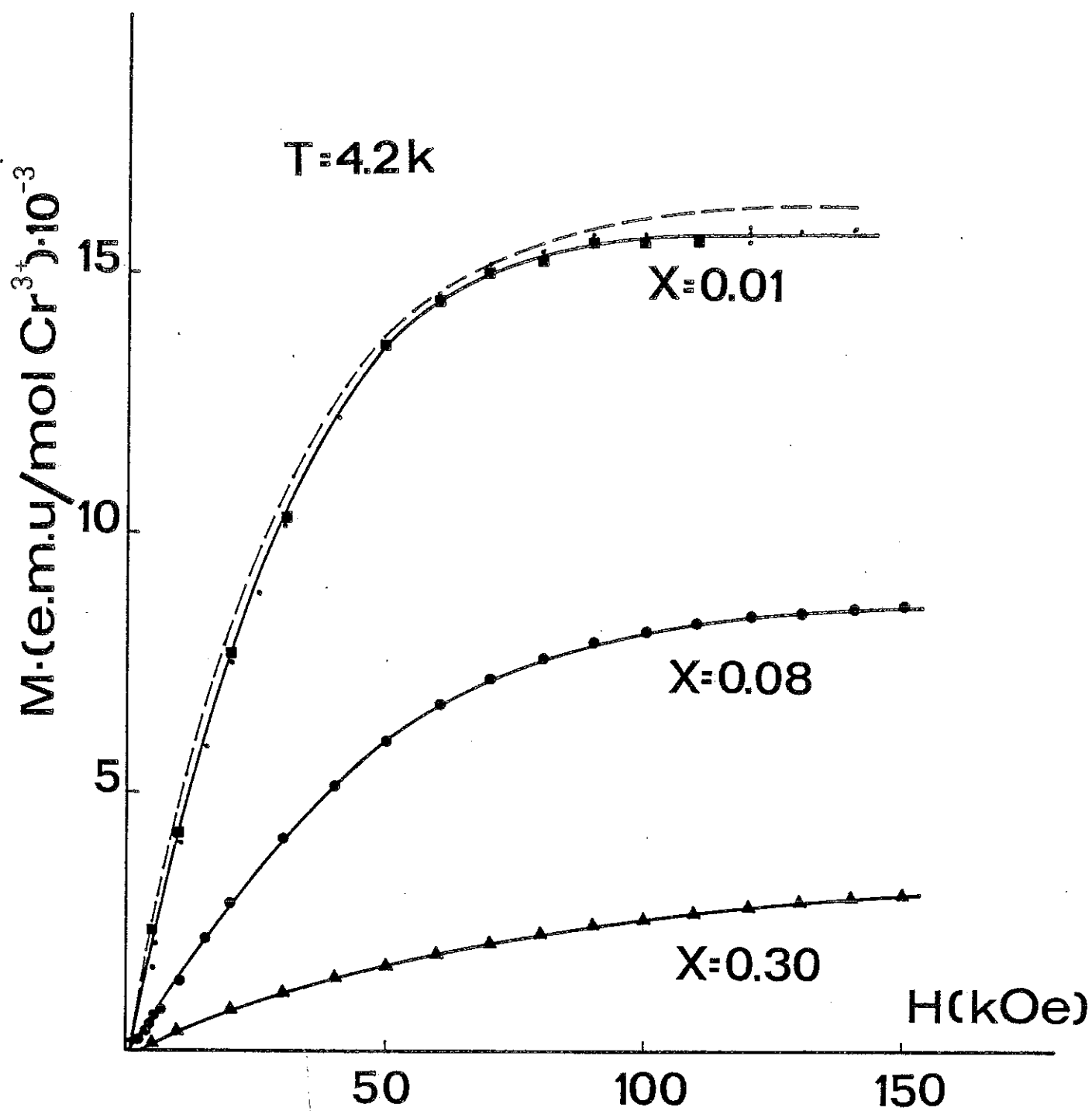


Fig. 7d

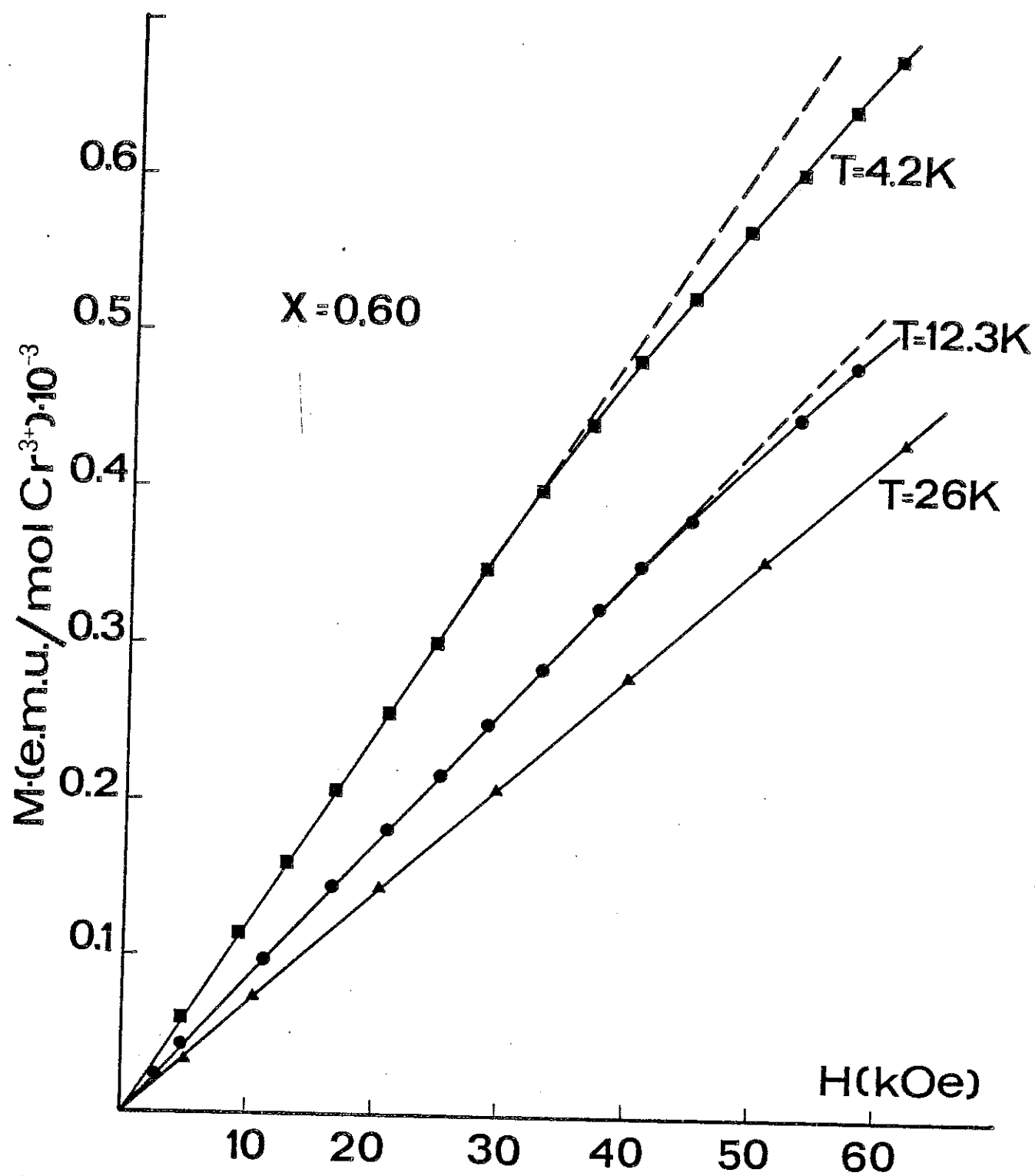


Fig. 8

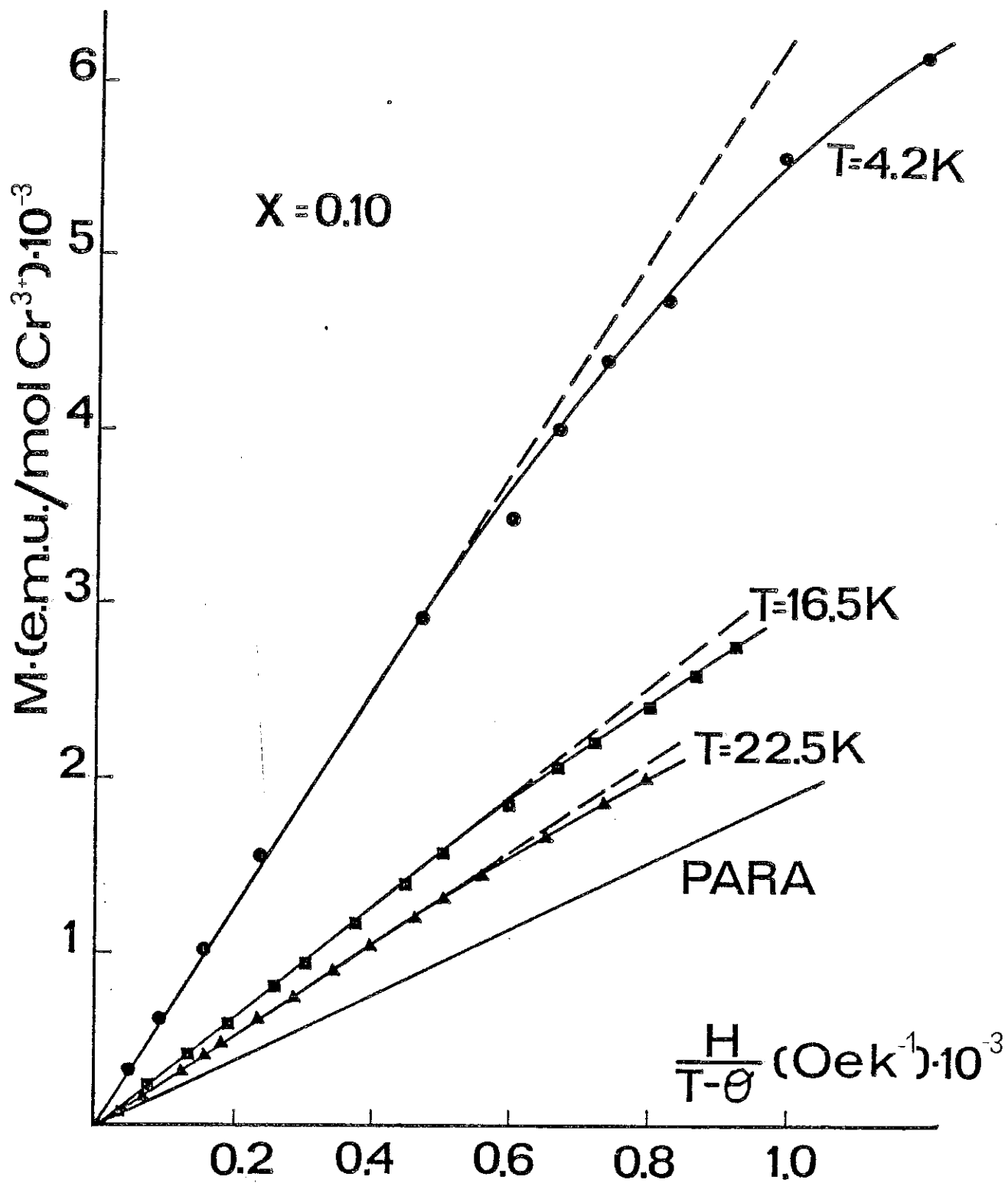


Fig. 9

FROM THE ANTIFERROMAGNETIC REGIME TO THE SPIN-GLASS STATE IN THE
FRUSTRATED SPINEL SYSTEM $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D.FIORANI, J.L.DORMANN, J.L.THOLENCE and J.L.SOUBEYROUX

Soumis à J.Phys.C : Solid State Phys.

Résumé

Notre travail a porté sur l'étude d'un système isolant antiferromagnétique frustré $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ (sous-reseau octaédrique du spinelle) dans lequel la substitution d'atomes magnétiques par des atomes non magnétiques perturbe l'ordre à longue distance et fait apparaître l'état verre de spin.

Pour $0.85 < x < 0.97$ l'antiferromagnétisme perturbé persiste dans une matrice de plus en plus pauvre en spins et dans de petits clusters superparamagnétiques. Une seule température caractéristique de cet ordre antiferromagnétique perturbé est obtenue par effet Mössbauer, neutrons ou pic de susceptibilité. Le nombre de spins ordonnés A.F. diminue rapidement avec x , mais la quantité d'ordre A.F. vue par les neutrons diminue beaucoup plus vite que l'intensité de la partie magnétique du spectre Mössbauer. Cela peut s'expliquer par une fraction de clusters qui contribuent à la bosse de diffusion diffuse dans les mesures aux neutrons, alors qu'ils participent encore à l'intensité du spectre hyperfin Mössbauer à basse température. Lorsque la température est abaissée il y a d'abord une extension de la matrice antiferromagnétique (ordre à longue distance) au detriment d'entités paramagnétiques et superparamagnétiques. Puis on observe le blocage progressif des clusters A.F. de différentes tailles et formes (evidence Mössbauer). L'interaction entre les moments resultants de ces clusters et la matrice A.F. modifie localement la direction d'antiferromagnétisme. Ceci est montré par spectroscopie Mössbauer et diffraction de neutrons, où une faible réduction de l'intensité des réflexions magnétiques est observée au voisinage de 4-5K.

A plus basse température ($T < 1\text{K}$, qu'on ne peut pas atteindre par les experiences Mössbauer et diffraction de neutrons) on détecte un

maximum de la susceptibilité différentielle, dM/dH , (à condition d'appliquer un champ qui sature les spins ou clusters libres résiduels) associé à ce blocage entre clusters et matrice A.F. (état "cluster glass-antiferromagnétisme"; "réentrant A.F. cluster glass" ?).

Au dessous de $x = 0.85$ la matrice antiferromagnétique est fortement fragmentée, l'ordre A.F., très perturbé, reste localisé dans des clusters de plus en plus petits et ne concerne qu'une fraction de plus en plus réduite de spins, le reste étant paramagnétique. On ne voit plus d'ordre magnétique (A.F.) aux neutrons. Seul l'effet Mössbauer permet encore de détecter (jusqu'à $x = 0.75$) cet ordre A.F. fortement perturbé dans de petits clusters. En diminuant la température des amas de différentes tailles et formes se bloquent de façon progressive en raison de la distribution de leurs températures de blocage (mise en évidence par effet Mössbauer d'une distribution de temps de relaxation). La forme du spectre magnétique Mössbauer, influencée par les effets de relaxation à plus haute température, évolue en diminuant la température vers un large sextuplet symétrique, qui peut être fitté par une distribution de champs hyperfins (ce qui est cohérent avec un état verre de spin). Le blocage des amas magnétiques ($0.60 < x < 0.85$) se traduit par un maximum de susceptibilité qui marque l'apparition d'une phase verre d'amas ("cluster glass").

La concentration $x \sim 0.85$ semble bien correspondre à la limite au dessous de laquelle la direction de l'ordre antiferromagnétique, qui était conservée sur de longues distances (taille de l'échantillon) ($x > 0.85$) devient aléatoire lorsque la taille des clusters diminue (au dessous de cette concentration la transition antiferromagnétique n'est plus détectable par mesures de susceptibilité et de diffraction de neutrons). En même temps, l'ordre intra cluster est perturbé progressivement lorsque x diminue.

Finalement pour $0.40 \leq x \leq 0.60$ on observe à très basse température ($T < 1K$) par mesures de susceptibilité une phase verre de spin de type plus classique, toute trace de l'antiferromagnétisme initial (pour $x = 1$) ayant apparemment disparue.

FROM THE ANTIFERROMAGNETIC REGIME TO THE SPIN-GLASS STATE IN THE

FRUSTRATED SPINEL SYSTEM $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

D. FIORANI, J.L. DORMANN⁺, J.L. THOLENCE⁺⁺ and J.L. SOUBEYROUX⁺⁺⁺

Istituto di Teoria, Struttura Elettronica e Comportamento Spettrochimico dei Composti di Coordinazione - CNR - Area della Ricerca di Roma - Via Salaria Km 29.500 - Casella Postale 10 - 00016 Monterotondo Stazione - Italy.

+ Laboratoire de Magnetisme - CNRS - 1 Place A. Briand - Meudon Bellevue - France.

++ Centre de Recherches sur les Très Basses Temperatures - CNRS B.P. 166X - 38042 Grenoble Cedex.

+++ Institut Laue Langevin - 38042 Grenoble Cedex - France.

ABSTRACT

A randomly dilute antiferromagnetic system with spinel structure $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ (octahedral magnetic sublattice) was studied by means of low-field susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mossbauer spectra. With decreasing x the antiferromagnetic structure existing for $x = 1$ ($T_N = 13\text{K}$) is progressively perturbed and a spin-glass phase is established for $0.40 \leq x < 0.85$ as a consequence of the frustration inherent in the octahedral spinel sublattice with only antiferromagnetic interactions.

INTRODUCTION

In the previous papers (Dormann et al 1982, Fiorani et al 1983) we reported various results on the magnetic behaviour of the $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ system, example of frustrated antiferromagnetic B-spinel (chromium ions occupy octahedral sites and only antiferromagnetic interactions are present). For this kind of lattice a spin-glass phase has been predicted because of the high ground state degeneracy (taking into account only n.n. interactions) when a sufficient number of non-magnetic substitutional impurities are introduced (Villain 1979).

Low-field susceptibility measurements, neutron diffraction experiments and Mossbauer spectra have all provided evidence that the antiferromagnetic matrix (long range A.F. order) existing for $x = 1$ ($T_N = 13\text{K}$) (Plumier 1968, Hatmann-Boutron et al 1969, Olès 1970, Plumier et al 1977) is rapidly perturbed and finally destroyed by the introduction of non-magnetic Ga^{3+} impurities, which stabilize a spin-glass phase at low temperature (Fiorani et al 1983).

In this paper, we present a synthesis of additional results of low-temperature experiments, which allow a more complete description of the magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ to be made.

EXPERIMENTAL DETAILS

The preparation of the samples and their characterization by X-ray diffraction, XPS and Mossbauer spectroscopy have been reported elsewhere (Battistoni et al 1981).

Susceptibility measurements

D.C. susceptibility measurements were performed with a Squid magnetometer in the temperature range $1.5 \leq T \leq 40\text{K}$ and by an extraction method in the temperature range $0.05 \leq T \leq 4.20\text{K}$, using an apparatus provided with an adiabatic demagnetization technique.

Further details are reported elsewhere (Fiorani et al 1983).

Mossbauer spectra

Mössbauer spectra were measured as function of temperature ($T \geq 1.4\text{K}$) on the Fe^{57} -doped samples using a conventional spectrometer operated in the constant acceleration mode. The source was Co^{57} in Pt.

Neutron diffraction experiments

Neutron scattering experiments were performed at the Institut Laue Langevin (Grenoble) on the D2 and D1B diffractometers as a function of temperature in the range $1.5 \leq T \leq 293\text{K}$.

The D2 diffractometer, equipped with a multidetector, has a maximum flow for $\lambda = 1.22\text{\AA}$. A good statistics is obtained for diffuse scattering, but the resolution for the Bragg peaks is rather poor.

The D1B diffractometer, equipped with a multidetector, has a maximum flow for $\lambda = 2.52\text{\AA}$. The best resolution is obtained for $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$, corresponding to the angular range of most of the magnetic Bragg reflections. However the range of diffuse vectors $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \text{\AA}^{-1}$ is much smaller than that attainable with the D2 diffractometer. Vanadium sample holders were used. Corrections due to the sample holder, to the cryostat and to the electronic background have been made, taking into account the absorption of the sample.

RESULTS AND DISCUSSION

The magnetic phase diagram of the system $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ is reported in Fig. 1. The following regions can be distinguished from their magnetic behaviour:

I) concentration range $0.97 \leq x \leq 1.00$

An antiferromagnetic structure is observed for $x = 1.00$ by neutron diffraction (Fig. 2) and by Mössbauer experiments (Fig. 3). The first order transition is characterized by the constant intensity of the Bragg reflections (Fig. 2b) and of the hyperfine spectrum (Fig. 4a) for $T < T_N$. Neutron diffraction data provide evidence for the presence of antiferromagnetic domains (existence of several propagation vectors), confirmed by hysteresis effects in magnetization measurements.

The same type of Mössbauer spectrum is observed for $x = 0.97$ as for $x = 1.00$, indicating that the magnetic structure is not appreciably perturbed: onset of the hyperfine magnetic spectrum and disappearance of a paramagnetic component in a narrow temperature range (Fig. 4a), which correspond to the growth of an infinite cluster when T decreases around T_N .

II) concentration range $0.85 < x < 0.97$

An extended antiferromagnetic order is still observed by neutron experiments (Fig. 2) (presence of magnetic reflections) as well as by Mössbauer spectra (Fig. 3-5) (hyperfine pattern) and by an anomaly in the susceptibility curve at T_N (Fig. 6).

All the different experiments give the same transition temperature (inside the experimental errors), which, therefore, is independent on the measuring time. However, for decreasing x in this concentration range, the anomaly in the susceptibility become less and less pronounced, due to the decreasing number of antiferromagnetically correlated spins and to the growing contribution of superparamagnetic clusters and of paramagnetic entities to the susceptibility (Fig. 6-8).

The same type of magnetic reflections observed for $x = 1.00$ are still present in neutron diffraction spectra, but their vanishing intensity does not allow to check the magnetic structure (Fig. 2).

Decreasing x the hyperfine Mössbauer spectra become progressively enlarged and less and less symmetric, indicating that the

long range antiferromagnetic order is progressively perturbed (with respect to the antiferromagnetic structure existing for $x = 1.00$) (Fig. 3-5).

The number of spins involved in the antiferromagnetic matrix decreases rapidly with decreasing x , as shown by the progressive reduction of the intensity of magnetic reflections in neutron diffraction spectra (Fig. 2). At the same time with decreasing x the intensity of the hyperfine Mössbauer spectrum decreases much slowly (Fig. 3, 4a) indicating the existence of a fraction of perturbed spins which are not detected by neutron diffraction. It appears that superparamagnetic clusters and residual paramagnetic entities coexist with the progressively vanishing antiferromagnetic matrix.

The application of a field $H = 2T$ at $4.2K$ produces the disappearance of the paramagnetic component for $x = 0.90$, without changing the shape of the magnetic spectrum. That means that: i) the A.F. order inside a cluster is similar to that of the A.F. matrix, ii) the direction of the antiferromagnetic order is not modified, even applying an higher field of $4.5T$. (Dormann et al 1982). On the contrary, for $x = 1.00$ a rotation of the A.F. direction into the perpendicular direction is observed for a $2T$ field.

Mössbauer spectra evolve with temperature as follows. The thermal variations of the fractions of paramagnetic and superparamagnetic clusters, as deduced from the relative intensity of the paramagnetic doublet and of the hyperfine magnetic pattern

are reported in Fig. 4a. One can distinguish three regions. With decreasing temperature first the paramagnetic fraction of the spectrum decreases, the shape of the hyperfine spectrum does not change, but its intensity increases in the 2K range below T_N (high temperature points in Fig. 4b). That means that the size of the A.F. matrix increases in the same temperature range (for $x > 0.97$ all spins are part of the A.F. matrix below $(T_N - 2K)$ (I region).

Then no change is observed in the shape and intensity of the spectra down to about 4-5K (II region), where the remaining paramagnetic fraction begins to freeze (the paramagnetic fraction decreases again (III region)). This behaviour corresponds to a progressive blocking of perturbed antiferromagnetic clusters, blocking governed by a thermally activated process (the low temperature points in Fig. 4b correspond to the average blocking temperature for the antiferromagnetic clusters).

In the correspondence with the upper temperature (4-5K) of the final freezing (III region) the intensity of magnetic reflections in neutron diffraction spectra show an anomaly (Fig. 2b): the freezing process inside the antiferromagnetic matrix weakly modifies the long range antiferromagnetic order (small changes in spins directions) giving the small decrease of the intensity of magnetic reflections. From the intensity of the Bragg peaks, this low temperature magnetic state corresponds to a larger disorder at low temperature. It could be a reentrant spin-glass state following the A.F. order observed at T_N . A strong time dependence of the low temperature freezing is shown from Mössbauer

(10^{-8} s) or Neutron (10^{-10} s) experiments or from D.C. magnetization measurements (20 s).

Indeed at much lower temperatures (below 1K, not attainable in neutrons and Mössbauer experiments) a maximum in the susceptibility is observed (Fig. 7), when a magnetic field sufficient ($H = 1500-2000$) Oe to saturate the remaining loose entities is applied. A field independent maximum is observed in $\frac{\Delta M}{\Delta H}$ curves. (The same method applied to a system with distribution of superparamagnetic moments, not all saturated, would also give a maximum in $\frac{\Delta M}{\Delta H}$, but this maximum would be displaced to high temperatures for increasing fields). This maximum marks the freezing between the residual clusters or between clusters and the A.F. matrix with a rearrangement of spin directions.

The composition $x = 0.85$ represents the limit below which the antiferromagnetic transition is no more detectable by susceptibility measurements and neutron experiments. The Mössbauer spectra, too, look intermediate between what is observed for $x > 0.85$ or $x < 0.85$.

III) concentration range $0.60 < x < 0.85$

No magnetic reflections are observed in neutron diffraction experiments down to $T = 1.5$ K. In this concentration range the antiferromagnetism is strongly perturbed, concerns a vanishing fraction of spins and persists only in small and smaller antiferromagnetic clusters (which cannot be detected in neutron

diffraction experiments down to 1.5K, if their diameter is smaller than $150\text{\AA}$). The presence of such clusters is detected only through Mössbauer experiments (for $x > 0.75$), being associated with the appearance of a hyperfine spectrum (high temperature points in Fig. 4b) whose intensity tends to vanish with decreasing x .

The Mössbauer spectra look different from what is observed for $0.85 < x < 1.00$. For $x = 0.80$ and $x = 0.75$ decreasing temperature the relative intensity of the paramagnetic spectrum begin to decrease slowly and then more rapidly below a given temperature. The hyperfine spectrum evolves with decreasing temperature from a shape largely influenced by relaxation phenomena towards an enlarged and more symmetrical spectrum which can be fitted by a hyperfine field distribution. This evolution with T is coherent with a distribution of relaxation times (the low temperature points in Fig. 4b indicate the average value of the temperature of the "paramagnetic doublet $\rightarrow$ hyperfine pattern" transition in the range of rapid decrease of intensity). For decreasing x this distribution becomes narrower (for $x < 0.75$ the intensity of paramagnetic spectrum decreases rapidly in a short temperature range).

A maximum of low field susceptibility at a temperature frequency dependent and the appearance of a remanent magnetization indicate the existence at low temperature of a spin glass state (Fig. 1), involving clusters (cluster-glass state?), whose blocking temperatures are distributed around T_f .

Like for higher concentrations, loose spins, giving a Curie-Weiss contribution to the susceptibility, are detected below 1K, their number reaching a maximum (a fraction equal to $5 \cdot 10^{-4}$) at $x = 0.80$. These loose spins are easily saturated in 1500 Oe, as shown in Fig. 8 by comparison of the magnetization measured at 0.06K and above 1.6K.

IV) concentration range $0.40 \leq x \leq 0.60$

In this concentration range no trace of the initial antiferromagnetism (for $x = 1$) can be detected. Moreover there is no more evidence of loose spins down to 0.05K. A spin-glass regime is observed at very low temperature (Fig. 6) between individual spins or very small clusters. In this sense we have a more usual spin freezing with respect to that in the higher concentration range.

V) Concentration range $x < 0.40$

For x lower than the percolation threshold (for n.n., $p_c = 0.401$, Fiorani et al 1979; $p_c = 0.390$ Scholl and Binder 1980) no magnetic anomaly was found down to 0.05K. The regime is paramagnetic, but organized in small clusters as shown by the deviations from the Curie-Weiss law at low temperature.

CONCLUSIONS

Experimental determination of the magnetic phase diagram of the topologically frustrated system (octahedral spinel sublattice with only antiferromagnetic interactions) has been reported.

Strong antiferromagnetic short-range spin correlations, established at high temperature (a large diffuse magnetic scattering is present in neutron diffraction spectra up to room temperature) are dominant in the system and strongly influence the observed magnetic behaviour.

For $x = 1.0$ a long range antiferromagnetic order is observed. The introduction of non-magnetic impurities perturbs this A.F. order. Different magnetic regions are reported in the magnetic phase diagram (Fig.1, 4b). A qualitative description of this diagram is made in terms of the size of the perturbed antiferromagnetic matrix or clusters taking into account the performances of different techniques.

For decreasing x the initial antiferromagnetism (for $x = 1$) is progressively perturbed and antiferromagnetic (and superparamagnetic) clusters are formed within an antiferromagnetic matrix. A Néel temperature is still detectable with different techniques down to $x = 0.85$. This concentration $x = 0.85$ corresponds, therefore to the limit above which long range antiferromagnetism is detected (antiferromagnetic matrix).

For $0.40 \leq x < 0.85$ a freezing process is established, which evolves, depending on the cluster size, from a spin-glass-type state organized in clusters towards a more usual spin-glass state.

REFERENCES

- + Battistoni C., Dormann J.L., Fiorani D., Paparazzo E. and Viticoli S. - 1981 Solid State Commun. 39, 581.
- Dormann J.L., Fiorani D. and Viticoli S. - 1982 Proc.Int. Conf. on Applications of the Mossbauer Spectroscopy (Jaipur, India Ed. The India National Science Academy).
- Fiorani D., Gastaldi L., Lapicciarella A. Viticoli S. and Tomassini N. - 1979 Solid State Commun. 32, 831.
- Fiorani D., Viticoli S., Dormann J.L., Tholence J.L., Hammann J., Murani A.P. and Soubeyroux J.L. - 1983 J.Phys.C: Solid State Phys. 16, 3175.
- Hartmann-Boutron F., Gerard A., Imbert P., Kleinbergerard R. and Varret F. - 1969 C.R. Acad. Sci. Ser. B 268, 906.
- Olès A. - 1970 Phys. Stat. Sol. (a), 3, 569.
- Plumier R. - 1968 C.R.Acad.Sci. Ser.B 267, 98; Plumier R. - 1968 Thesis University of Paris.
- Plumier R., Lacompte M. and Sougi M. - 1977 J.de Phys.Lett. 38, L149.
- Scholl F. and Binder K. - 1980 Z.Phys. 39, 239.
- Villain J. - 1979 Z.Phys. B 33, 31

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1 Magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

Fig. 2 a) The difference between the intensity at $T = 1.5\text{K}$ and that at $T = 293\text{K}$ taken as background obtained by neutron diffraction measurements for different values of x .

b) The thermal variation for the intensity of the various magnetic Bragg peaks (marked by the number 1-4 in Fig. a) for different values of x .

Fig. 3 Mössbauer spectra of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ doped with ^{57}Fe for different values of x at 4.2K ; the full curve correspond to the fitted spectra.

Fig. 4 a) Thermal variation of the relative intensity of the "paramagnetic" component of the Mössbauer spectra for different values of x .

b) Magnetic phase diagram of $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ deduced by Mössbauer spectra (see Fig. b).

Fig. 5 Thermal variation of Mossbauer spectrum for $x = 0.95$.

Fig. 6 Temperature dependence of low field susceptibility for different values of x

$$\circ \chi_{\text{rev}} = \frac{M(300 \text{ Oe}) - M(0)}{300 \text{ Oe}}; \square \chi_{\text{FC}} = \frac{M(300 \text{ Oe})}{300 \text{ Oe}} \text{ (after field cooling)}$$

$$\bullet \chi_{\text{ZFC}} = \frac{M(0.3 \text{ Oe})}{0.3 \text{ Oe}} \text{ (after zero field cooling)}; \chi_{\text{ac}} (= 17\text{Hz})$$

Fig. 7 Temperature dependence of $\frac{\Delta M}{\Delta H}$ for $x = 0.90$

$$\frac{M(200 \text{ Oe}) - M(0)}{200 \text{ Oe}}$$

$$\frac{M(1500 \text{ Oe}) - M(1000 \text{ Oe})}{500 \text{ Oe}}$$

$$\frac{M(2000 \text{ Oe}) - M(1500 \text{ Oe})}{500 \text{ Oe}}$$

Fig. 8 Field dependence of the magnetization for $x = 0.85$.

The dotted line indicate the difference curve

$M(T = 4.20 \text{ K}) - M(T = 0.06 \text{ K})$.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dr. J. Hammann and Dr. S. Viticoli for useful discussions. The work was supported by the Nato research grant No 048-81.

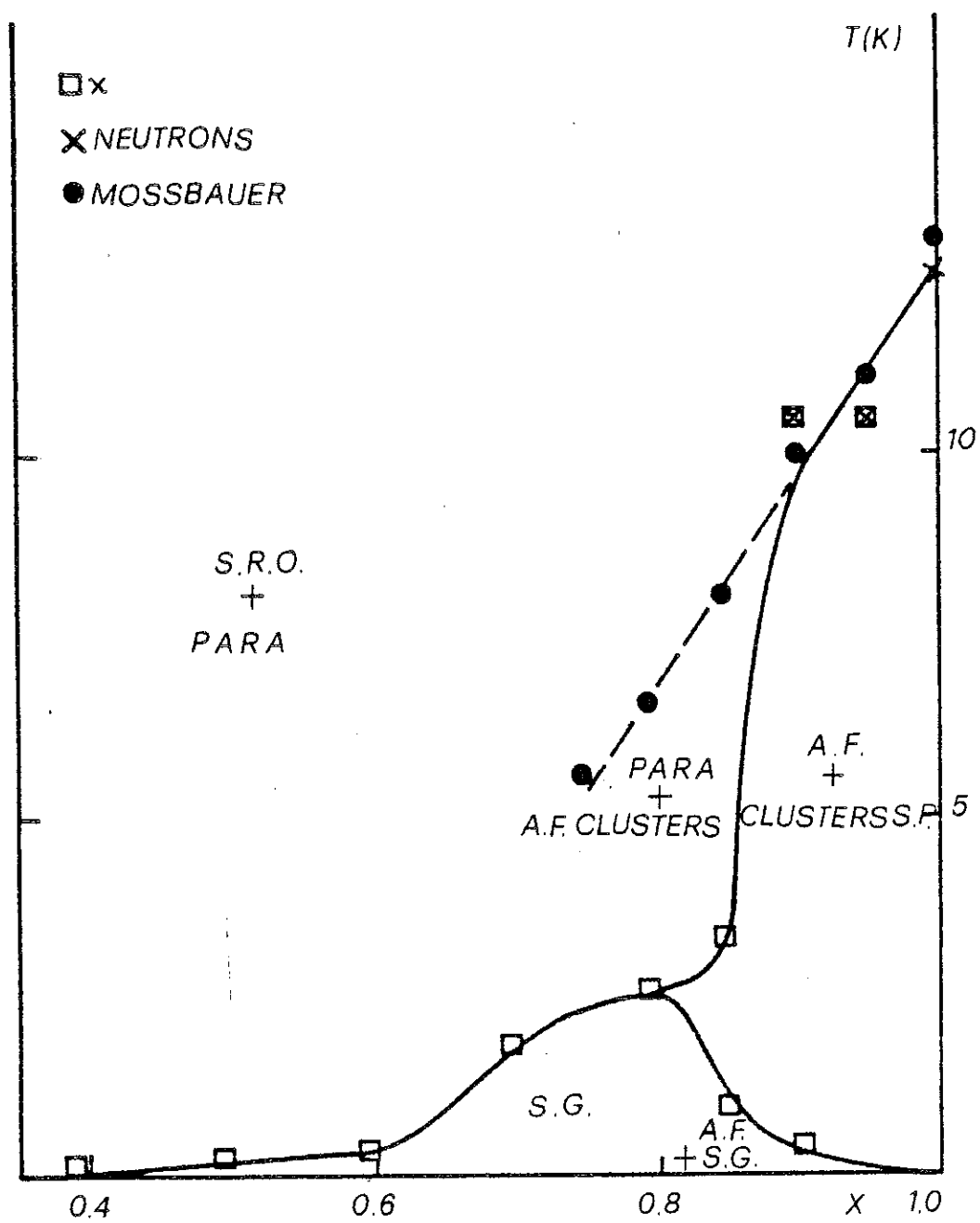


Fig. 1

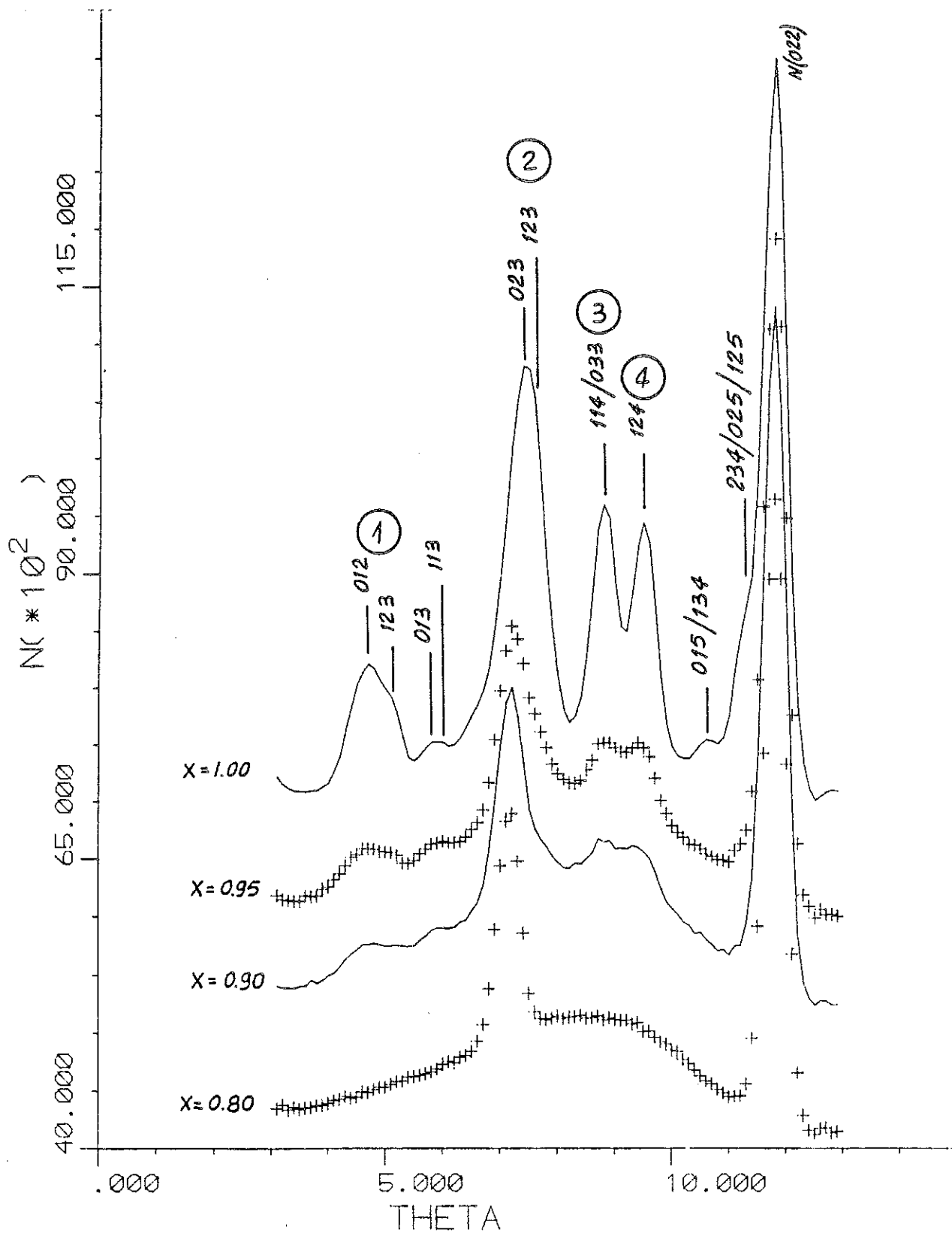


Fig. 2 a

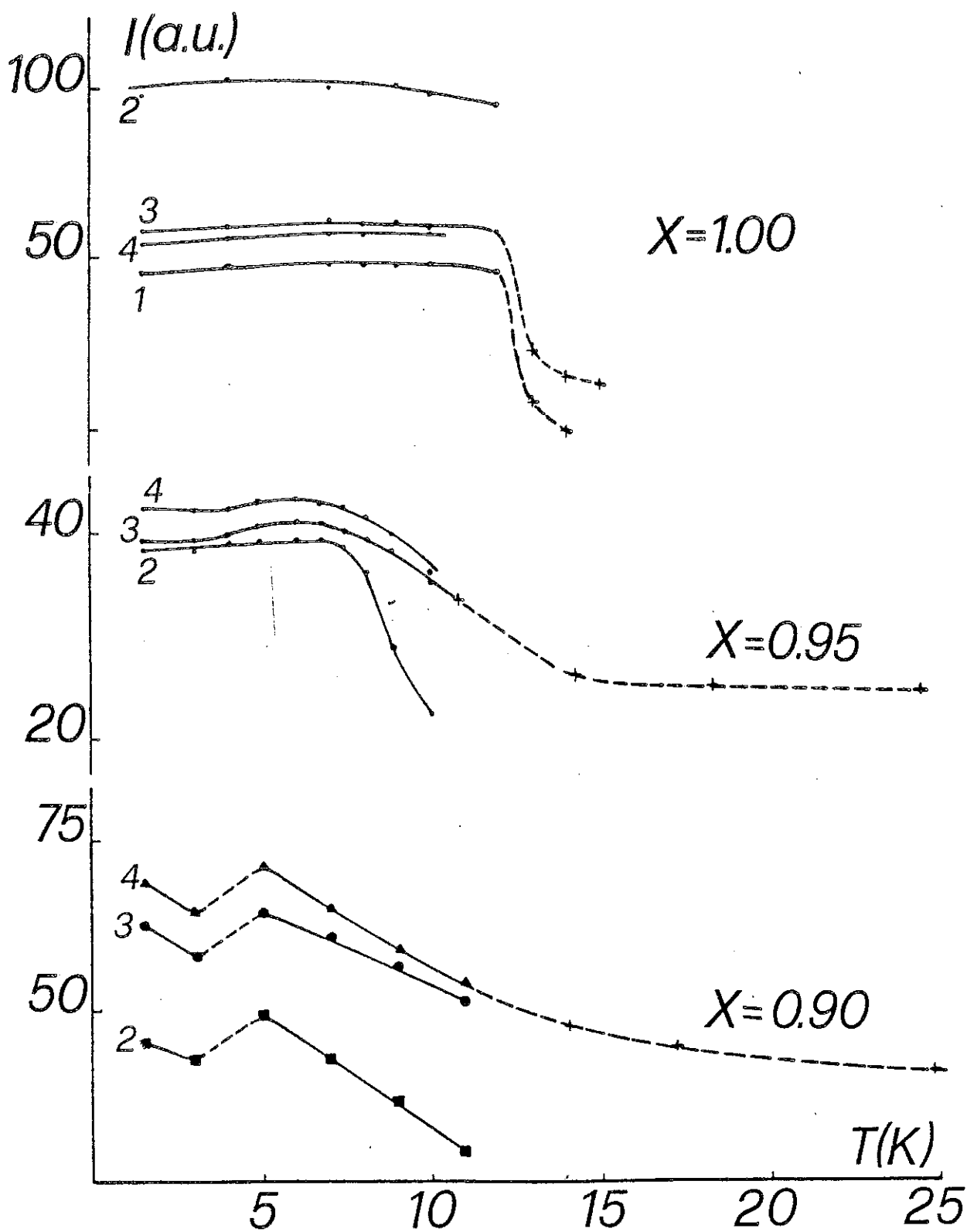


Fig. 2b

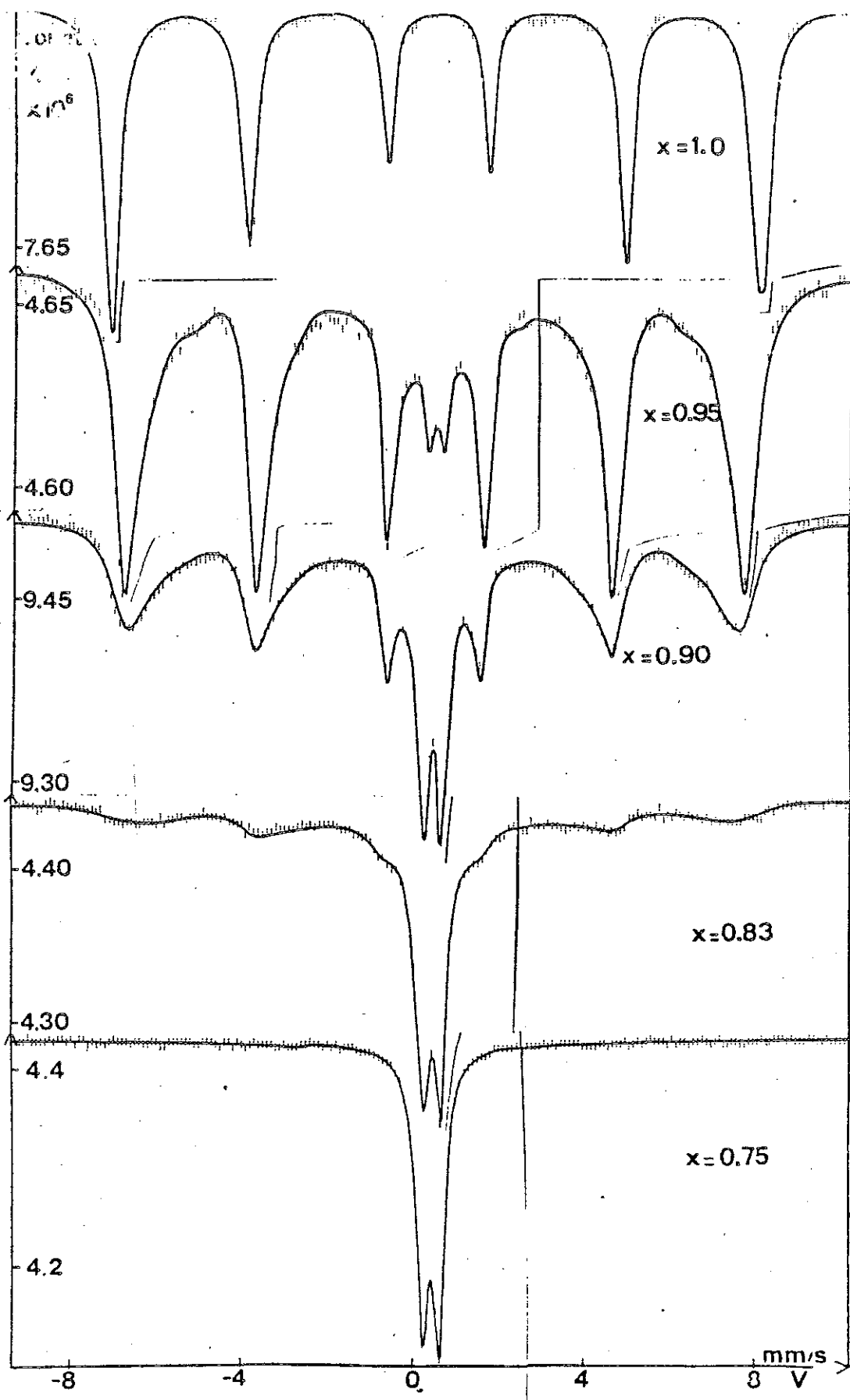


Fig. 3

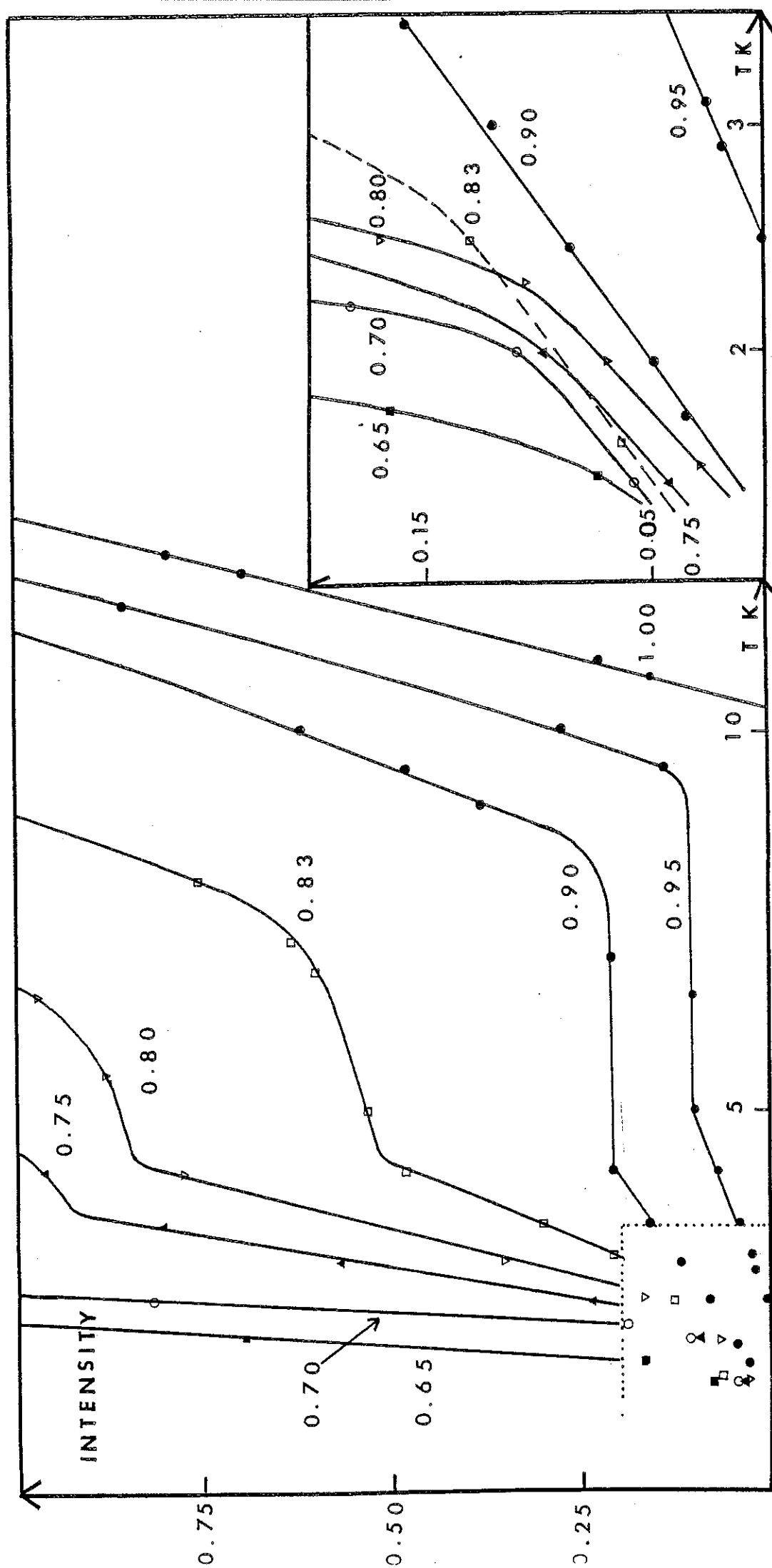


Fig. 4 a

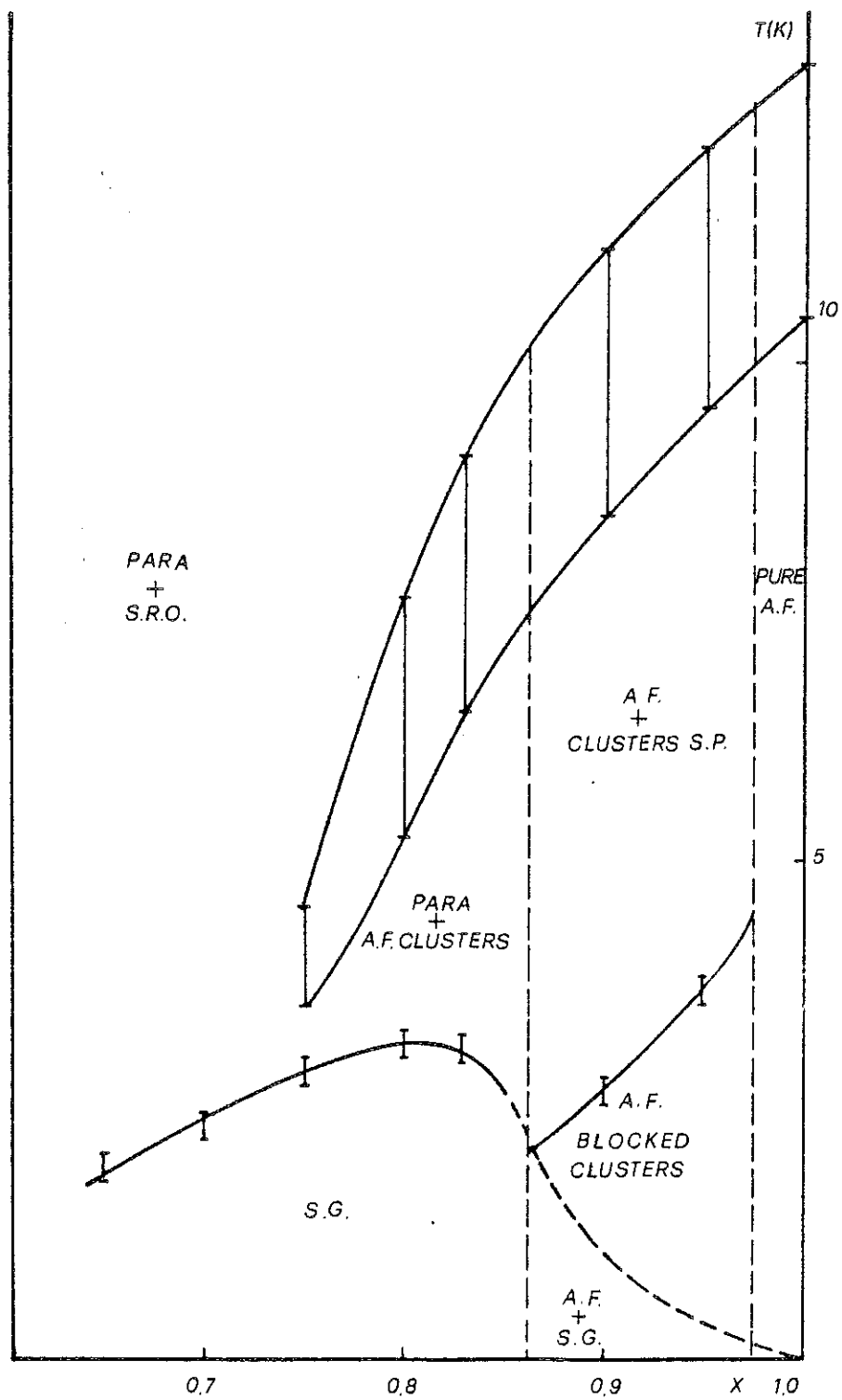


Fig. 4b

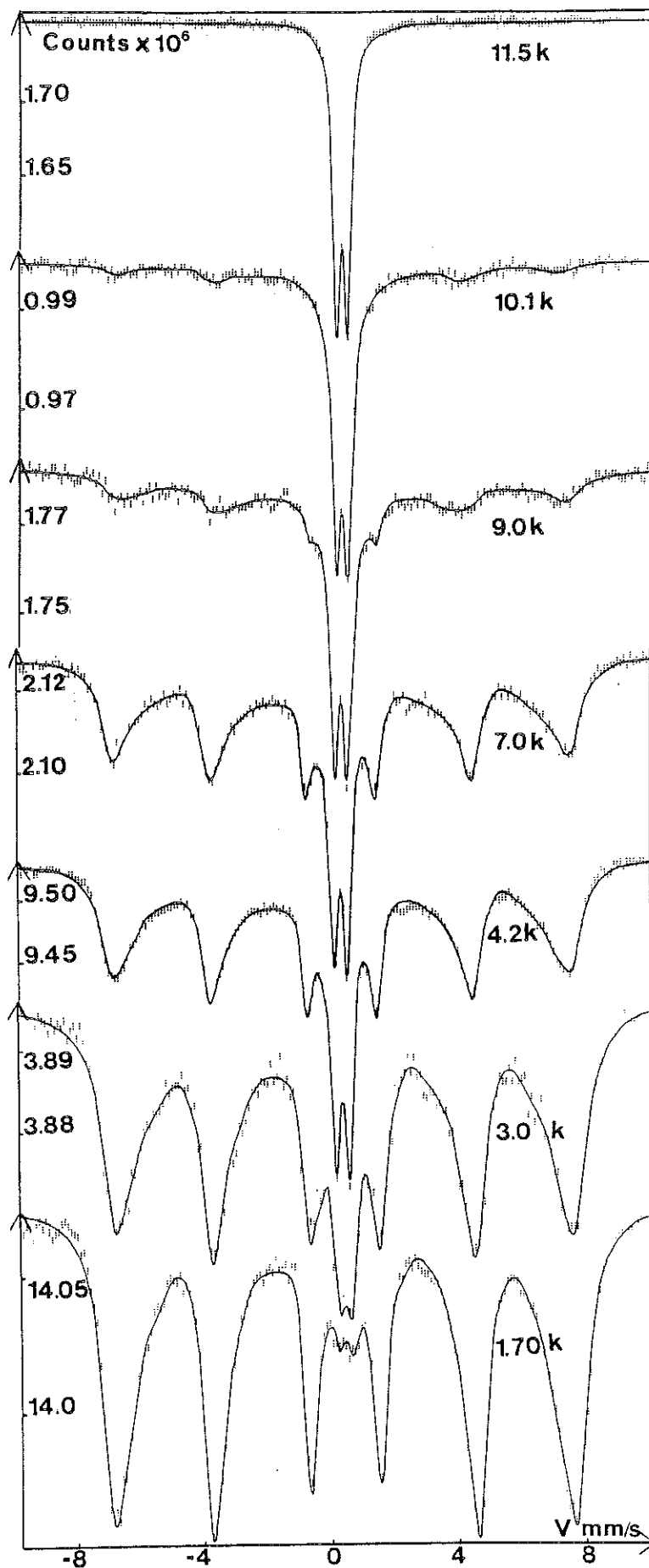


Fig. 5

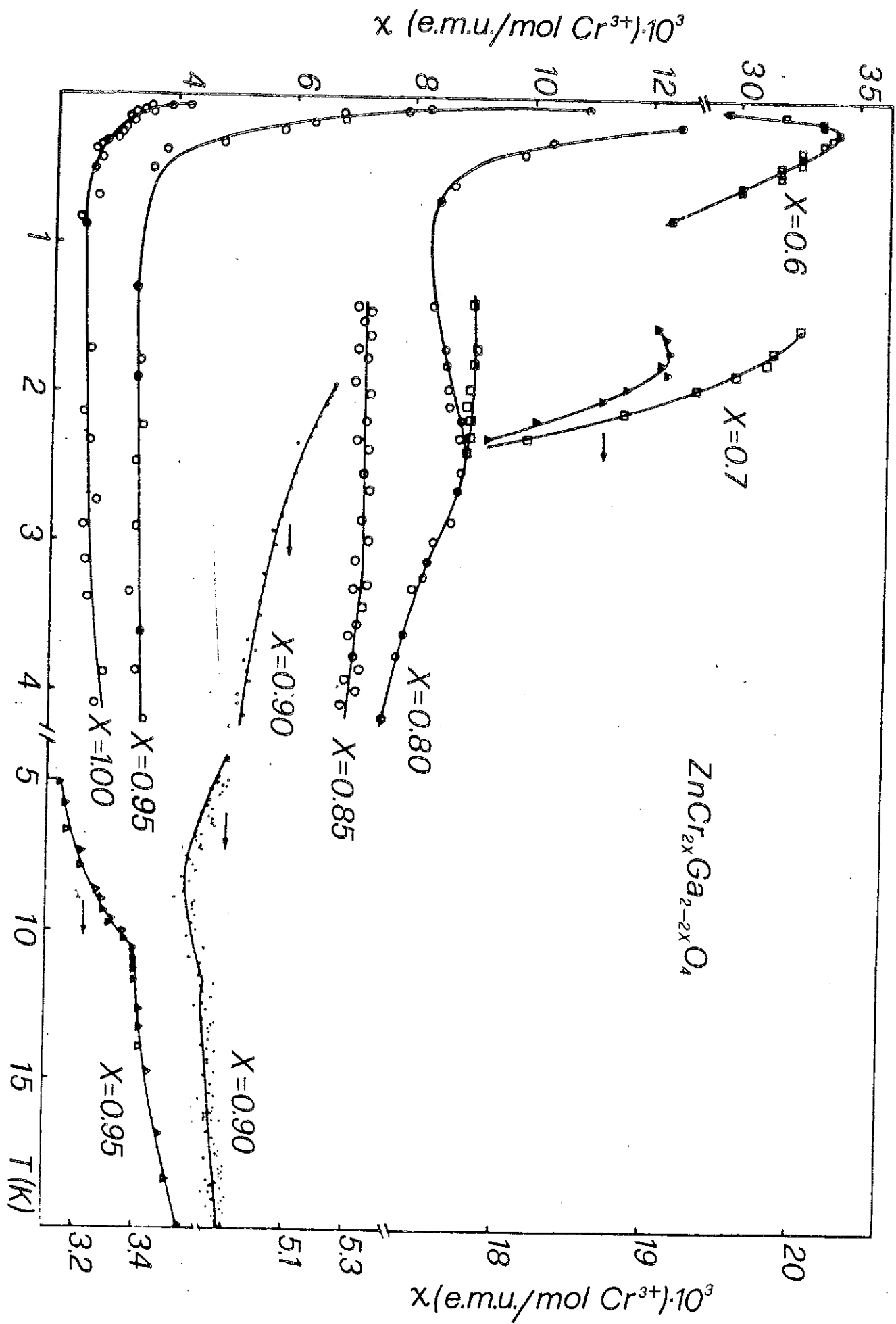


Fig. 6

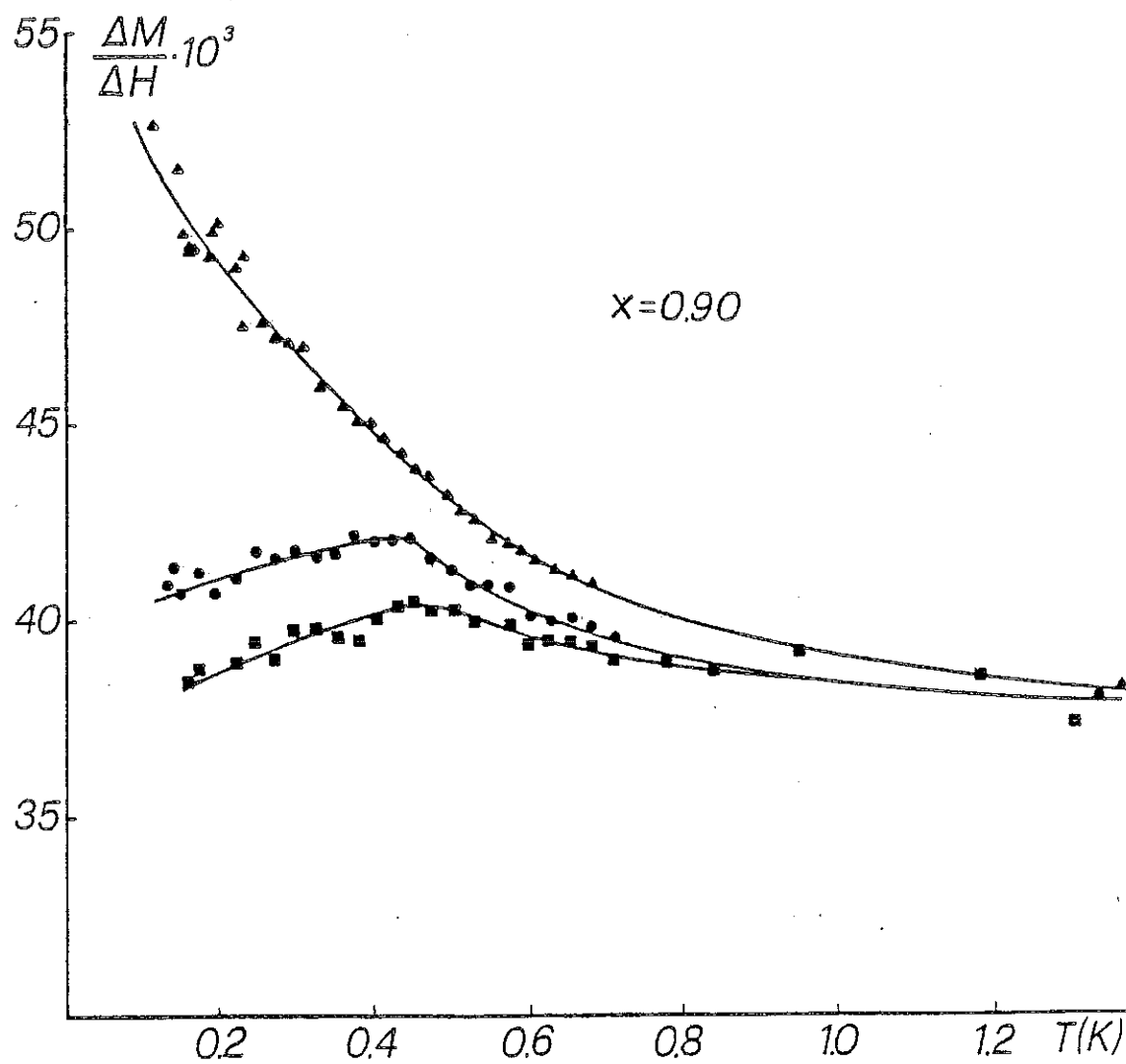


Fig. 7

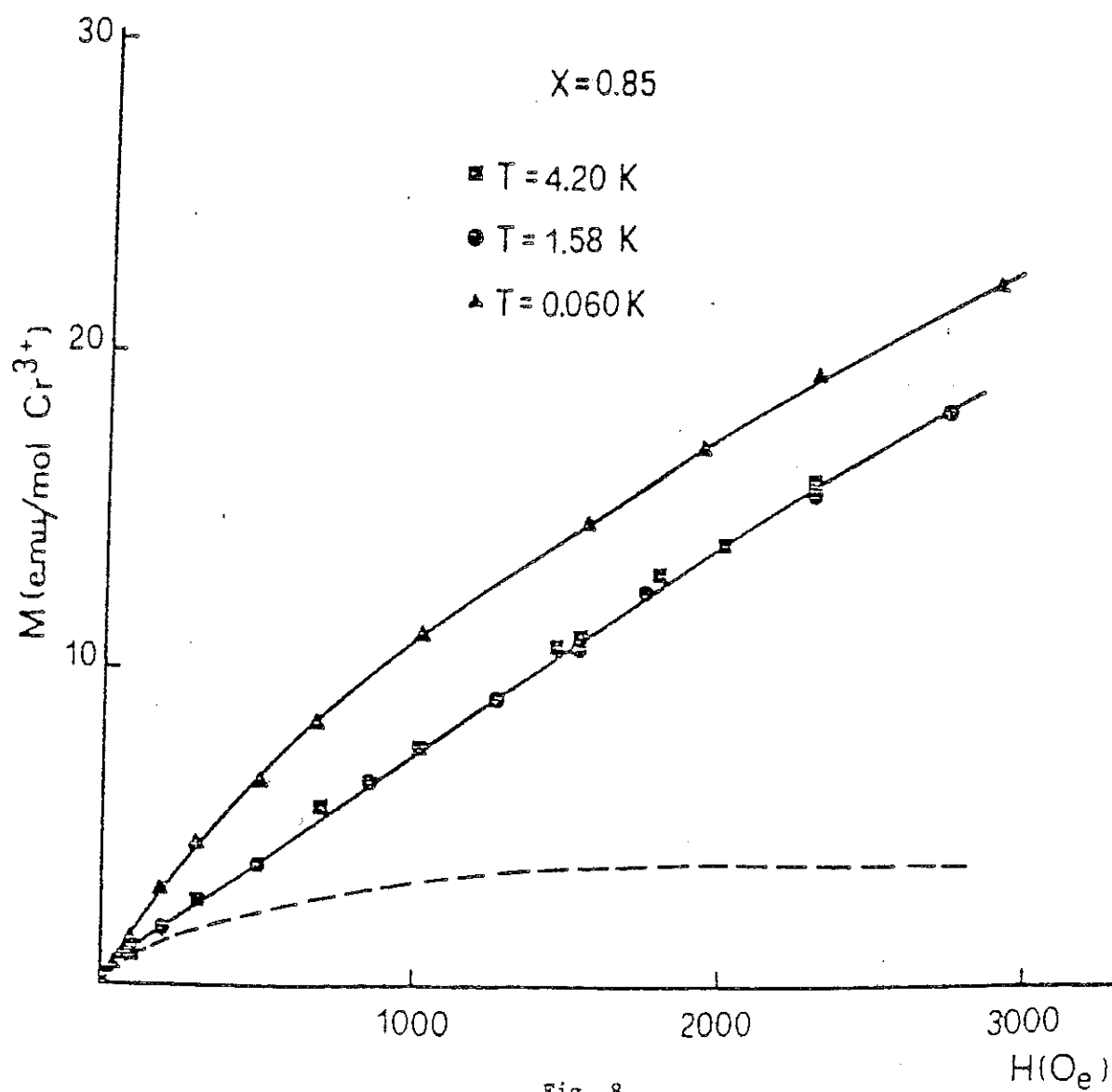
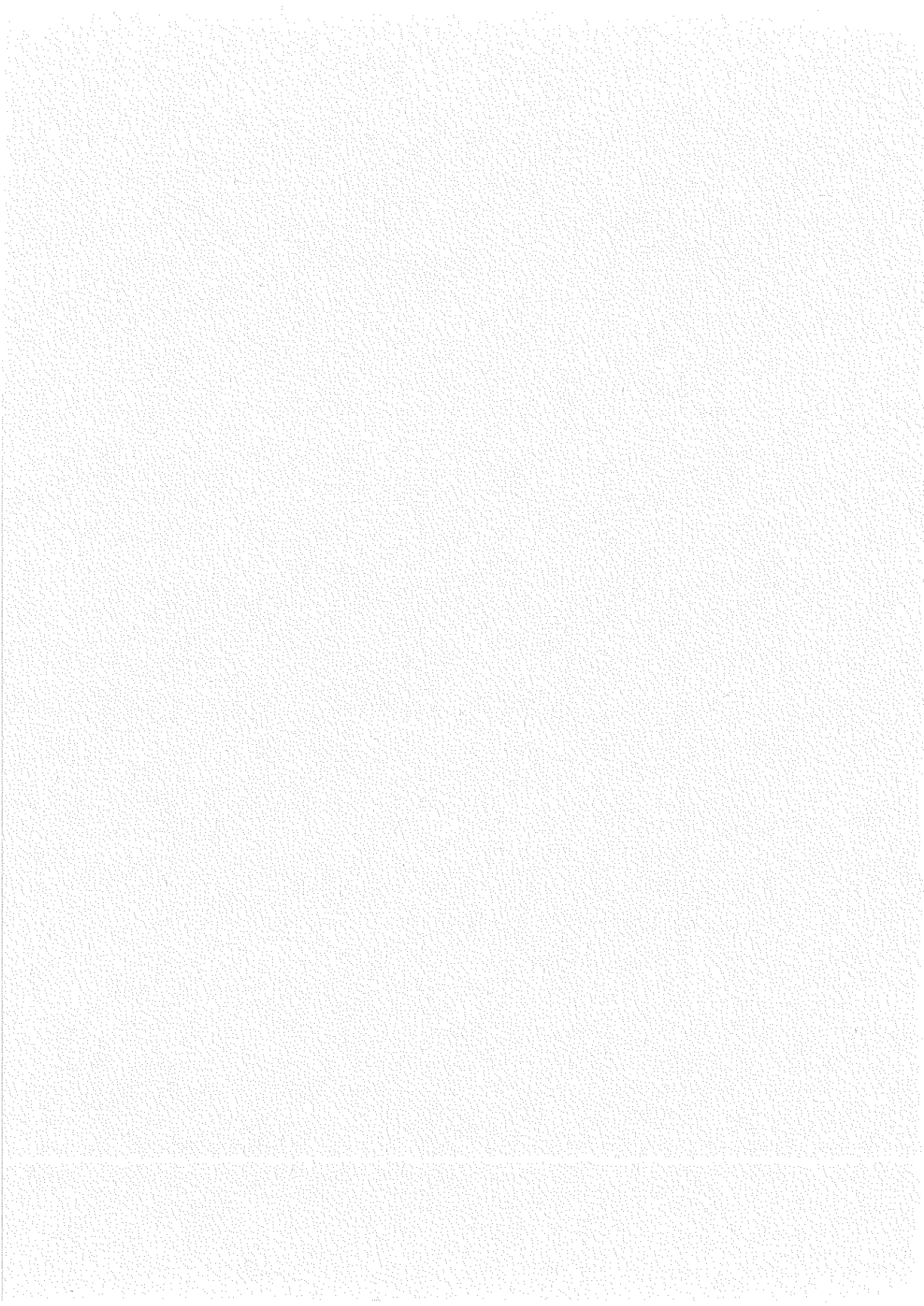


Fig. 8

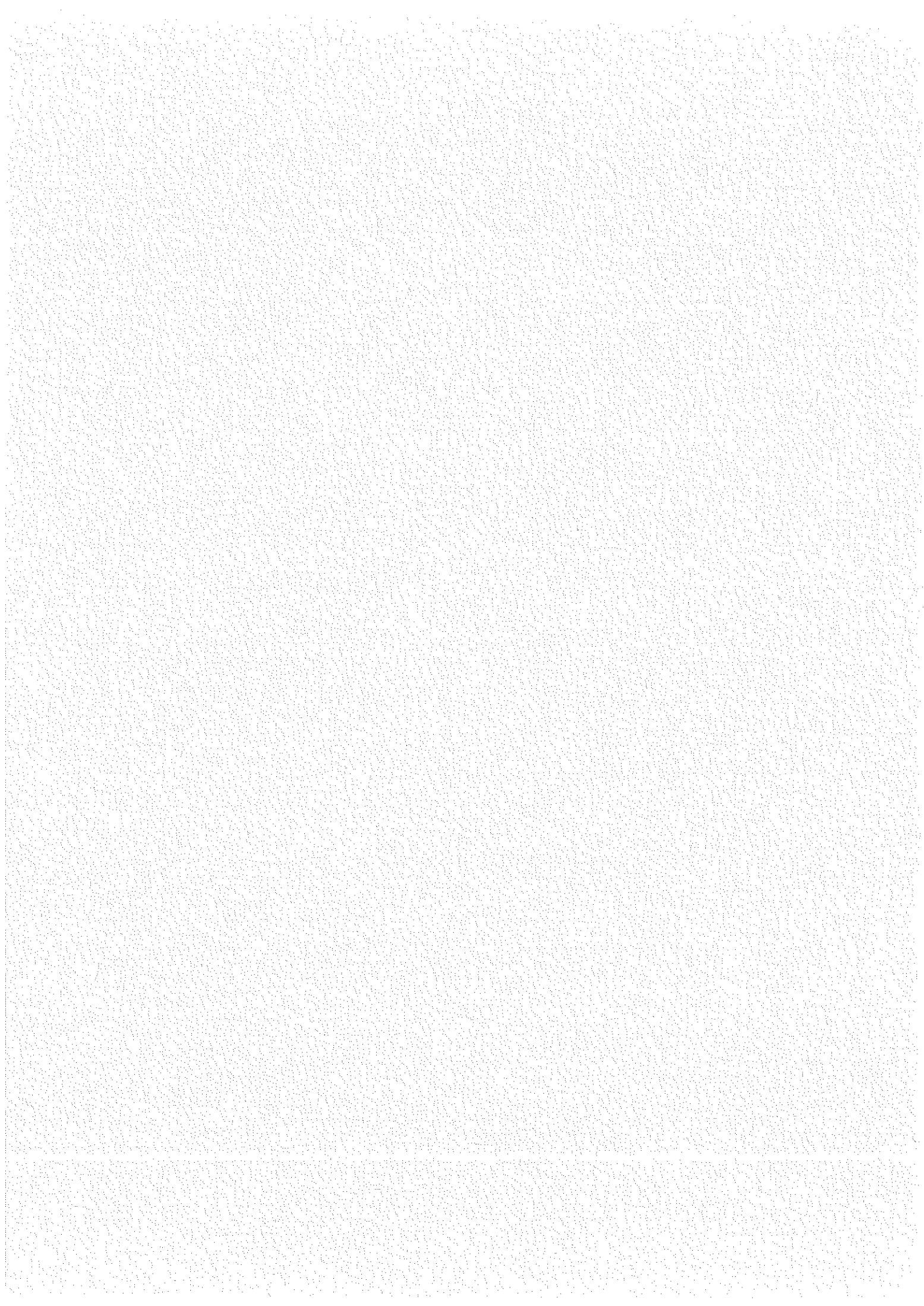
DEUXIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE FILMS DE GRAINS DE FER
DISPERSES DANS DE L'ALUMINE AMORPHE (Fe-Al₂O₃)



CHAPITRE I

REALISATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX GRANULAIRES Fe-Al₂O₃



REALISATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

GRANULAIRES Fe-Al₂O₃

Les échantillons ont été réalisés par copulvérisation cathodique dans un plasma d'argon par C. Sella (Laboratoire de Physique des Matériaux, C.N.R.S. Meudon (1)). Les cibles sont constituées de plaques d'alumine percées de 20 à 50 trous de diamètre variable posées sur une plaque de fer, de façon à obtenir des surfaces relatives du fer et de l'alumine variables. On obtient ainsi des échantillons dont la concentration en fer est variable.

La cible est immobile ou peut être animée d'un mouvement de rotation lent (1/4 à 4 tours/min), excentrique autour de son axe, de façon à éviter un enrichissement (ou appauvrissement) local en fer aux endroits du substrat situés en face du fer (ou de l'alumine) de la cible. Les échantillons réalisés de cette manière sont repérés dans leur dénomination par la lettre A.

Les substrats sont adaptés aux mesures à effectuer : kapton de 7 μ m pour les mesures magnétiques, verre pour les mesures d'épaisseur, d'XPS, de résonance ferromagnétique, cuivre pour les mesures à la sonde Castaing, grille de carbone pour les mesures de microscopie électronique. La durée de la pulvérisation est d'environ 8 heures pour des couches dont l'épaisseur se situe autour du micromètre. Pour la microscopie électronique, l'épaisseur des couches est d'environ 200 Å.

Diverses mesures de caractérisation ont été effectuées : micro-sonde Castaing, XPS, spectroscopie Mossbauer à 300 K, microscopie électronique.

Les résultats des mesures effectuées à la sonde Castaing sont indiqués dans la table 1. Les éléments Fe, Al et O ont été analysés. On trouve un excédent d'oxygène par rapport à celui nécessaire à la molécule Al₂O₃, indiquant une oxydation partielle du fer (mais la précision sur la mesure quantitative de l'oxygène n'est pas très grande).

Sur la table 2 sont présentés les résultats déduits de l'analyse des spectres Mossbauer à 300 K réalisés par J.L. Dormann*(2) et de l'analyse XPS réalisée par E. Papparazzo** (3) en ce qui concerne l'état d'oxydation du fer. Mais il faut considérer l'état d'oxydation Fe³⁺ déduit des mesures Mossbauer avec prudence. En effet, à 300 K, la plupart des échantillons sont

* (Laboratoire de Magnétisme, C.N.R.S. Meudon)

** (I.T.S.E. - Area della Ricerca di Roma - C.N.R.)

	Al ₂ O ₃	Fe	O _{excédentaire}
S 11	68.5	25	6.5
S 12	47	50	3
S 13	42	55	3
S 16	23	70	7
S 14	20.5	75	4.5
S 15	8	90	2

Table 1. Pourcentage en poids déduit des mesures de sonde Castaing.
La précision est de ± 2 .

	Mössbauer			XPS	
	Fe°	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe°	Fe _{oxyde}
S 11	10	66	24	0	100
S 11 A	26	46	28	22	78
S 12	63	24	13	58	42
S 12 A	38	35	27	34	66
S 13	60	28	12	56	44
S 16	44	40	16	41	59
S 14	77	17	6	72	28
S 15	89	9	2	84	16

Table 2. Pourcentage du fer métallique et du fer oxydé déterminé par spectroscopie Mössbauer à 300 K et par XPS.

	Sonde Castaing	Mössbauer
S 11	6.5	8.5
S 12	3	6
S 13	3	9
S 16	7	13
S 14	4.5	7
S 15	2	4

Table 3. Pourcentage en poids de l'oxygène excédentaire déduit des mesures de sonde Castaing (table 1) et calculé d'après les mesures de spectroscopie Mössbauer (table 2).

	diamètre (Å)	épaisseur couche perturbée (Å)	épaisseur couche ext. Fe ²⁺ (Å)	pourcentage de particules totalement oxydées
S 11	40	8.5	2	35
S 11 A	40	4.5	2.5	16
S 12	50	2.5	1.5	~ 0
S 12 A	50	3.5	2.5	8
S 13	60	3	1.5	3
S 16	75	6	2.5	18
S 14	100	2.5	1.5	~ 0
S 15	150	1	1	~ 0

Table 4. Diamètre des particules ; épaisseur des couches extérieures et perturbées calculées d'après les mesures Mossbauer, pourcentage de particules totalement oxydées en considérant une épaisseur de couche perturbée égale à 2.5 Å.

dans un état superparamagnétique et il est aisé de séparer les contributions dues au Fe^0 (déplacement isométrique $\delta \approx 0$ mm/s), au Fe^{2+} ($\delta \approx 1.00$ mm/s) et au Fe^{3+} ($\delta \approx 0.5$ mm/s). Mais pour cette dernière contribution, on ne retrouve pas, à basse température, pour les spectres magnétiques, un pourcentage équivalent correspondant à des champs hyperfins voisins de 500 kOe, caractéristiques du Fe^{3+} . Il est donc probable que la population de Fe^{3+} trouvée à 300 K correspond effectivement à du Fe^{3+} , mais aussi à du fer "métallique" qui serait perturbé par un environnement oxydé.

Les résultats d'analyse XPS présentés ici ont été obtenus après la deuxième abrasure (soit à une profondeur de 500 Å) et ne permettent pas de séparer le Fe^{2+} du Fe^{3+} (ou autre état), le Fe^0 a toujours une population légèrement plus faible que celle déduite des expériences Mössbauer, mais ceci indique qu'à la profondeur mesurée, il existe encore une oxydation résiduelle (en surface tous les échantillons sont totalement oxydés).

Dans la table 3, nous avons rappelé le pourcentage de l'oxygène excédentaire déterminé par sonde Castaing et le pourcentage d'oxygène excédentaire nécessaire déduit des mesures Mössbauer en considérant les valences 2+ et 3+. Ces valeurs sont toujours nettement plus grandes que les valeurs mesurées, indiquant soit une sous évaluation très importante de la mesure à la sonde Castaing (peu probable), soit plutôt des états de valence différents de 2+ et 3+. Pour expliquer cette contradiction, il faut tenir compte de deux résultats importants obtenus par l'analyse XPS. D'une part celle-ci a montré l'existence d'aluminate de fer (Fer 2+) située à l'interface grain-matrice. D'autre part, l'analyse XPS a montré que, en surface, le fer était complètement oxydé (3+) et que cette oxydation diminuait progressivement suivant la profondeur, avec une extension de l'ordre de 1000 Å, cette extension étant d'autant plus grande que l'échantillon est pauvre en fer. De ce fait, nous pouvons prévoir une population de Fe^{3+} allant d'environ 5 % (pour S15) à 10 % (pour S11).

Nous pouvons donc considérer le modèle suivant : une particule serait constituée d'un coeur de Fe^0 , d'une couche extérieure de FeAl_2O_4 et d'une couche intermédiaire assurant la liaison entre le fer métallique et le Fe^{2+} des aluminates, correspondant donc aux fers "métalliques"

perturbés. Nous indiquons dans la table 4 les diamètres des particules évalués d'après la microscopie électronique et les épaisseurs de la couche extérieure et perturbée, calculée d'après les résultats de la table 2.

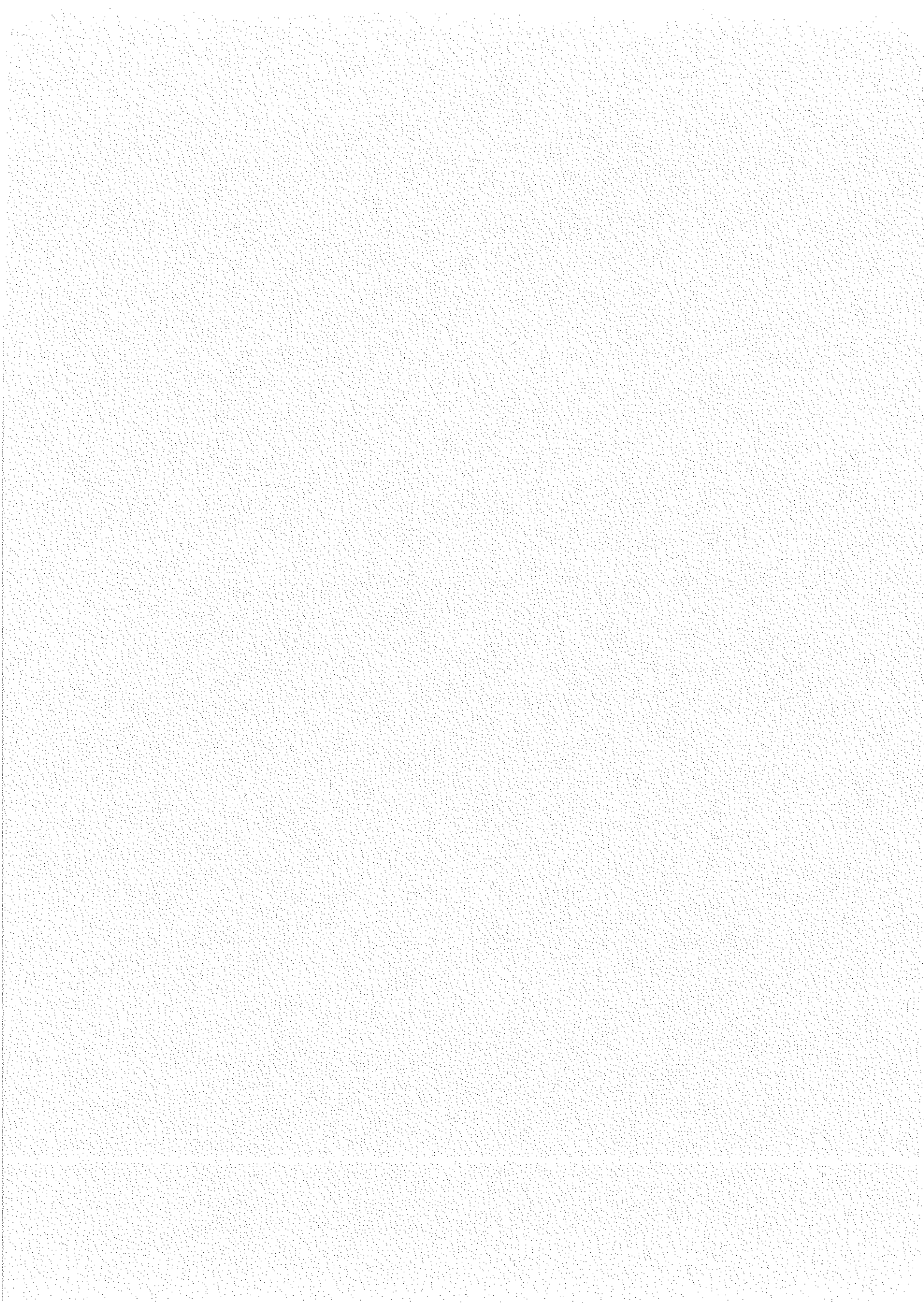
L'épaisseur de la couche extérieure ne dépend pas (en tenant compte des erreurs) du diamètre des particules, ce qui est normal. Par contre, ceci n'est pas le cas pour l'épaisseur de la couche intermédiaire qui augmente lorsque le diamètre diminue. Il faut donc envisager l'hypothèse de particules complètement oxydées. En supposant l'épaisseur de la couche perturbée $\approx 2.5 \text{ \AA}$, on peut calculer alors le pourcentage de ces particules (table 4). Ce pourcentage prend des valeurs notables pour les échantillons ayant les plus petites particules (S11-S11A)) et S16. Pour ce dernier échantillon, ceci est explicable du fait des mauvaises conditions expérimentales (plasma un peu pollué). Ceci indiquerait que lorsque les particules sont très petites, elles sont totalement oxydées. Ce résultat est cohérent avec les mesures de Mössbauer à basse température où l'on observe pour les températures de blocage les plus strictes (correspondant aux particules les plus petites) un état d'oxydation typiquement 3+. En conclusion, les mesures de XPS, spectroscopie Mössbauer et microscopie électronique ont permis une bonne caractérisation des particules $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$.

Références

- 1) J.L. Dormann, C. Sella, P. Renaudin and p. Gibart, Thin Solid Films - 58, 265 (1979).
- 2) J.L. Dormann et al, à publier.
- 3) E. Paparazzo, J.L. Dormann and D. Fiorani, Phys. Rev. B, 1154, 28 (1983).

CHAPITRE II

ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES
DES MATERIAUX GRANULAIRES Fe-Al₂O₃



I - FREQUENCY DEPENDENCE OF THE BLOCKING TEMPERATURE T_B IN GRANULAR FILMS Fe-Al₂O₃ THIN FILMS

D. FIORANI, J.L. THOLENCE and J.L. DORMANN

Physica 107B, 643 (1981)

II - MAGNETIC PROPERTIES OF GRANULAR FILMS Fe-Al₂O₃

D. FIORANI, J.L. THOLENCE and J.L. DORMANN

J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 947 (1983)

III - DYNAMICAL PROPERTIES OF SMALL PARTICLES : COMPARISON WITH SPIN-GLASS BEHAVIOUR

J.L. DORMANN, D. FIORANI, J.L. THOLENCE and C. SELLA

J. Magn. Magn. Mat. 35, 117 (1983)

RESUMES

Dans les articles suivants, nous avons présenté les résultats des mesures de susceptibilité en alternatif et d'aimantation rémanente sur les composés granulaires Fe-Al₂O₃. Nous avons analysé la dépendance en fréquence de la température de blocage T_B et la variation de l'aimantation thermorémanente (TRM) en fonction du champ, du temps et de la température.

La température de blocage a été déterminée par mesure de susceptibilité en alternatif, χ_{ac} ($17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 11 \text{ kHz}$) et par spectroscopie Mössbauer ($\nu = 5 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}$). χ_{ac} montre un maximum bien défini (comparable à ce qu'on observe dans les verres de spin) qui devient de plus en plus aigu en augmentant la concentration en fer (art. I : Fig. 1 ; Table 1).

Les spectres Mössbauer montrent l'apparition d'un sextuplet (début du processus de blocage), qui pour un certain intervalle de température est superposé à un spectre paramagnétique.

La variation avec la fréquence de T_B ne peut pas être décrite par un modèle de particules indépendentes. Les courbes $\log \frac{1}{v}$ vs $\frac{1}{T}$ montrent une faible courbure pour les échantillons S13 et S16. Pour les échantillons S12 et S12A on pourrait faire passer une droite par les points expérimentaux (loi d'Arrhenius), mais les valeurs des paramètres τ ($= 10^{-18}$ s et 10^{-22} s respectivement) et E_a qu'on obtiendrait sont sans signification physique (art. I : Fig. 2).

La dépendence en fréquence de T_B pour les différents échantillons est mieux décrite par une loi de Fulcher (comme observé dans d'autres verres de spin) avec une valeur unique de τ_0 de 10^{-13} - 10^{-14} s. La dépendence en fréquence de T_B diminue en augmentant la concentration en fer (art. I : Table 1), ce qui montre l'existence d'interactions entre les grains qui produisent un gel de plus en plus coopératif. Au contraire aux faibles concentrations la variation de T_B avec le temps tend vers une loi d'Arrhenius, ce qui indique plutôt un blocage de particules quasi indépendentes.

Un cycle d'hysteresis régulier et symétrique a été observé pour l'échantillon S12A à 4.2 K ($T \ll T_B$) après un refroidissement à champ nul (art. II : Fig. 2). La dépendence de l'aimantation isotherme rémanente saturée (IRM_s) (et de l'aimantation thermorémanente saturée, TRM_s) suit une loi de puissance $RM_s \sim t^{-a}$, comme observé dans plusieurs verres de spin (Fig. 6).

La variation thermique de la TRM_s pour l'échantillon S12 suit une loi exponentielle $TRM_s \sim \exp(-bT)$ avec deux valeurs de b (art. III :

Fig. 3) au-dessous et au-dessus de $\langle T_B \rangle$. La présence de TRM est due à une distribution de tailles des particules dont une fraction se bloque à $T > \langle T_B \rangle$. Pour $T > \langle T_B \rangle$, l'augmentation de TRM_s est beaucoup plus rapide et est due au blocage du reste des particules en interaction entre elles.

On a observé que la dépendence en température et en temps de TRM_s est bien décrite par une relation unique $TRM_s \sim f(KT \log \frac{t}{\tau_0})$ (comme pour certains verres de spin dans un intervalle de température limité) dont un temps de relaxation caractéristique $\tau_0 = 10^{-13}$ s peut être déduit.

FREQUENCY DEPENDENCE OF THE BLOCKING TEMPERATURE T_b IN GRANULAR $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ THIN FILMS

D. Fiorani*, J.L. Tholence
Centre de Recherches sur les Très Basses Température, B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cédex,
France

J.L. Dormann
Laboratoire de Magnétisme, C.N.R.S., 92190 Bellevue, France

A.C. susceptibility measurements and Mossbauer spectroscopy have been made on granular $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ thin films. The effect of interactions between particles is evidenced through the frequency dependence of T_b for different compositions (Fulcher law). This behavior is similar to what is also observed in spin glasses.

INTRODUCTION

The granular films, consisting on finely dispersed metallic grains in an amorphous matrix, are of recent interest (1). The main attention is devoted to the characteristics of the blocking process, giving a maximum in the a.c. susceptibility, in relation with the volume of the metallic particles and their concentration.

In this view we started the study at different measuring times ($17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 5.10^7 \text{ Hz}$) of the magnetic properties of fine Fe particles dispersed in an amorphous Al_2O_3 matrix, as function of their volume and of iron concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

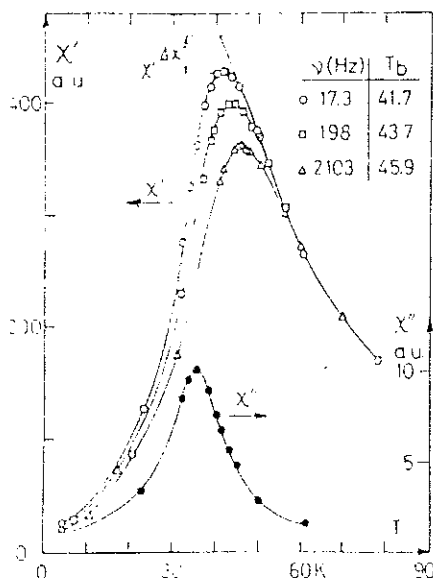


Fig. 1. Temperature dependence of the ac susceptibility for the S13 samples. χ' the in phase component and χ'' the out of phase component for $\nu = 17.3 \text{ Hz}$.

The granular $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ thin films with different compositions were prepared by co-sputtering Fe and Al_2O_3 (2). Three samples were prepared and their compositions were checked by electron microprobe analysis (Tab. 1).

A.C. susceptibility measurements were performed using a mutual inductance bridge in the frequency range $17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 11 \text{ kHz}$. Typical temperature dependence of $\chi_{a.c.}$ is reported in Fig. 1. χ' exhibits a well defined maximum at T_b . A maximum of χ'' is observed below T_b . The maximum of χ' becomes sharper with increasing Fe concentration, as evaluated comparing the corresponding $\Delta\chi'/\chi'$ ratios, as shown in Fig. 1. The uncertainties in T_b given by the maximum of $\chi_{a.c.}$ are $\pm 0.1 \text{ K}$. It is more difficult to define a blocking temperature from the Mossbauer spectra. Two values for T_b can be deduced: one (the highest value) is given by the appearance of a six lines pattern superposing to the paramagnetic spectrum. The other corresponds to a 100 % magnetically ordered spectrum.

Arrhenius plots (T^{-1} vs $\log \nu$) give a non-physical characteristic time $\tau_0 (= 2.10^{-18} \text{ sec})$ for the most diluted sample S12 (46 % Fe) and show a

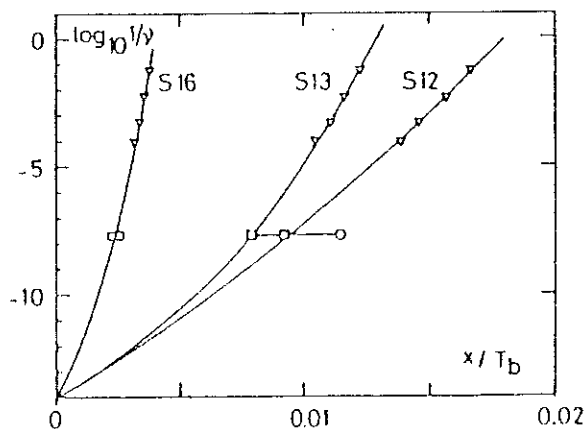


Fig. 2 : Reduced diagram for the Fulcher law determined for the different compositions. $\square$, $\circ$ correspond respectively to the high and low T_b values deduced from Mossbauer spectra.

SAMPLE	x (% Fe)	T _b (ν=17.3 Hz) (K)	$\frac{\Delta\chi'}{\chi'} (\nu=17.3 \text{ Hz})$	T ₀ (K)	E _a /K (K)
S12	46	27.5	0.06	7	594
S13	51	41.6	0.05	20	644
S16	56	148.0	0.02	58	2667

Tab. 1 : Composition x, T_b, $\frac{\Delta\chi'}{\chi'}$ at T_b, and characteristic parameters T₀ and E_a/K determined from a plot T_b vs 1/ln (ν₀/ν) with ν₀ = 10¹⁴s⁻¹.

curvature for the S13 and S16 samples. The use of a Fulcher law $\tau = \tau_0 \exp(E_a/k(T_f - T_0))$, recently applied to spin glasses systems (3), allows to better describe the frequency dependence of T_b for the three samples with a unique and more reasonable τ₀ value : τ₀ = 10⁻¹⁴ sec. In Fig. 2, the Fulcher law determined using τ₀ = 10⁻¹⁴ sec is reported in a reduced diagram log₁₀ 1/ν vs x/T_b. The non-superposition of the curves indicate the absence of scaling laws. The comparison of the curves shows a tendency to an Arrhenius law when the concentration decreases. The behavior of S13 and S16 compared to S12 suggests a more cooperative freezing in these systems. Taking into account the uncertainty of measuring time corresponding to the blocking temperature deduced from Mossbauer spectra and using the higher temperatures (squares in Fig. 2) a Fulcher law with ν₀ = 10¹³s⁻¹ is also valid.

Although these results show the existence of interactions between metallic particles, a comparison between the distribution of T_b deduced from d(χ'T)/dT (as given in the superparamagnetic model of Wolfarth (4)), is explicative. In Fig. 3 d(χ'T)/dT, proportional to the distribution of T_b, is reported as a function of reduced temperature T/T_b for the three samples. Indeed the apparent shape of the distribution functions of T_b deduced from this superparamagnetic model (non interacting magnetic clusters) suggests a more cooperative like transition at T_b for S13 and S16, since higher inhomogeneity in size distributions is found from electronic microscopy for increasing iron content.

Preliminary magnetization measurements performed on the S12 sample have shown the existence of remanent magnetization at 4.2 K. Moreover the non-superposition of the M vs H/T curves obtained by measurements in the unblocked temperature range confirms the existence of interactions between metallic grains.

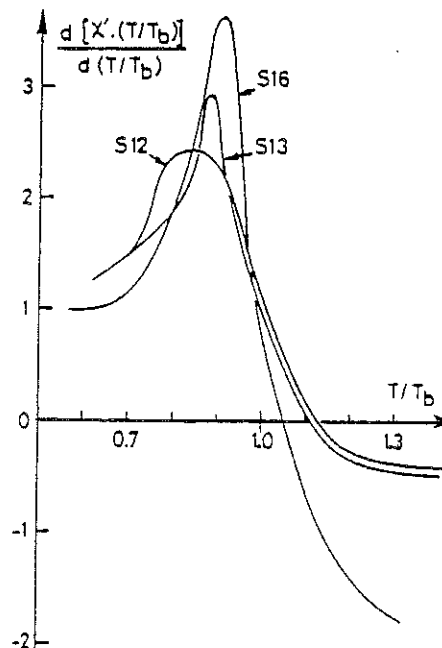


Fig. 3 : d(χ'T)/dT, proportional to the distribution of the blocking temperatures P(T_b), as function of the reduced temperature T/T_b.

CONCLUSIONS

The present results indicate that the observed blocking process for granular Fe-Al₂O₃ films can not be described as a pure superparamagnetic blocking (independent moments). Moreover the frequency dependence of the blocking temperature shows similarity with that of some spin glasses, like the obedience to a Fulcher law. It indicates a more cooperative freezing (small frequency dependence of T_b), due to increasing interactions inter grains and not to a particular blocking temperature distribution function P(T_b) of independent grains.

REFERENCES

- (1) Dormann J.L., Gibart P., Suran G., Tholence J.L. and Sella C., J. Magn. Magn. Mat. 15-18, (1980) 1121.
- (2) Dormann J.L., Gibart P., Suran G. and Sella C., Physica 86-88 B (1977) 1431.
- (3) Tholence J.L., Solid State Comm. 35 (1980) 113.
- (4) Wolfarth E.P., Phys. Lett. 70A (1979) 489.

* On leave from I.T.S.E., Area Della Ricerca di Roma, C.N.R., Italy.

MAGNETIC PROPERTIES OF GRANULAR FILMS Fe-Al₂O₃

D. FIORANI *, J.L. THOLENCE + and J.L. DORMANN

* CRTBT, CNRS, BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

+ Laboratoire de Magnetisme, 1 Place A. Briand, 92190 Meudon, France

The frequency dependence ($17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 2103 \text{ Hz}$) of the blocking temperature T_B and the time and temperature evolution of the thermoremanent magnetization TRM of granular Fe-Al₂O₃ (46% Fe) films have been studied. These properties are characteristic of fine ferromagnetic grains.

1. Introduction

Granular films are composite materials consisting of finely dispersed metallic grains in a generally amorphous matrix. Above a blocking temperature T_B , giving a maximum in the ac susceptibility, these materials exhibit superparamagnetic behaviour.

Recently, the dynamical properties of granular Fe-Al₂O₃ films have been the object of interest with special regard to the analogies exhibited with respect to spin glass behaviour, such as obedience to a Fulcher law [1,2]. These properties have been found to be strongly concentration dependent.

In this paper we report a study of the magnetic properties of a granular Fe-Al₂O₃ film with an iron content of 46% (sample S12A) [2]. Results of measurements of ac susceptibility and of remanent magnetization (time and temperature evolution) are discussed.

2. Results and discussion

The granular film Fe-Al₂O₃ (S12A) was prepared by cosputtering Fe and Al₂O₃. The substrate was rotated during the sputtering in order to ensure a better homogeneity. The composition of the sample was checked by electron microprobe analysis (0.46 Fe; 0.45 Al; 0.09 O-Ar).

2.1. AC susceptibility measurements

AC susceptibility measurements were performed using a mutual inductance bridge in the frequency range $17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 2103 \text{ Hz}$. The temperature dependence of χ_{ac} at different frequencies is reported in fig. 1: χ^1 exhibits a well defined maximum at T_B ; a maximum in χ'' is observed below T_B . The dc susceptibility ($\chi_{dc} = M/H$) measured after field cooling ($H = 240 \text{ Oe}$) continues to increase slowly below T_B .

Mössbauer spectra ($\nu = 5 \times 10^7 \text{ Hz}$) give a blocking temperature between $T = 50 \text{ K}$ and $T = 40 \text{ K}$, where the

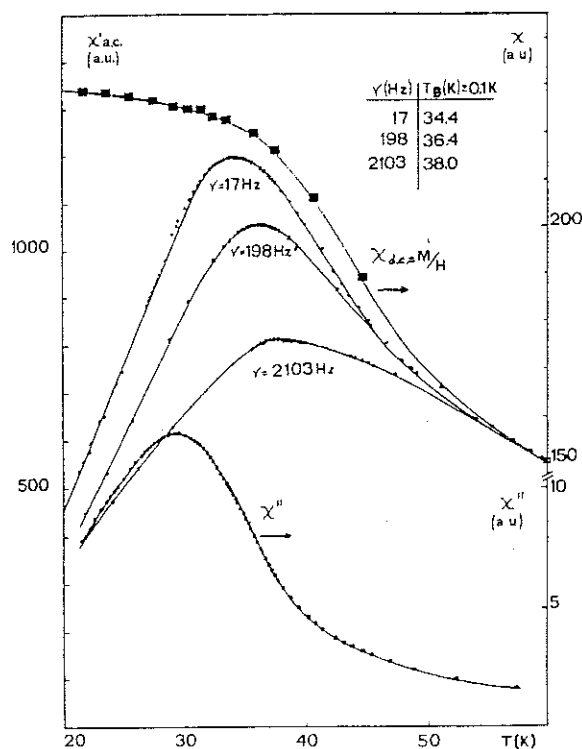


Fig. 1. The temperature dependence of the ac susceptibility for three frequencies is compared to the dc susceptibility. The imaginary part, χ'' , is also shown for a frequency of 198 Hz.

two temperatures correspond to the appearance of a six-lines pattern superposed on a paramagnetic spectrum and a 100% magnetically-ordered spectrum, respectively.

The frequency dependence of the blocking temperature follows an Arrhenius law $\tau = \tau_0 \exp(E_a/KT)$, but the parameters deduced are unphysical ($\tau_0 = 10^{-22} \text{ s}$; $E_a/K = 1630 \text{ K}$).

Although the range of temperature is limited a clear deviation from a Curie-Weiss behaviour up to temperature well above T_B [$T_B(\nu = 17 \text{ Hz}) = 34.4 \text{ K}$] is observed in the χ^{-1} vs. T plots. The maximum in χ_{ac} therefore

* On leave from I.T.S.E., Area della Ricerca di Roma, PB 10, 00016 Monterotondo Stazione, Rome, Italy.

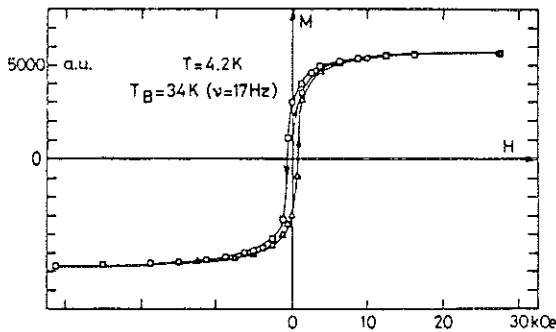


Fig. 2. Hysteresis cycle at $T = 4.2$ K after zero field cooling from $T \gg T_B$.

does not define a transition to a pure paramagnetic state, probably because of the inhomogeneity of the sample (distribution in particle size) and of interactions between particles above T_B .

2.2. Remanent magnetization measurements

Irreversibility properties have been observed in the granular Fe-Al₂O₃ film. At $T = 4.2$ K ($T \ll T_B$) a regular and symmetric hysteresis cycle was observed after zero-field cooling from $T \gg T_B$ (fig. 2) with IRM (isothermal remanent magnetization) $\approx M_s/2$, as expected for single domain ferromagnetic particles with relaxation time larger than the measuring time.

The time evolution of saturated IRM_s and TRM_s (thermoremanent magnetization) has been studied at $T = 4.2$ K. A power law $RM \propto t^{-\alpha}$ is followed as observed in some spin glasses.

The temperature dependence of TRM_s has been measured after field cooling down to the lowest temperature ($T = 4.2$ K) and then warming (large steps of temperature) after removing the field. The thermoremanent magnetization remains well above T_B indicating the presence of some particles still blocked above the temperature of the susceptibility maximum. An exponential law $TRM_s \propto e^{-bT}$ is observed with a change of slope at the blocking temperature.

If a thermally activated blocking model of double-well potentials, governed by an Arrhenius law, with a distribution of energy barriers $P(W)$ is assumed, the

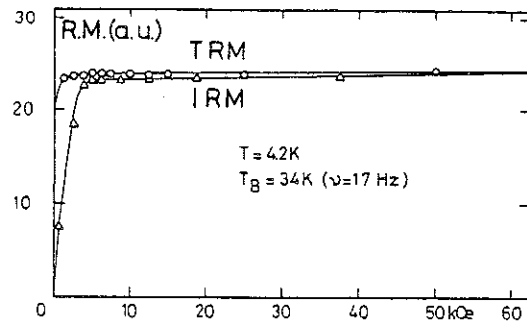


Fig. 3. Field dependence of IRM and TRM at $T = 4.2$ K. The remanent magnetization (RM) being measured 60 s after switching off the field.

time and temperature evolution of TRM_s are associated in the same unique variable $KT \log(t/\tau_0)$. This model has given a satisfactory description in the case of some spin glasses, such as CuMn, for which the following expression was found in the temperature range $T_f/3 \leq T \leq 2T_f/3$ [3]: $TRM_s(T, t) = TRM_s(0) \exp[-(T/T_0) \ln(t/\tau_0)]$.

The time and temperature evolution of Fe-Al₂O₃ granular films (S12A) can be described by the above reported equation from which a characteristic relaxation time $\tau_0 = 10^{-13}$ s is deduced, giving a satisfactory superposition of the data in terms of $T \ln(t/\tau_0)$.

The field dependence of IRM and TRM was studied at $T = 4.2$ K (fig. 3). TRM increases with the field up to a constant value, as expected for a series of independent and additive relaxation processes, differently from what is observed in canonical spin glasses, exhibiting a maximum.

One of the authors (D.F.) is indebted to the "Centre de Recherches sur les très basses températures", for its hospitality (NATO fellowship).

References

- [1] J.L. Dormann, P. Gibart, G. Suran, J.L. Tholence and C. Sella, *J. Magn. Magn. Mat.* 15-18 (1980) 1121.
- [2] D. Fiorani, J.L. Tholence and J.L. Dormann, *Physica* 107B (1981) 643.
- [3] J.J. Prejan and J. Souletie, *J. de Phys.* 41 (1980) 1335.

DYNAMICAL PROPERTIES OF SMALL PARTICLES; COMPARISON WITH SPIN GLASS BEHAVIOUR

J.L. DORMANN

Laboratoire de Magnétisme, CNRS, 92195 Meudon-Bellevue Cedex, France

D. FIORANI *, J.L. THOLENCE

CRTBT, BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

and C. SELLA

Laboratoire de Physique des Matériaux, CNRS 92195 Meudon-Bellevue Cedex, France

Finely dispersed small iron particles in an amorphous alumina matrix are studied. AC susceptibility ($17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 11 \text{ kHz}$), Mössbauer spectroscopy, magnetization, TRM and IRM measurements are performed. The time dependent properties are similar to those of spin glasses and are explained with the small particle model taking into account the interaction between particles.

1. Introduction

Many spin glass properties are time dependent. These phenomena can be interpreted with a model of magnetic objects of which the magnetization relaxes between preferential directions. In this case, the properties should be analogous to the ones of small particles (superparamagnetism phenomenon). The behaviour of small independent particles is well known [1] but not that of small interacting particles. Many experiments [1] have been performed on small particles but generally with only one measuring time. Thermoremanent magnetization (TRM) and isothermal remanent magnetization (IRM) versus applied field, temperature and time have never been the subject of detailed study. Therefore, the dynamical properties are not well known.

* Present address: LTSE Area della Ricerca di Roma, Via Salaria, Monterotondo Stazione, Italy.

In this work, we present the results obtained on small particles from different experiments (with different measuring times). A comparison with spin glass properties is discussed.

2. Experiment

The samples consist of finely dispersed iron grains in an amorphous Al_2O_3 matrix. They were prepared by co-sputtering Fe and Al_2O_3 [2]. The target was stationary or rotated at 1/6 rpm (S12A). In the first case, the samples were inhomogeneous, some regions being rich in very small particles, other regions in larger particles [3]. Different samples were prepared and their compositions were checked by electron microprobe analysis (table 1). The particle diameters were determined by electron microscopy. AC susceptibility ($17 \text{ Hz} \leq \nu \leq 11 \text{ kHz}$), Mössbauer spectroscopy, magnetization, TRM and IRM measurements were performed.

Table 1

x% Fe in weight, experimental and theoretical slope of $\log_{10} 1/\nu$ versus $1/T_B$ (K), experimental values of $\log_{10} \tau_0$, characteristic parameters of the Fulcher law T_0 and E_a/k (K) for different samples

Samples	x % Fe	Slope (K)	$\log \tau_0$	Calculated slope	T_0 (K)	E_a/k (K)
S12	50 ± 3	430	-18	13	7	590
S12A	50 ± 3	800	-22	18	-	-
S13	55 ± 3	970	-23	25	20	640
S16	65 ± 5	3200	-28	82	58	2670

3. Results and discussion

3.1. Frequency dependence of the blocking temperature

Typical temperature dependence of χ_{ac} is reported in fig. 1 where a well defined maximum in correspondence with T_B is observed. The characteristics of the blocking process appear to be concentration dependent. Increasing the iron concentration the maximum of χ becomes sharper, as evaluated by comparing the $\Delta\chi'/\chi'$ ratios [4].

The values of T_B for different samples are reported in a reduced diagram $\log 1/\nu$ versus x/T_B (fig. 2). In the case of independent particles, we should find a straight line. The slope and $\log 1/\nu(1/T_B = 0) = \log \tau_0$ can be calculated [1] in the cubic symmetry with $K_1 = 5 \times 10^5$ erg/cm³ (magnetocrystalline energy). The experimental values of the slope and $\log \tau_0$ and the theoretical values of the slope are reported in table 1, the theoretical value of $\log \tau_0 \approx -10$.

The important deviations between the values show that the model of independent particles is not appropriate. If the magnetocrystalline energy is not the predominant term in the anisotropy energy, the main term being magnetostatic energy, or interaction energy ..., the value of K_1 can be higher and the case of uniaxial symmetry should be accounted for. Then, the values of the slope become coherent with experimental values, but $\log \tau_0 \approx -11$ to -12 , remains much higher than the experimental values. In addition $\log 1/\nu$ versus x/T_B presents a weak curvature for S13, S16 samples, unexplainable with the model of independent particles.

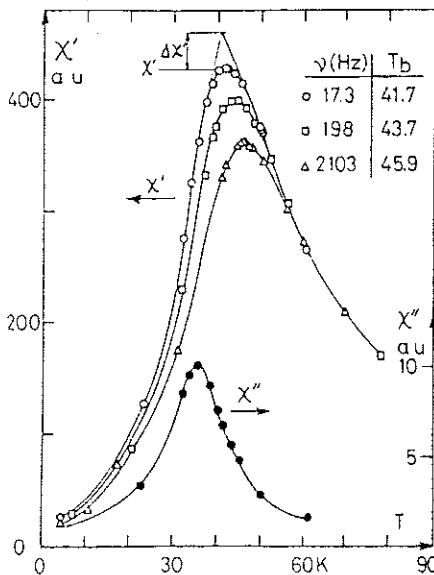


Fig. 1. Temperature dependence of the ac susceptibility for the S13 samples; χ' the in phase component and χ'' the out of phase component for $\nu = 17.3$ Hz.

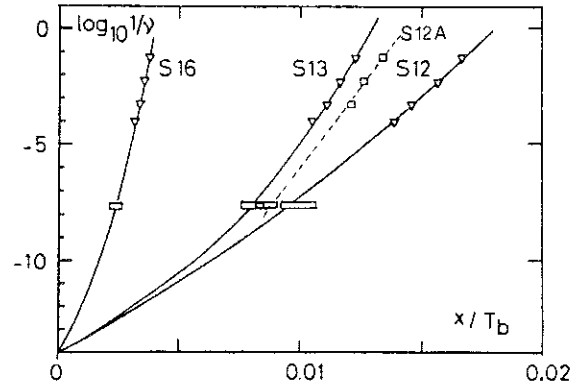


Fig. 2. Variation of the blocking temperature T_B versus measuring time $1/\nu$ in a reduced diagram. The curves correspond to a Fulcher law.

The use of a phenomenological Fulcher law $\tau = \tau_0 \exp[E_a/k(T_f - T_0)]$, recently found adequate [5] to describe the dynamical properties of some spin glasses allows the frequency dependence of T_B to be described for S12, S13, S16 samples. In fig. 2 this law is reported using a more reasonable τ_0 value, $\log \tau_0 \approx -14$ and the deduced characteristic parameters are indicated in table 1. The comparison of the parameters of these samples shows an evolution of the Fulcher law towards an Arrhenius law with a more physical value of τ_0 . So when the concentration decreases a tendency towards the properties of a system of non-interacting particles is observed.

Increasing the iron content, the number of particles and their mean size increase and hence they become closer to each other and more interacting. This property is confirmed by the higher sharpness of χ' and the more peaked shape of the distribution functions of the blocking temperatures [4] with increasing the iron content, in spite of the increase of the width of the particle diameter distribution as seen by electron microscopy.

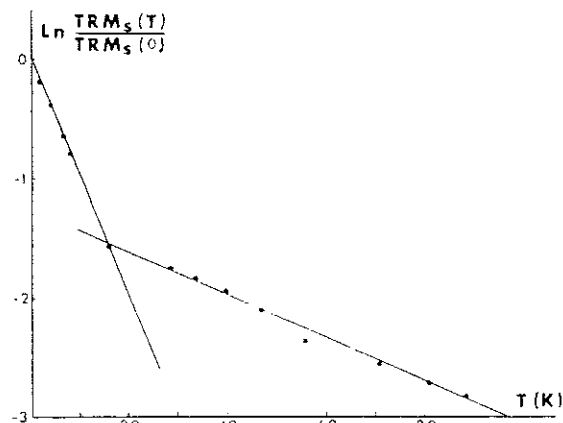


Fig. 3. Temperature dependence of TRM_s for the S12 sample.

Other effects have to be considered, in particular the effect of the particle size distribution and its topology. The comparison of the results obtained on the samples S12 and S12A (same iron content) shows that for S12 the frequency dependence of T_B is described by a Fulcher law, which is not adequate for S12A. The lower frequency dependence of T_B for S12A should suggest a more cooperative blocking process with respect to S12. These properties should be related to the better homogeneity of the particle size and their distribution in the sample for S12A.

It is possible to explain the appearance of the Fulcher law for interacting particles by the following process. If the particles have a diameter distribution, T_B is also distributed. For independent particles, the blocking temperature T_{Bm} for the samples is $T_{Bm} = \langle T_B \rangle$. If we suppose an interaction between the particles, for a temperature where the magnetization of the bigger one are blocked, the other particles see a magnetic field due to the blocked particles. In this case the anisotropy energy increases and T_B increases. For the interacting particles $T_{Bm}(i) > T_{Bm}$. This process is valuable for any measuring time, hence for any temperature. In addition the ratio $T_{Bm}(i)/T_{Bm}$ increases when the temperature decreases, in particular because the interaction energy increases with the square of magnetization. Then, it is possible to have a theoretical curve in agreement with experimental values. In reality, the variation of T_B is much more complicated and should depend on the distribution and the topology of particles.

3.2. Remanent magnetization

IRM and TRM were observed not only below T_B but also above, at the difference which is seen in classical spin glasses. The variation of saturated TRM_s versus temperature is shown on fig. 3 for sample S12. A de-

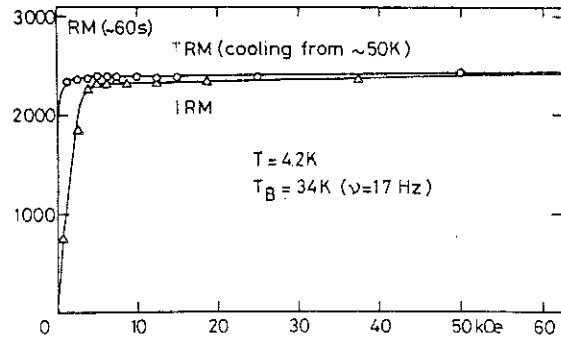


Fig. 5. TRM and IRM versus H and $T = 4.2$ K for the S12A sample.

tailed study of IRM and TRM_s versus time for the S12A sample is presented elsewhere [6]. The variation of IRM and TRM_s follows a power law t^{-a} which is in agreement with theory [7] if a $a \ll 1$. The variation of TRM_s versus temperature follows an exponential law $\exp[-bT]$ with two values of b : above T_B , few particles are blocked and the interactions between particles are weak. The decrease of $\log \text{TRM}_s$ when T increases concerns only these quasi independent particles and is weak. Below T_B , many more particles are blocked and are coupled. The decrease of $\log \text{TRM}_s$ is more important. A theoretical explanation in terms of small particles for this law does not seem to exist but for spin glasses these laws have been proposed [8] and experimentally verified in the range $T_f/3 < T < 2T_f/3$.

The field dependence of TRM and IRM at 4.2 K is reported in fig. 4 and 5 for S12 and S12A samples respectively. A significant difference is found in TRM, exhibiting a maximum for S12 and a continuous increase up to a saturation value for S12A. The TRM maximum cannot be explained with the independent

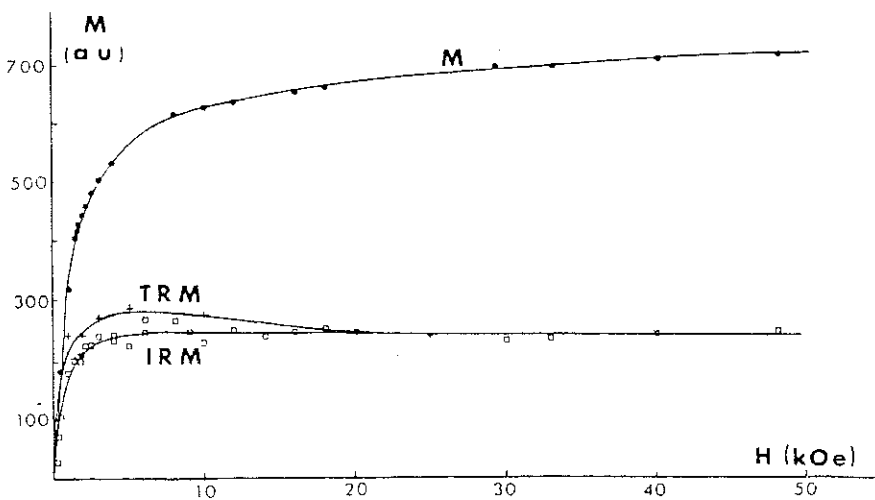


Fig. 4. M, TRM and IRM versus H and $T = 4.2$ K for the S12 sample.

particle model and it is necessary to take into account the interaction between particles. This maximum can be explained if the a coefficient of the power law t^{-a} increases versus field until a value corresponding to TRM = IRM, as seen in spin glasses [9]. We suggest the following explanation. When the applied field is weak, it could be canceled in the smaller particles by the interaction field due to the bigger particles. The field being canceled, the obtained relaxation time corresponds only to the interacting bigger particles and it is higher. This phenomenon will be pronounced only if the particle distribution is topologically inhomogeneous.

In conclusion, we have shown in this work that certain time dependent properties observed in spin glass, are also true in the case of real small particles and can be explained taking into account the interaction between particles.

References

- [1] J.L. Dormann, *Rev. Phys. Appl.* 16 (1981) 275.
- [2] J.L. Dormann, C. Sella, P. Renaudin and P. Gibart, *Thin Solid Films* 58 (1979) 265.
- [3] M.H. Annabi, J.L. Dormann, K.C. Sharma and C. Sella, *Intern. Conf. on Appl. of Mössbauer Effect, India (1981)* to be published.
- [4] D. Fiorani, J.L. Tholence and J.L. Dormann, *Physica* 107B (1981) 643.
- [5] J.L. Tholence, *Solid State Commun.* 35 (1980) 113.
- [6] D. Fiorani, J.L. Tholence and J.L. Dormann, *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34 (1983) 947.
- [7] L. Neel, *Ann. de Geophys.* 5 (1949) 99.
- [8] J.L. Tholence and Tournier, *Physica* 86-88B (1977) 873.
- [9] J. Ferré, J. Rajchenbach and H. Maletta, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1697.

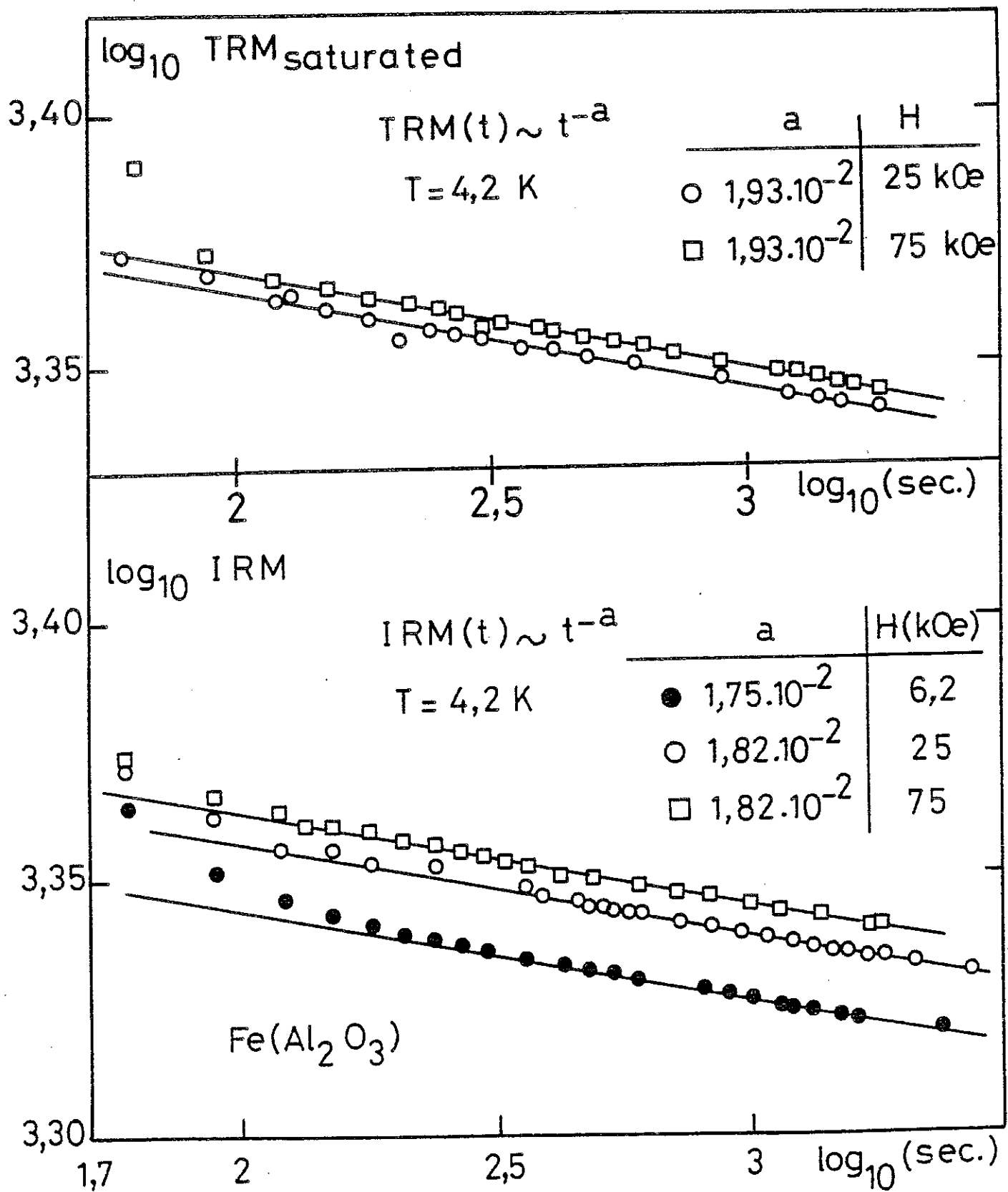


Fig. 6

COMPOTEMENT DE LA SUSCEPTIBILITE NON LINEAIRE DES
PETITES PARTICULES $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$

INTRODUCTION

L'ensemble des propriétés magnétiques des composés granulaires $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ correspond à un comportement de particules en interaction similaire sur plusieurs aspects aux propriétés de verres de spin (1-3) :

- le maximum de la susceptibilité alternative à $\langle T_B \rangle$ est aigu (la largeur est comparable à celle des verres de spin qui suggèrent l'existence d'interactions entre les grains ou une distribution très étroite des tailles des grains).
- La dépendance en fréquence de $\langle T_B \rangle$ peut être décrite par une loi de Fulcher (4-6) comme dans d'autres verres de spin. La dépendance avec la fréquence de $\langle T_B \rangle$ change en fonction de la concentration, tendant vers une loi d'Arrhenius aux faibles concentrations. Cela est similaire à l'évolution avec la concentration observée dans le verre de spin isolant $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ (4).
- Les propriétés de l'aimantation rémanente (la dépendance de la TRM saturée en fonction du temps et de la température) sont similaires à celles observées dans d'autres verres de spin ($\text{TRM}_s \sim f(KT \log \frac{t}{\tau_0})$).
- Par contre l'apparition de la rémanence à $T > \langle T_B \rangle$ représente une différence par rapport aux verres de spin canoniques, mais le même effet, plus faible, a été trouvé dans quelques systèmes aussi bien métalliques, comme PtCo (7) et AgMn (8) que isolants comme les spinelles $\text{CdCr}_2\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ (9) et $\text{ZnCr}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ (10). Cet effet peut être relié dans certains cas à l'existence d'inhomogénéités à longue distance et donc à la méthode de préparation (dans AgMn cet effet disparaît après recuit (8)).

Pour développer cette comparaison entre les propriétés des particules en interaction et celles des verres de spin nous avons étudié, en parallèle avec les études actuelles sur la transition verre de spin, le comportement de la partie non linéaire de l'aimantation statique au voisinage de $\langle T_B \rangle$. Le comportement singulier de la susceptibilité non linéaire a été présenté comme une évidence en faveur d'une vraie transition de phase (11-16) et comme un critère de distinction entre des "bons" (avec "transition") verres de spin, comme CuMn (14,15) et les "autres" (avec un freezing de "type super paramagnétisme").

PREDICTIONS THEORIQUES ET VERIFICATIONS EXPERIMENTALES
SUR LES VERRES DE SPIN

D'après les prédictions de la théorie de champ moyen (17) pour $T > T_c$, l'aimantation peut être développée en puissance impaires de H :

$$(1) \quad M = A_1(T)H - A_3(T)H^3 + A_5(T)H^5 + \dots \quad (T > T_c)$$

Le premier terme du développement, correspondant à la susceptibilité $A_1(T) = C/T$, ne présente aucune anomalie à température finie, tandis que les susceptibilités non linéaires (termes d'ordre supérieur du développement) divergent à T_c : $A_3 \sim (T-T_c)^{-1}$; $A_5 \sim (T-T_c)^{-3}$.

A $T = T_c$ il y a un changement de comportement de l'aimantation qui n'est plus une fonction impaire du champ mais présente aussi des termes quadratiques en H :

$$(2) \quad M = A_1(T_c)H - A_2'H^2 - A_3'H^3 + \dots \quad (T = T_c)$$

Suzuki (18) et Chalupa (19), en étendant l'approche de Widom-Kadanoff (20) sur les transitions de phase aux verres de spin, ont proposé d'introduire de manière plus générale des exposants critiques ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) qui permettent de décrire le comportement singulier. Les grandeurs thermodynamiques obéissent à des lois de puissance des variables réduites $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$ et du champ réduit $h = (\frac{g\mu_B H}{KT_c})$ dans la limite ε et $h \rightarrow 0$. Pour les verres de spin :

$$(3) \quad q \sim (-\varepsilon)^\beta ; \chi \sim \varepsilon^{-\gamma} ; C \sim \varepsilon^{-\alpha} ; M \sim h^{2/\delta}$$

où q , χ et C sont respectivement le paramètre d'ordre, la susceptibilité initiale et la chaleur spécifique.

La partie non linéaire de l'aimantation $\chi_s(\varepsilon, h)$ est décrite par une équation d'état universelle. Les équations équivalentes suivantes ont été utilisées :

$$(4) \quad \chi_s / h^{2/\delta} = F(\epsilon / h^{2/\beta\delta})$$

$$(5) \quad \chi_s / \epsilon^\beta = (h^2 / \epsilon)^{\beta+\gamma}$$

Les équations déduites de la théorie de champ moyen correspondent à l'expression de Suzuki pour les valeurs :

$$(6) \quad \alpha = -1 ; \beta = 1 ; \gamma = 1 ; \delta = 2.$$

Les premières expériences sur le comportement singulier de l'aimantation ont été réalisées sur des verres de spin métalliques (11-15, (21-25) et non métalliques (16, 26) en mesurant la susceptibilité A.C. (20,22,25) et l'aimantation D.C. (9,14). La procédure la plus correcte semble être de mesurer l'aimantation refroidie sous champ à partir d'une température $T_i \gg T_c$. On admet que cette aimantation ne dépend pas du temps et correspond donc réellement à un état d'équilibre thermodynamique.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Dans plusieurs cas, il y a un accord qualitatif (divergence en loi de puissance de $\chi_s(T)$) avec les prévisions de la théorie de champ moyen, mais il n'y a pas un accord quantitatif et les exposants critiques trouvés dans divers cas sont différents (tab. 1). Les diverses déterminations expérimentales ont été obtenues dans différents intervalles de champ H et de température réduite $\epsilon = \frac{T - T_c}{T}$, ce qui pose le problème de l'extension de la région critique (12,13).

- Dans les verres de spin isolants $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, Chikazawa et coll. (27) ont observé une augmentation de type logarithmique de la susceptibilité non linéaire au voisinage de T_g en mesurant le signal induit à 3ω et 5ω par un champ alternatif de fréquence ω .

- A partir de mesures statiques d'aimantation en fonction du champ sur AgMn, Monod et Bouchiat (11) ont vérifié qualitativement les prédictions de la théorie de champ moyen. Les auteurs ont décrit leurs mesures d'aimantation en champ faible ($H < 200 \text{ Oe}$) par :

$$(7) \quad M/H = \chi_o(T) [1 - b(T) H^2]$$

Ils observent une divergence de b de la forme $(T-T_c)^{-\gamma}$ avec $1 < \gamma < 2$ (Tab. 1).

- Dans les systèmes CuMn : 4.6 % et $Gd_{37}Al_{63}$ amorphe (Barbara et al) (12, 13, 28) et dans le système isolant aluminosilicate de manganèse (Beauvillai et al) (16) les auteurs ont analysé leurs résultats au moyen de l'expression suivante :

$$(8) \quad M = \chi_0 H - \chi_1 H^a$$

Dans leur cas, la singularité à $T = T_c$ se manifeste par une divergence de χ_1 et un minimum prononcé de "a". Les auteurs ont réussi à représenter leurs mesures de susceptibilité non linéaire $\chi_s = \chi_0 - M/H$ par une équation d'état qui conduit aux valeurs d'exposants critiques du tableau 1.

- Omari -Préjean-Souletie (14,15) ont analysé leurs mesures d'aimantation $M(H,T)$ sur CuMn : 1 % en développant l'aimantation en puissances impaires de la variable $(\frac{H}{T-\theta})$ avec un développement en série du type Langevin :

$$(9) \quad M/M_{sat} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} L_{2n+1} x^{2n+1}$$

où $x = \frac{\mu H}{K(T-\theta)}$ et L_{2n+1} sont les coefficients qui entrent dans le développement en série de la fonction de Langevin.

Les auteurs ont trouvé une divergence des coefficients a_3 et a_5 pour $T \rightarrow T_c$ suivant une loi de puissance en $(\frac{T}{T-T_c})^{\gamma_{2n+1}}$ de laquelle ils dérivent les exposants critiques γ et β (Tab. 1)^c qui permettent de représenter l'ensemble de leurs résultats par une équation d'état du type 5.

MESURE ET ANALYSE DES RESULTATS

SUR LES COMPOSES GRANULAIRES Fe-AL₂O₃

Nous avons utilisé pour nos mesures l'échantillon S12 A (pourcentage en poids de fer ; 50 % : $\text{Fe}^0/\text{Fe}_{\text{tot}} = 0.38$; diamètre moyen des particules $\phi = 50 \text{ \AA}$) (29,30). L'échantillon a été préparé par rotation de la cible pour obtenir une meilleure homogénéité dans la distribution des particules dans l'alumine.

Nous avons étudié l'aimantation en utilisant un magnétomètre Squid (C.E.N.G., D.R.F.) dans l'intervalle de température $20 < T < 60 \text{ K}$ et dans des champs allant de 10 Oe jusqu'à 500 Oe. Le maximum de χ_0 , extrapolation de M/H lorsque H tend vers zéro, se place à $T < T_B > = 26 \text{ K}$.

Les diverses courbes d'aimantation en fonction du champ (Fig. 2) ont été obtenues à chaque température après refroidissement sous champ à partir de la température ambiante ou de 60 K.

A cause de l'incertitude sur le champ magnétique à champ très faibles les valeurs correctes du champ ont été déduites par la partie linéaire de l'aimantation à la température plus élevée ($T = 60 \text{ K}$).

Sur la fig. 3, nous avons représenté l'inverse de la susceptibilité initiale χ_0^{-1} en fonction de la température. On observe une déviation à la loi de Curie-Weiss à partir de $\sim 40 \text{ K}$ ($\approx 1.5 < T_B >$), qui peut être relié à l'existence d'interactions entre les grains et/ou à une distribution de températures de blocage. La valeur de la température de Curie-Weiss ($\theta = 21 \text{ K}$), qui montre la présence d'interactions ferromagnétiques, est affectée d'une certaine erreur, due à l'absence de mesures à plus haute température qui auraient permis de mieux analyser la partie linéaire de la courbe χ_0^{-1} vs T .

Analyse des résultats

Pour comparer les propriétés de notre système de petites particules aux verres de spin qui montrent les caractéristiques d'une transition, nous avons étudié la variation thermique du terme non linéaire de l'aimantation $T \rightarrow < T_B >$ en utilisant le même type d'approche et le même type d'analyse qui ont été utilisés pour les verres de spin, visant à tester les prédictions des modèles de champ moyen.

Deux méthodes principales ont été utilisées :

- 1) une méthode qui exprime l'aimantation en fonction de H au moyen d'une relation empirique avec un exposant pour H variable avec la température,
- 2) une méthode qui exprime l'aimantation en termes de puissance impaires du champ.

1) Nous avons analysé nos résultats avec la relation empirique :

$$(8) \quad M = \chi_0(T)H - \chi_1(T)H^a(T)$$

où "a" est un exposant variable avec la température (12, 13, 16, 28). La partie non linéaire de l'aimantation augmente lorsqu'on s'approche de $\langle T_B \rangle$, mais sans diverger comme on peut voir dans la fig. 4, où $(\chi_0 H - M)$ est représenté en fonction de H à différentes températures au-dessus de $\langle T_B \rangle$. La relation (8) n'est toutefois pas valable aux champs plus élevés, comme le montre la fig. 5, où on voit que l'intervalle de linéarité dans les plots $\log(\chi_0 H - M)$ vs $\log H$ se réduit en s'approchant de $\langle T_B \rangle$. Le même type d'effet a été observé sur l'aluminosilicate de manganèse amorphe (14) (l'intervalle de champ où ce régime critique est observé se réduit lorsque T approche de T_C). Dans notre cas pour $T = 60$ K, $H_{\max} = 150$ Oe, pour $T = 28$ K, $H_{\max} = 30$ Oe).

La variation thermique de χ_1 et "a" est représentée dans la fig. 6 où on voit que l'augmentation de χ_1 en s'approchant de $\langle T_B \rangle$ est seulement de 1 à 2 ordres de grandeur (à la différence de l'augmentation de 5 ordres de grandeur trouvée dans l'aluminosilicate de manganèse) et que la variation de "a" est petite, de 2.3 à 60 K à 2.0 à $\langle T_B \rangle$ (dans l'aluminosilicate de manganèse et dans $Gd_{37}Al_{63}$ la variation de "a" est plus importante, de 2.3 à 1.35).

Une loi logarithmique représente mieux la variation de χ_1 (fig. 7) et de la susceptibilité non linéaire $\chi_s (= \chi_0 - M/H)$ (fig. 10) en fonction de ϵ qu'une loi de puissance. On observe une tendance à la saturation près de $\langle T_B \rangle$.

2) Nous avons aussi effectué l'analyse de nos résultats en considérant le développement de l'aimantation en termes de puissances impaires du champ :

$$(10) \quad M = \chi_0 H - A_3(T)H^3 + A^5(T)H^5 \dots$$

et en déterminant le terme A_3 comme la pente des courbes M/H vs H^2 pour

pour $H \rightarrow 0$ (ce qui revient à négliger les termes d'ordre supérieur (fig. 9)).

A_3 augmente lorsqu'on s'approche de T_B mais sans diverger (l'augmentation est seulement d'un ordre de grandeur environ).

Ce traitement présente une difficulté importante car la plage de champs où les termes d'ordre supérieur à 3 dans l'équation (10) sont négligeables tend vers zéro quand T tend vers T_C . La figure 9 montre que l'intervalle de linéarité est réduit aux faibles valeurs de H quand on s'approche de $\langle T_B \rangle$. De plus, l'incertitude sur M/H devient très grande quand $H \rightarrow 0$.

Nous avons donc essayé de déterminer le terme en H^5 et avons redéterminé le terme en H^3 (les termes d'ordre inférieur peuvent être déterminés avec plus de précision si les termes d'ordre supérieur sont considérés).

On peut écrire l'équation (10) sous la forme:

$$(11) \quad \frac{1 - M/\chi_0 H}{H^2} = \frac{A_3}{\chi_0} + \frac{A_5}{\chi_0} H^2$$

Un plot de $\frac{1-M/\chi_0 H}{H^2}$ vs H^2 (Fig. 10) permet de déterminer les coefficients $A_3(T)$ et $A_5(T)$ à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées ($= A_3/\chi_0$) et la pente ($= A_5/\chi_0$) respectivement. Les coefficients A_3 et A_5 augmentent d'un ordre de grandeur environ pour $T \rightarrow \langle T_B \rangle$. La variation thermique en fonction de la variable réduite ϵ suit aussi bien une loi logarithmique qu'une loi de puissance, mais tend à se saturer près de $\langle T_B \rangle$ (Fig. 11, 12). La variation de $\log A_5$ en fonction de $\log A_3$, présentée en fig. 13 est linéaire avec un rapport A_5/A_3 constant et égal à $5 \cdot 10^{-4}$ dans l'intervalle de température examiné.

On a vérifié la variation thermique de A_3 et A_5 en fonction de $(\frac{1}{T-\theta})^3$ et $(\frac{1}{T-\theta})^5$ respectivement et on a trouvé que $A_3 \sim (\frac{1}{T-\theta})^3$ et $A_5 \sim (\frac{1}{T-\theta})^5$ pour $T > 40K$ (Fig. 13, 14),

température au-dessous de laquelle on observe des déviations à la loi de Curie-Weiss. Donc pour $T > 40K$ on peut exprimer le développement en série de l'aimantation en terme de puissances impaires de $(\frac{H}{T-\theta})$ au lieu de H , ce qui revient à tenir compte de l'existence d'interactions entre les particules.

Finalement, nous avons analysé nos résultats en considérant un paramagnétique de référence qui suit une loi de Brillouin $B_s = (\mu H / K(T-\theta))$ et nous avons considéré le développement de l'aimantation en puissances impaires de la variable $\frac{H}{T-\theta}$ (14,15) avec un développement en série de type Langevin:

$$(9a) \quad \frac{M}{M_s} = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} L_{2n+1} x^{2n+1}$$

ou alternativement:

$$(9b) \quad \frac{M}{\chi_0 H} = a_1 - \frac{1}{15} a_3 x^2 + \frac{2}{305} a_5 x^4 + \dots$$

où $M_{sat} = N\mu$ (N est le nombre total d'atomes); $x = \frac{\mu H}{K(T-\theta)}$ et L_{2n+1} sont les coefficients qui rentrent dans l'expression en série de la fonction de Langevin ($L_1 = \frac{1}{3}$); $L_3 = -\frac{1}{45}$); $L_5 = \frac{2}{945}$) (dans le cas d'un paramagnétique $a_1 = a_3 = a_5 = a_{2n+1} = 1$).

Dans le cas de CuMn 1% (14,15) on remarque que $\theta \ll T_c$ ($\theta = -0.8K$; $T_c = 10.05K$) et on n'observe pas de déviation à la loi de Curie-Weiss jusqu'à T_c . Cela permet l'utilisation du développement en série de type Langevin dans toute la gamme de températures pour $T > T_c$.

Dans notre cas, la valeur de θ ($\approx 21K$) est du même ordre de grandeur que $\langle T_B \rangle (= 26K)$ et on observe des déviations à la loi de Curie-Weiss au-dessous de 40K. Donc on ne peut pas utiliser un développement de type Langevin en $\frac{1}{T-\theta}$ au-dessous de cette température. De plus, un terme en $\frac{C}{T-\theta}$ divergerait à une température qui est voisine de $\langle T_B \rangle$. Pour éliminer ces difficultés, on a introduit dans le développement les vraies valeurs de $\chi_0(T)$ à la place de $\frac{C}{T-\theta}$.

Le développement du type (9b) devient alors:

$$(12) \quad \frac{M}{\chi_0 H} = a_1 - \frac{3a_3}{5N\mu^2} (\chi_0 H)^2 + \frac{162 a_5}{305 N\mu^4} (\chi_0 H)^4 + \dots$$

ce qui correspond à un développement en puissances impaires de $(\chi_0 H)$:

$$(13) \quad M = \chi_0 H - b_3 (\chi_0 H)^3 + b_5 (\chi_0 H)^5 + \dots$$

où les nouveaux coefficients sont reliés à a_3 et a_5 respectivement par des constantes. La variation thermique de a_3 et a_5 peut être déduite des courbes $(1 - \frac{M}{\chi_0 H}) / H^2$ vs H^2 , a_3 étant corrélé à l'interception avec l'axe des ordonnées et a_5 à la pente. La variation thermique de b_3 et b_5 peut être obtenue par les courbes $\frac{M}{\chi_0 H}$ vs $(\chi_0 H)^2$ (dont la pente initiale donne b_3 (Fig. 16) et les courbes $[1 - M/\chi_0 H / (\chi_0 H)^2]$ vs $(\chi_0 H)^2$ (dont l'intercepte avec l'axe des ordonnées donne b_3 et la pente initiale b_5) (Fig. 17). Le coefficient a_3 (comme b_3) ne change pratiquement pas avec la température (Fig. 18). Le coefficient a_5 (comme b_5) également n'est pas très sensible à la variation de température (on observe une faible diminution en diminuant T , mais il faut considérer que l'incertitude sur a_5 et b_5 est élevée,

~ 30% et que, près de $\langle T_B \rangle$, l'introduction des termes supérieurs à 5 devient probablement nécessaire.

CONCLUSIONS

Le résultat principal de l'analyse de la variation thermique de la partie non linéaire de l'aimantation du système des petites particules $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ est qu'il n'existe pas de comportement singulier à la température du maximum de susceptibilité linéaire, $\langle T_B \rangle$.

Une première analyse qui décrit l'aimantation au moyen d'un développement en série de puissances du champ seulement ($M = A_1 H - A_3 H^3 + A_5 H^5 \dots$) ou au moyen d'une relation empirique en fonction du champ avec un exposant variable avec la température ($M = \chi_0 H - \chi_1 H^a$) montre dans les deux cas une augmentation de la susceptibilité non linéaire d'un ordre de grandeur environ pour $T \rightarrow \langle T_B \rangle$. Loin de $\langle T_B \rangle$ ($T > 1.3 \langle T_B \rangle$) l'augmentation de A_3 suit aussi bien une loi logarithmique qu'une loi de puissance, tandis qu'une loi logarithmique représente mieux la variation de la susceptibilité non linéaire χ_s . Près de $\langle T_B \rangle$ on observe une tendance à saturation des termes non linéaires de l'aimantation. Ce résultat représente déjà une différence importante par rapport aux verres de spin pour lesquels on observe une divergence à T_c de la susceptibilité non linéaire suivant une loi de puissance $\epsilon^{-\gamma}$. Une variation logarithmique a été trouvée pour $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.04, 0.10$) (26) et PtMn (22) par de mesures de susceptibilité alternative au voisinage de T_c pour $T \rightarrow T_c$. Nous pourrions donc en déduire que ces systèmes ne sont pas de "bons" verres de spin (avec "transition"), toutefois l'augmentation de la susceptibilité non linéaire, lorsque T tend vers T_c , est beaucoup plus importante que dans notre système de petites particules.

Une analyse plus complète devrait décrire l'aimantation comme un développement en série de $\frac{H}{T-\theta}$ (l'introduction de θ tient compte de l'interaction entre particules) au lieu de H seulement. Dans notre cas, du fait de l'existence de déviations à la loi de Curie-Weiss au-dessous de $1.5 \langle T_B \rangle$ et pour éliminer la divergence de $\frac{C}{T-\theta}$ à une température θ qui est voisine de $\langle T_B \rangle$, nous avons effectué le développement en utilisant la vraie variation thermique de χ_0 au lieu de $\frac{C}{T-\theta}$, ce qui revient à un développement de l'aimantation en puissance de $(\chi_0 H)$. Le terme du troisième ordre est pratiquement indépen-

dant de la température.

L'absence de comportement critique dans notre système de petites particules montre que, à la différence de verres de spin tels que CuMn, la portée des interactions n'est pas suffisamment grande pour produire un blocage coopératif à $\langle T_B \rangle$. En conclusion l'ensemble des propriétés magnétiques des petites particules $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, similaire sur bien des points aux propriétés de verres de spin, présente de nettes différences en ce qui concerne les termes non linéaires de l'aimantation qui ne divergent pas à $\langle T_B \rangle$.

PREDICTIONS THEORIQUES ET VERIFICATIONS EXPERIMENTALES
SUR LES VERRES DE SPIN

D'après les prédictions de la théorie de champ moyen (17) pour $T > T_c$, l'aimantation peut être développée en puissance impaires de H :

$$(1) \quad M = A_1(T)H - A_3(T)H^3 + A_5(T)H^5 + \dots \quad (T > T_c)$$

Le premier terme du développement, correspondant à la susceptibilité $A_1(T) = C/T$, ne présente aucune anomalie à température finie, tandis que les susceptibilités non linéaires (termes d'ordre supérieur du développement) divergent à T_c : $A_3 \sim (T-T_c)^{-1}$; $A_5 \sim (T-T_c)^{-3}$.

A $T = T_c$ il y a un changement de comportement de l'aimantation qui n'est plus une fonction impaire du champ mais présente aussi des termes quadratiques en H :

$$(2) \quad M = A_1(T_c)H - A_2'H^2 - A_3'H^3 + \dots \quad (T = T_c)$$

Suzuki (18) et Chalupa (19), en étendant l'approche de Widom-Kadanoff (20) sur les transitions de phase aux verres de spin, ont proposé d'introduire de manière plus générale des exposants critiques ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) qui permettent de décrire le comportement singulier. Les grandeurs thermodynamiques obéissent à des lois de puissance des variables réduites $\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$ et du champ réduit $h = \left(\frac{g_{\mu B} H}{kT_c} \right)$ dans la limite ϵ et $h \rightarrow 0$. Pour les verres de spin :

$$(3) \quad q \sim (-\epsilon)^\beta ; \chi \sim \epsilon^{-\gamma} ; C \sim \epsilon^{-\alpha} ; M \sim h^{2/\delta}$$

où q , χ et C sont respectivement le paramètre d'ordre, la susceptibilité initiale et la chaleur spécifique.

La partie non linéaire de l'aimantation $\chi_s(\epsilon, h)$ est décrite par une équation d'état universelle. Les équations équivalentes suivantes ont été utilisées :

REFERENCES

- 1) D.Fiorani, J.L.Tholence and J.L.Dormann, Physica(Utrecht) 107B+C, 643(1981)
- 2) J.L.Dormann, D.Fiorani, J.L.Tholence and C.Sella, J.Magn.Magn.Mat. 35, 117 (1983)
- 3) D.Fiorani, J.L.Tholence and J.L.Dormann, J.Magn.Magn.Mat. 31, 947(1983)
- 4) J.L.Tholence, Solid State Commun. 35, 113(1980)
- 5) M.Cyrot, Solid State Commun. 39, 1009(1981)
- 6) S.Shtrikman and E.P.Wolfarth, Phys.Lett. 85A, 467(1981)
- 7) J. Souletie and B.Tissier, J.Magn.Magn.Mat. 201, 15-18(1980)
- 8) R.V.Chamberlin, M.Hardiman and R.Orbach, J.Appl.Phys. 52, 117(1981)
- 9) M.Alba, J.Hammann and M.Nogues, J.Phys.C:Solid State Phys. 15, 5441(1982)
- 10) D.Fiorani, S.Viticoli, J.L.Dormann, J.L.Tholence and A.P.Murani, Phys.rev.B (in press)
- 11) P.Monod and H.Bouchiat, J.de Phys.Lettres 43, L45(1982)
- 12) B.Barbara, A.P.Malozemoff and Y.Imry, Phys.Rev.Lett. 47, 1852(1981)
- 13) A.P.Malozemoff, Y.Imry and B.Barbara, J.Appl.Phys. 53, 7672(1982)
- 14) R.Omari, J.J.Préjan and J.Souletie, J.de Phys. 44, 1060(1983)
- 15) R.Omari, Thèse Troisième Cycle, (1982)(Grenoble)
- 16) P.Beuvoillain, C.Dupas, J.P.Renard, P.Veillet, Phys.Rev.B 29(7)4086(1984)
- 17) D.Sherrington and S.Kirpatrick, Phys.Rev.Lett. 35, 1792(1975) ;
S.Kirpatrick and D.Sherrington, Phys.Rev.B 17, 4384(1978)
- 18) M.Suzuki, Progr.Theor.Phys. 55, 1049(1976)
- 19) J.Chalupa, Solid State Commun. 22, 315(1977); 24, 429(1977)
- 20) L.P.Kadanoff, W.Götze, D.Hamblen, R.Hecht, E.A.S.Lewis, V.V.Palciauskas, M.Rayl, D.Aspnes, J.Kane, Rev.Mod.Phys. 39, 395(1967)
- 21) S.Chikazawa, S.Taniguchi, H.Matsuyama and Y.Miyako, J.Magn.Magn.Mat. 31-34, 1225(1983)
- 22) S.Chikazawa et al, J.Phys.Soc.Japan 47, 335(1979)
- 23) T.Tanigushi et al, J.Phys.Soc.Japan 52, 4323(1983)
- 24) A.Berton, J.Chaussy, J.Odin, R.Rammal, R.Tournier, J.Phys.Lett. 43, L153(1982);
J.Chaussy and J.Odin, La Recherche 145, 830(1983)
- 25) Shoichi Nagata, P.H.Keesom and H.R.Harrison, Phys.Rev.B 19, 1633(1979)
- 26) Y.Miyako, S.Chikazawa, T.Saito and Y.G.Youchunas, J.Phys.Soc.Japan 46, 1951 (1979); 49, 1276(1980)

- 27) S.Chikazawa,C.J.Sandberg,Y.Miyako,J.Phys.Soc.Japan 50,2884(1981)
- 28) B.Barbara and A.P.Malozemoff,J.Less-Common Metals 94,45(1983)
- 29) J.L.Dormann,P.Gibart,G.Suran,J.L.Tholence and C.Sella,J.Magn.Magn.Mat.
15,1121(1980)
- 30) E.Paparazzo,J.L.Dormann and D.Fiorani,Phys.Rev.B 1154,28(1983)
- 31) P. Beauvillain, C. Chappert and J.P. Renard, J. Physique-Lettres
45, L-673 (1984).

Sample	β	γ	δ	Ref.	T_c
Mean field	1	1	2		
Fe particles in Al_2O_3		$\gamma \sim 0$ Log			26.0
$(Ti_{0.9}V_{0.1})_2O_3$		Log $\gamma \sim 0$	$\delta \sim 0$	26,27	3.6
<u>Pt</u> Mn 2 %		Log $\gamma \sim 0$		22	
<u>Au</u> Fe 1 %		$1 < \gamma < 2$		21	8.9
<u>Au</u> Fe 1.5 %	0.9	1.2 ± 0.2	2 ± 0.2	23	11.8
<u>Ag</u> Mn 10.6 %		1.5 ± 0.5	2	11	37
<u>Cu</u> Mn 0.25 %	1	3.5	4.5	24	3.53
<u>Cu</u> Mn 4.6 %	1	3.4 ± 0.4	$4 \leq \delta \leq 4.3$	12	26.25
$Al_{0.63}Gd_{0.37}$	0.93 ± 0.04 1.1 ± 0.2	$3. \pm 0.5$	$5.9 < \delta < 6.3$	12	15.51
		2.7 ± 0.1	5.7 ± 0.2	13	
		3.4 ± 0.4	4.2 ± 0.1	28	
<u>Cu</u> Mn 1 %	0.75 ± 0.25	3.25	5.7 ± 0.5	14,15	10.08
Mn aluminosilicate	1,4	3,1	5.7	16,31	2.5

Tableau 1

Légendes des figures

- Fig.1 Susceptibilité statique (M/H) refroidie sous champ et susceptibilité initiale χ_0 en fonction de la température. La température du maximum de la susceptibilité initiale $\langle T_B \rangle$, est égale à 26K.
- Fig.2 Dependence en champ de l'aimantation refroidie sous champ mesurée pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.
- Fig.3 Inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température
- Fig.4 Dependence en champ de l'aimantation non linéaire $|M - \chi_0^H|$ pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$
- Fig.5 Dependence en champ de l'aimantation non linéaire $|M - \chi_0^H|$ pour différentes valeurs de la température dans un diagramme logarithmique
- Fig.6 Exposant " a " et coefficient χ_1 , dans la relation empirique $M = \chi_0^H - \chi_1 H^a$, en fonction de la température $T \geq \langle T_B \rangle$
- Fig.7 Le coefficient χ_1 (et $\log \chi_1$), dans la relation empirique $M = \chi_0^H - \chi_1 H^a$, représenté en fonction de $\log \frac{T - \langle T_B \rangle}{\langle T_B \rangle}$
- Fig.8 La susceptibilité non linéaire χ_s (et $\log \chi_s$) $= \chi_0^{-M/H}$ en fonction de $\log \frac{T - \langle T_B \rangle}{\langle T_B \rangle}$ pour $H = 100$ Oe (●) et $H = 500$ Oe (○)
- Fig.9 M/H en fonction de H^2 pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$
- Fig.10 $(1 - M/\chi_0^H) / H^2$ en fonction de H^2 pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$
- Fig.11 A_3 (et $\log A_3$), dans le développement de l'aimantation: $M = \chi_0^H - A_3 H^3 + A_5 H^5 + \dots$, en fonction de $\log \frac{T - \langle T_B \rangle}{\langle T_B \rangle}$
- Fig.12 A_5 (et $\log A_5$), dans le développement de l'aimantation: $M = \chi_0^H - A_3 H^3 + A_5 H^5 + \dots$, en fonction de $\log \frac{T - \langle T_B \rangle}{\langle T_B \rangle}$

Fig. 13 Representation de $\log A_5$ en fonction de $\log A_3$ à la même tem
perature

Fig.14 A_3 en fonction de $(\frac{1}{T-\vartheta})^3$

Fig.15 A_5 en fonction de $(\frac{1}{T-\vartheta})^5$

Fig.16 M/χ_0^H en fonction de $(\chi_0^H)^2$ pour différentes températures $T \gg \langle T_B \rangle$. La pente initiale est b_3 dans le développement de l'aimantation : $M = \chi_0^H - b_3(\chi_0^H)^3 + b_5(\chi_0^H)^5 \dots$

Fig.17 $\frac{1 - M/\chi_0^H}{(\chi_0^H)^2}$ en fonction de $(\chi_0^H)^2$ pour différentes tempera
tures $T \gg \langle T_B \rangle$. L'intersection avec l'axe des ordonnées est b_3 et la pente est b_5 dans le développement de l'aimantation : $M = \chi_0^H - b_3(\chi_0^H)^3 + (\chi_0^H)^5 \dots$

Fig.18 $\log b_3$ et $\log b_5$ en fonction de la température

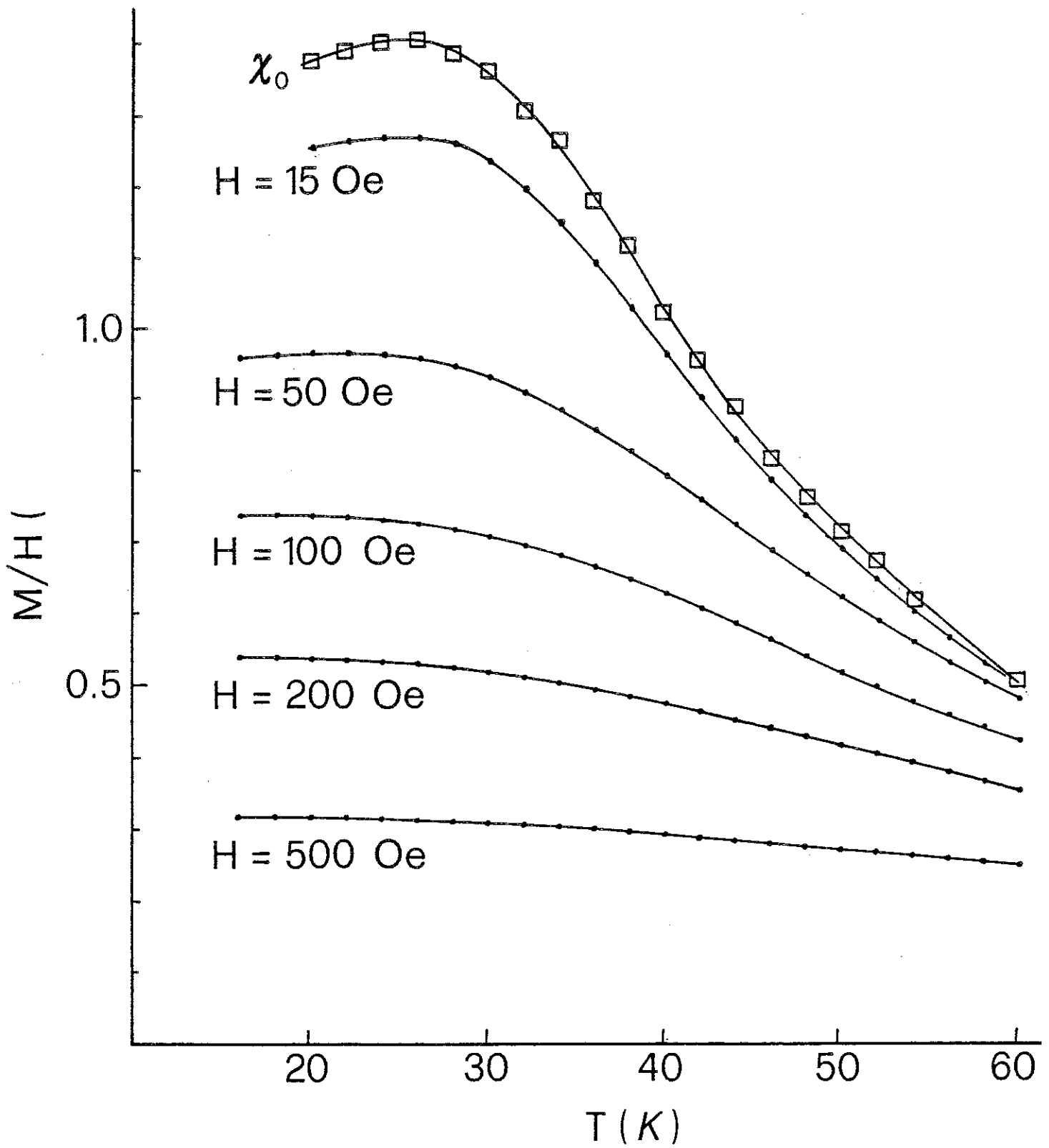


Fig. 1

Susceptibilité statique (M/H) refroidie sous champ et susceptibilité initiale χ_0 en fonction de la température. La température du maximum de la susceptibilité initiale, $\langle T_B \rangle$, est égale à 26 K.

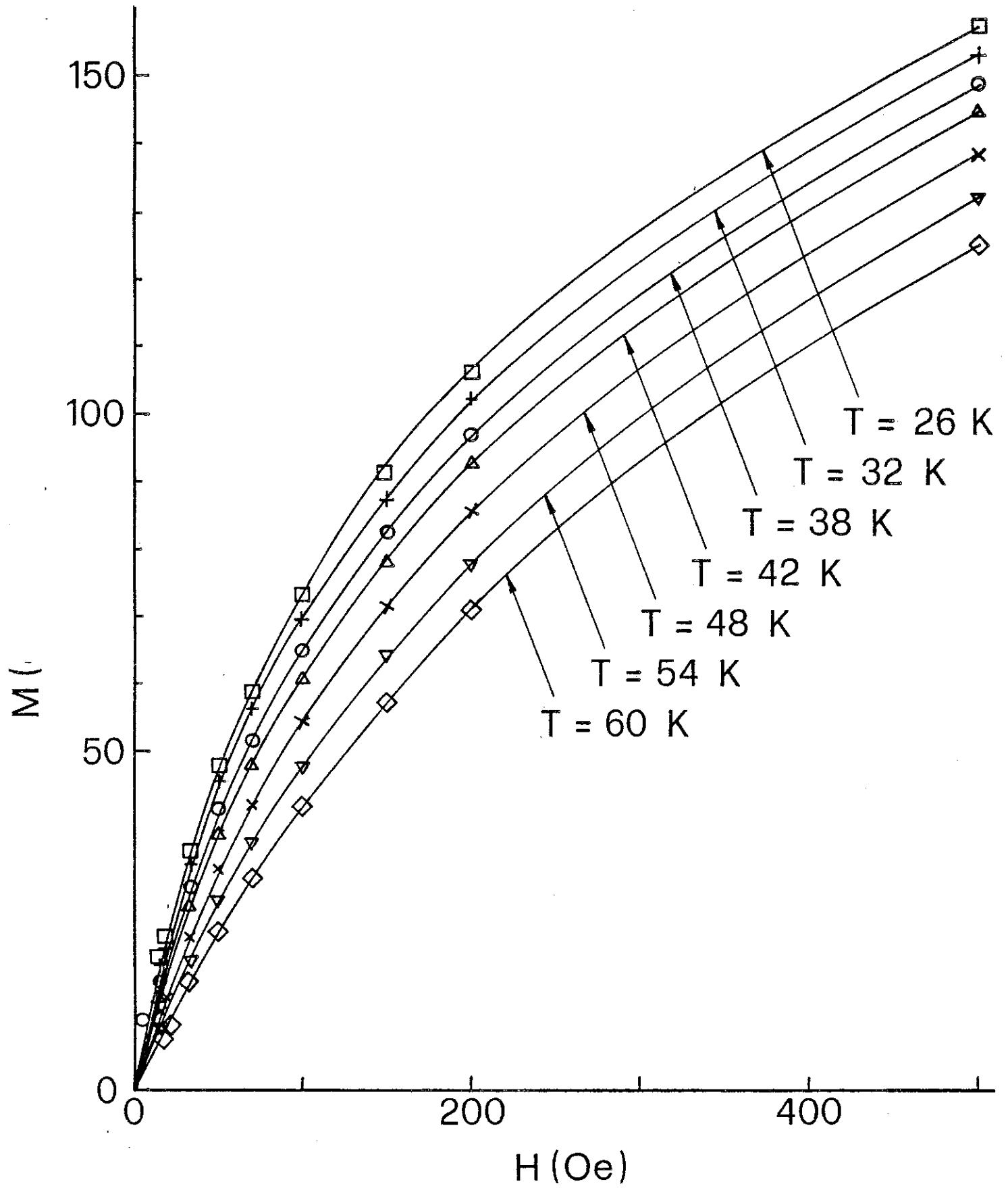


Fig. 2

Dependance en champ de l'aimantation refroidie sous champ mesurée pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.

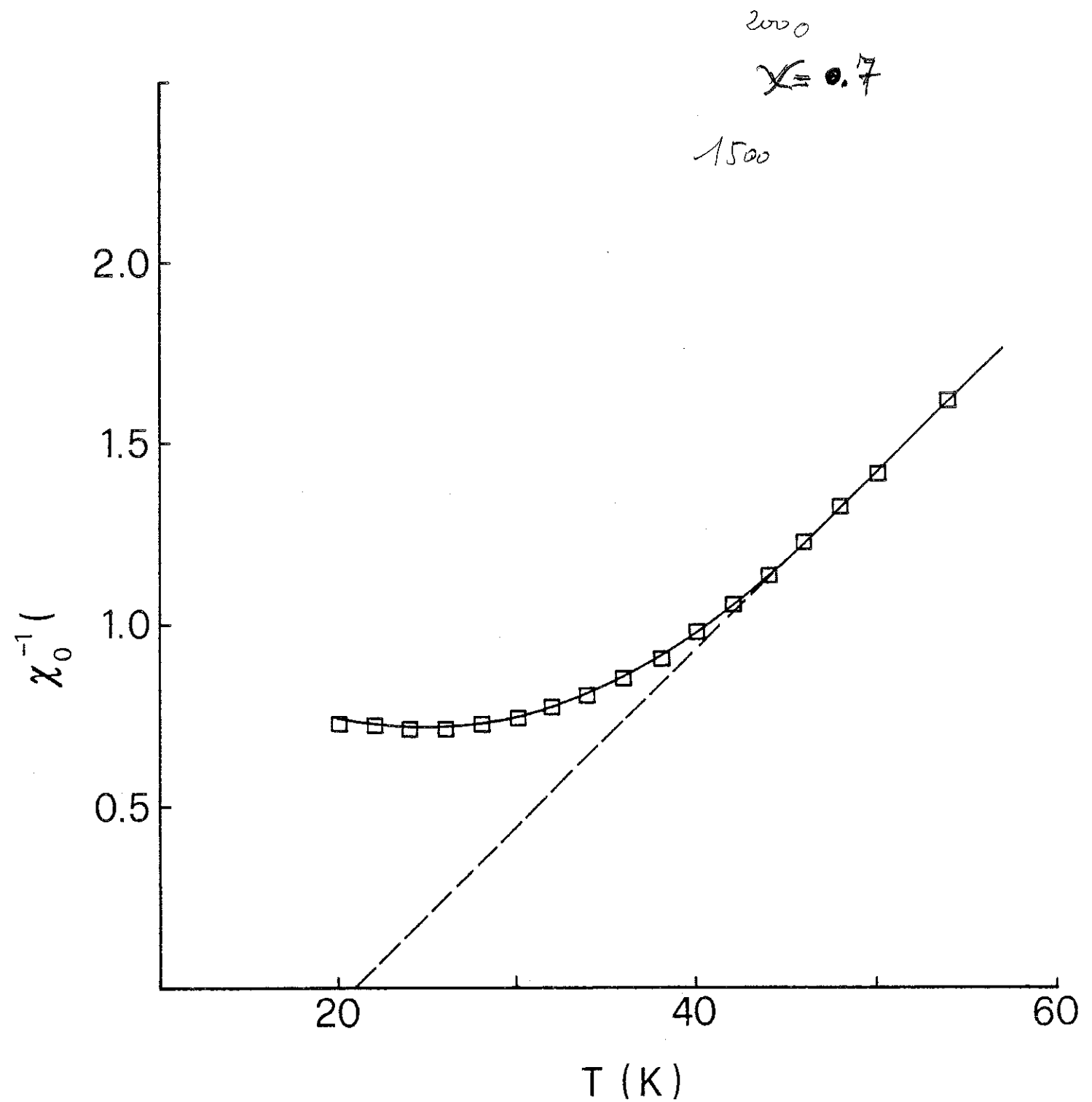


Fig. 3
Inverse de la susceptibilité initiale en fonction de la température.

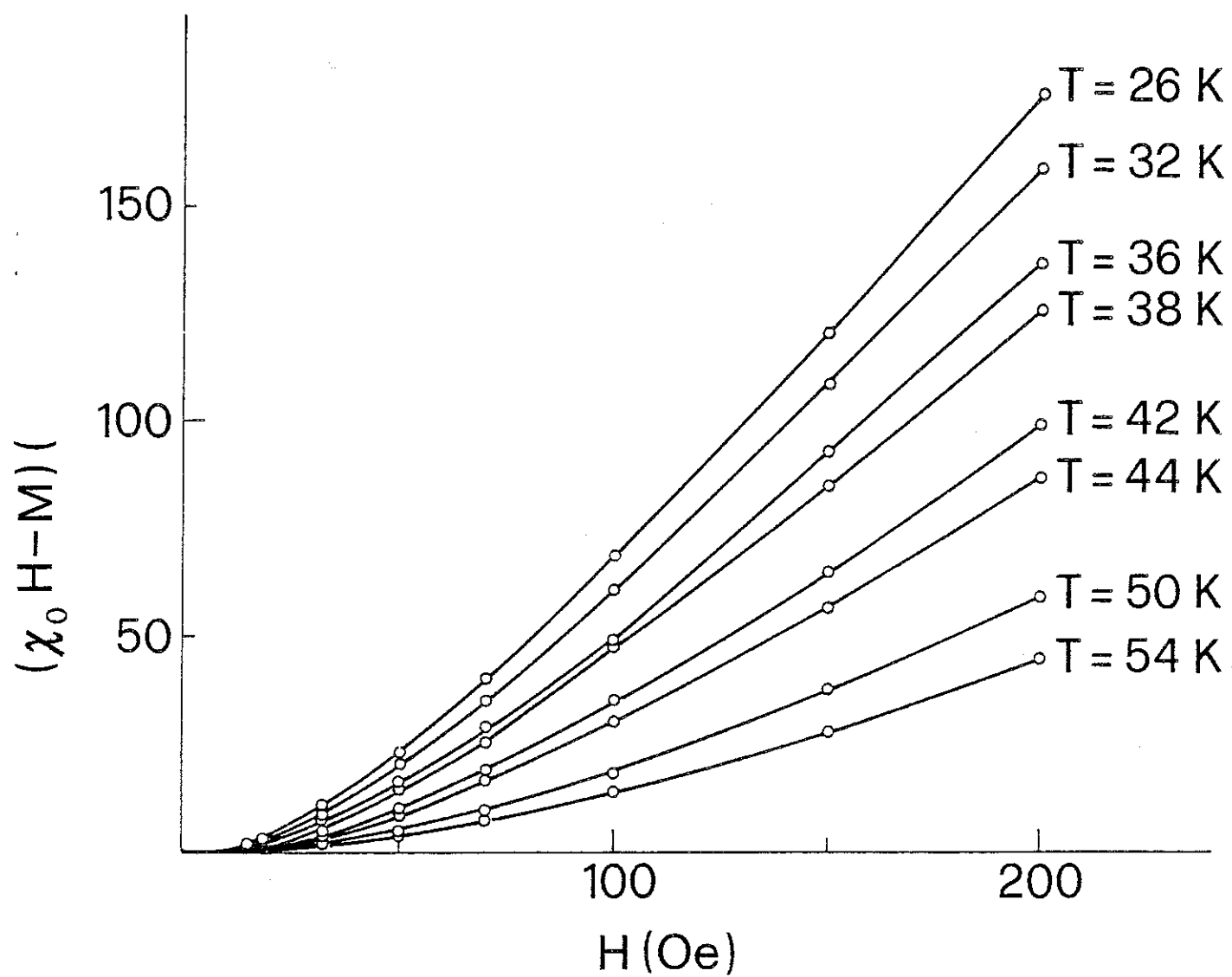


Fig. 4

Dependance en champ de l'aimantation non linéaire $|M - \chi_0 H|$ pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.

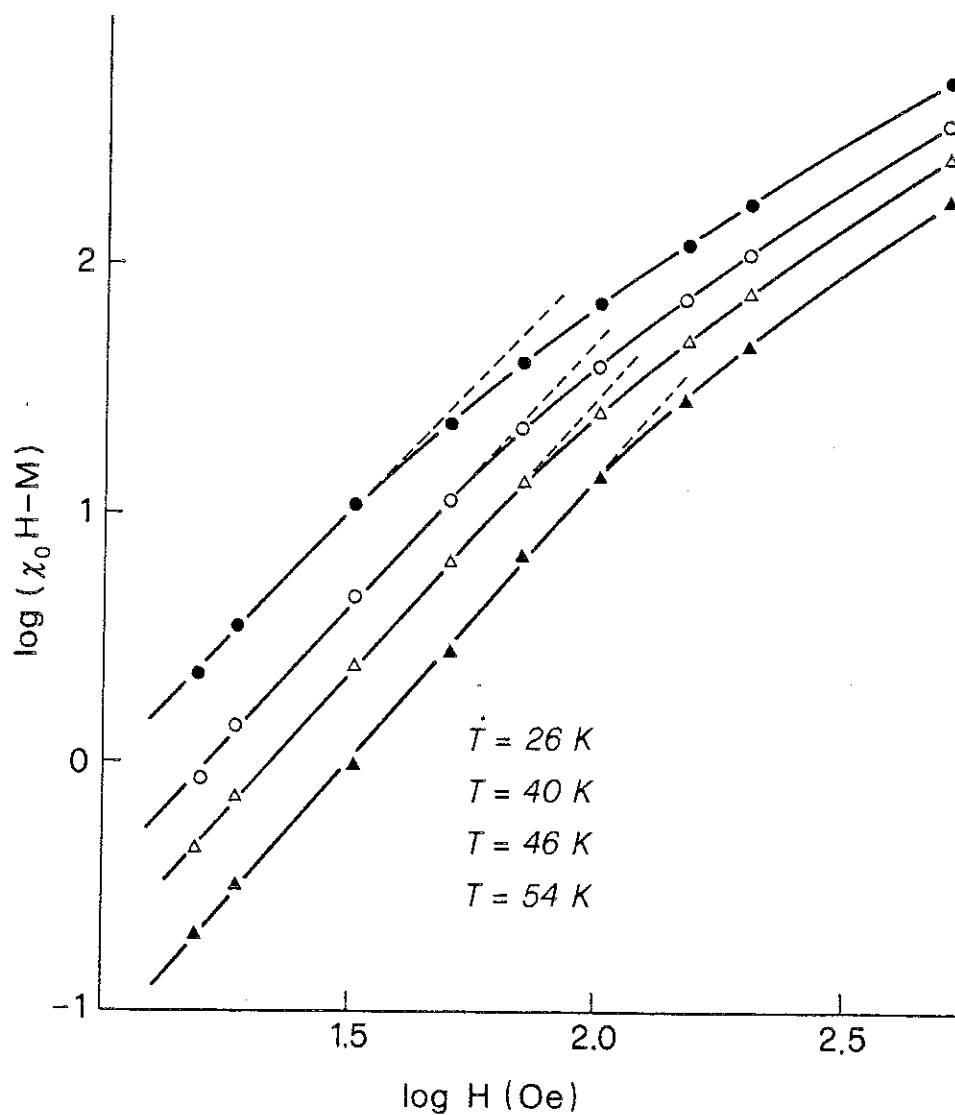


Fig. 5

Dependance en champ de l'aimantation non linéaire $|M - \chi H|$ pour différentes valeurs de la température dans un diagramme logarithmique.

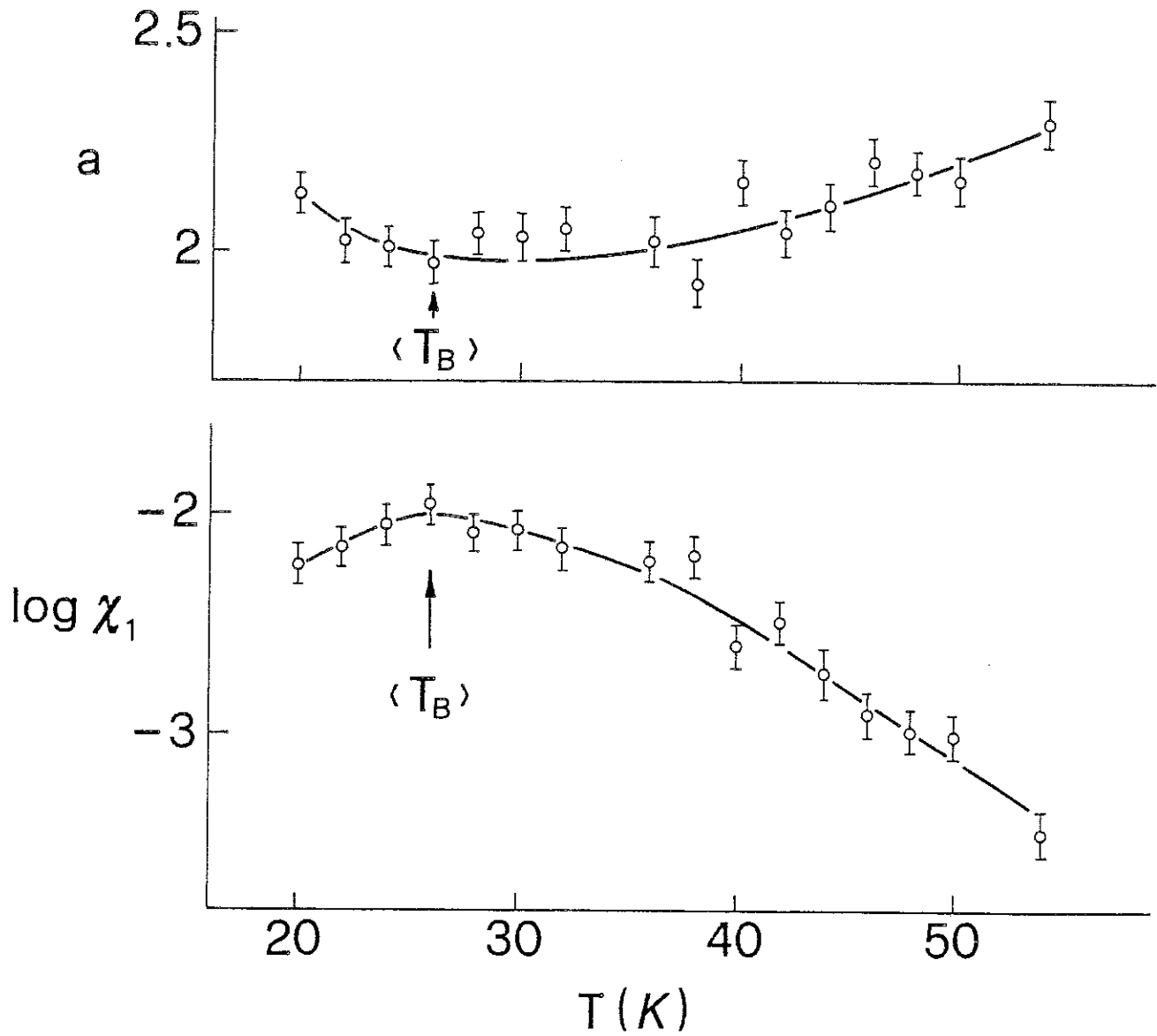


Fig. 6
Exposant "a" et coefficient χ_1 , dans la relation empirique
 $M = \chi_0 H - \chi_1 H^a$, en fonction de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.

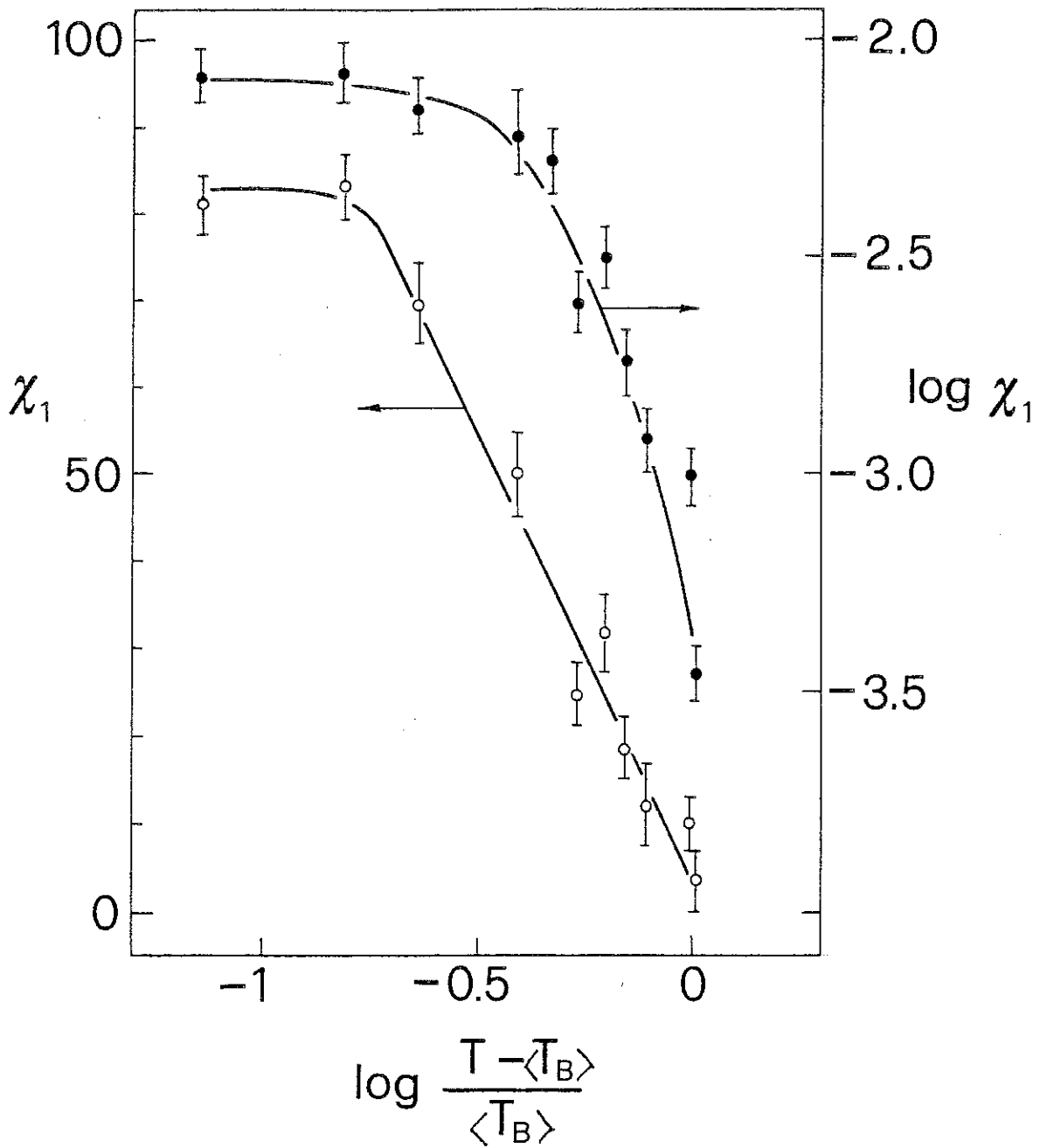


Fig. 7

Le coefficient χ_1 (et $\log \chi_1$), dans la relation empirique $M = \chi_0 H - \chi_1 H^a$, représenté en fonction de $\log [(T - \langle T_B \rangle) / \langle T_B \rangle]$.

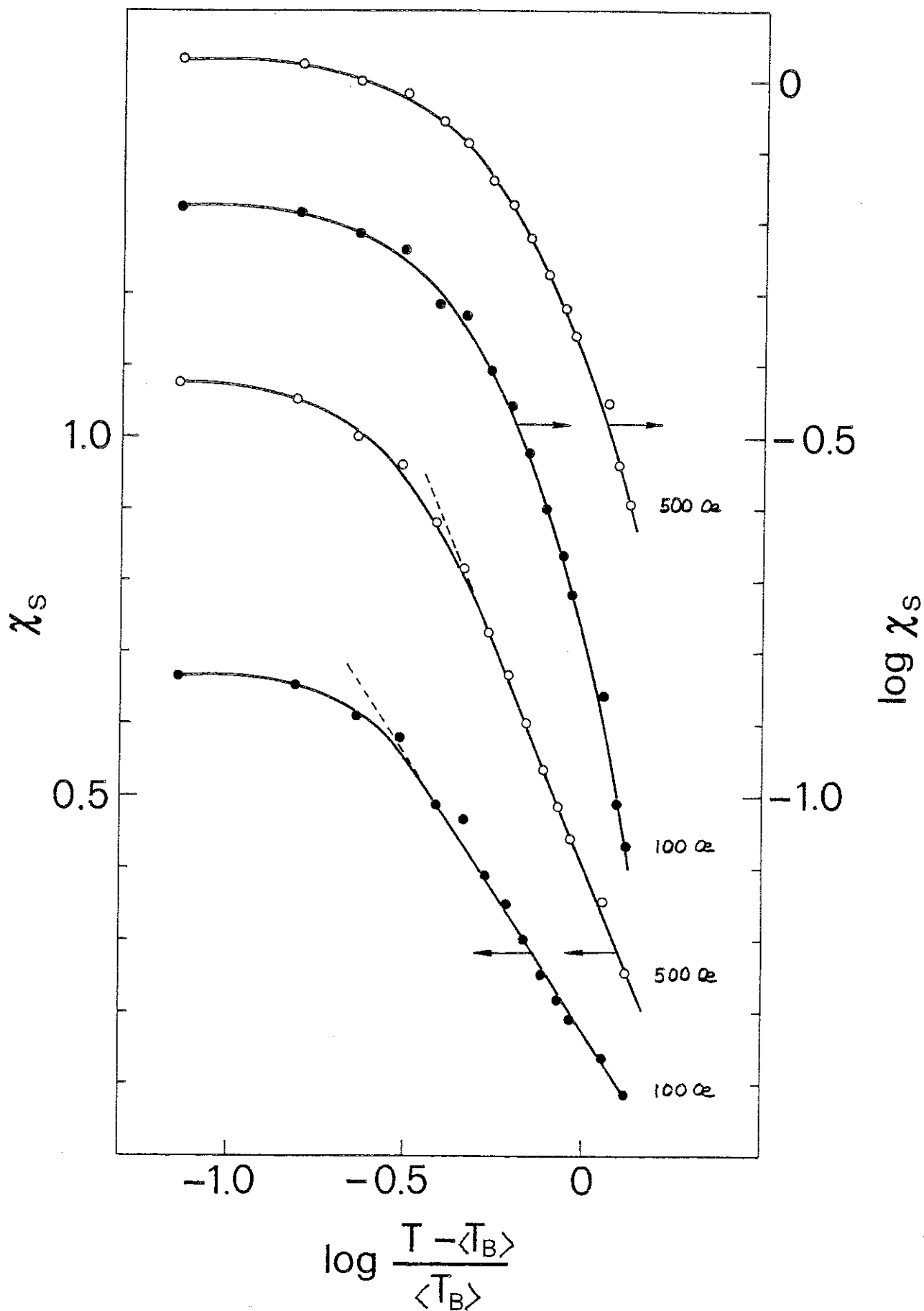


Fig. 8
La susceptibilité non linéaire χ_s (et $\log \chi_s$) = $\chi_o - M/H$ en fonction de $\log [(T - \langle T_B \rangle) / \langle T_B \rangle]$ pour $H = 100$ Oe (●) et $H = 500$ Oe (○).

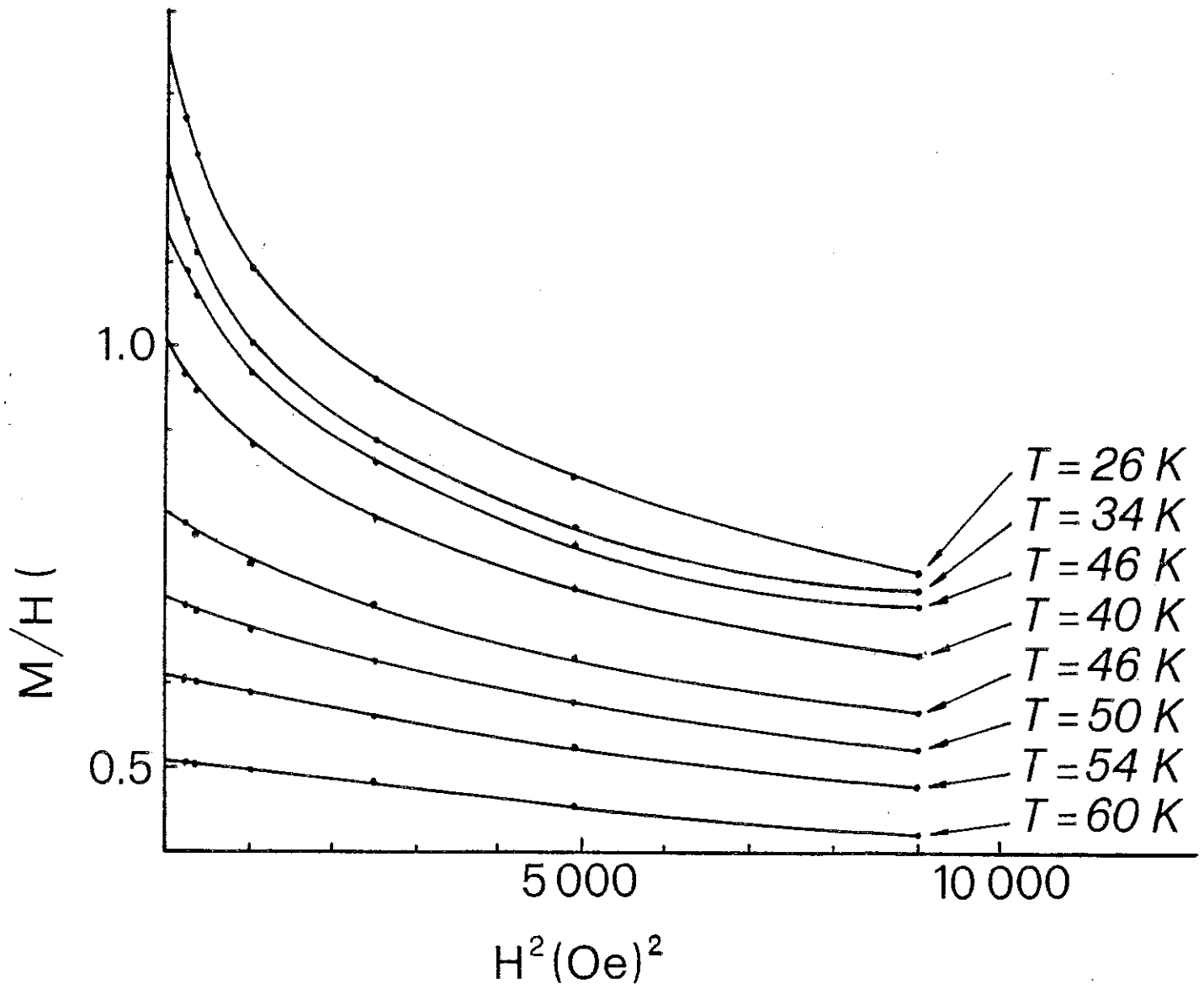


Fig. 9

M/H en fonction de H^2 pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.

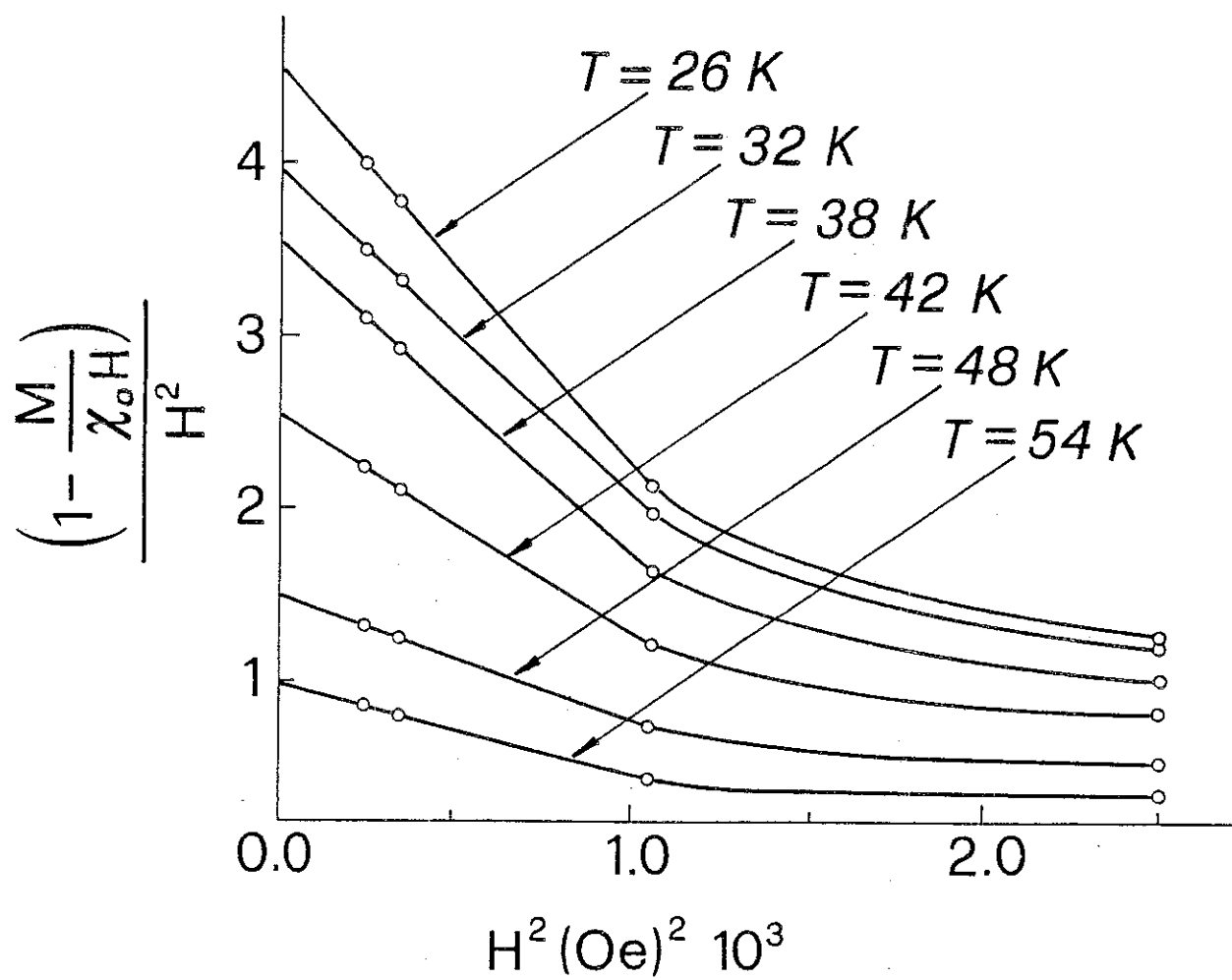


Fig. 10
 $(1 - M/\chi_0 H)/H^2$ en fonction de H^2 pour différentes valeurs de la température $T \geq \langle T_B \rangle$.

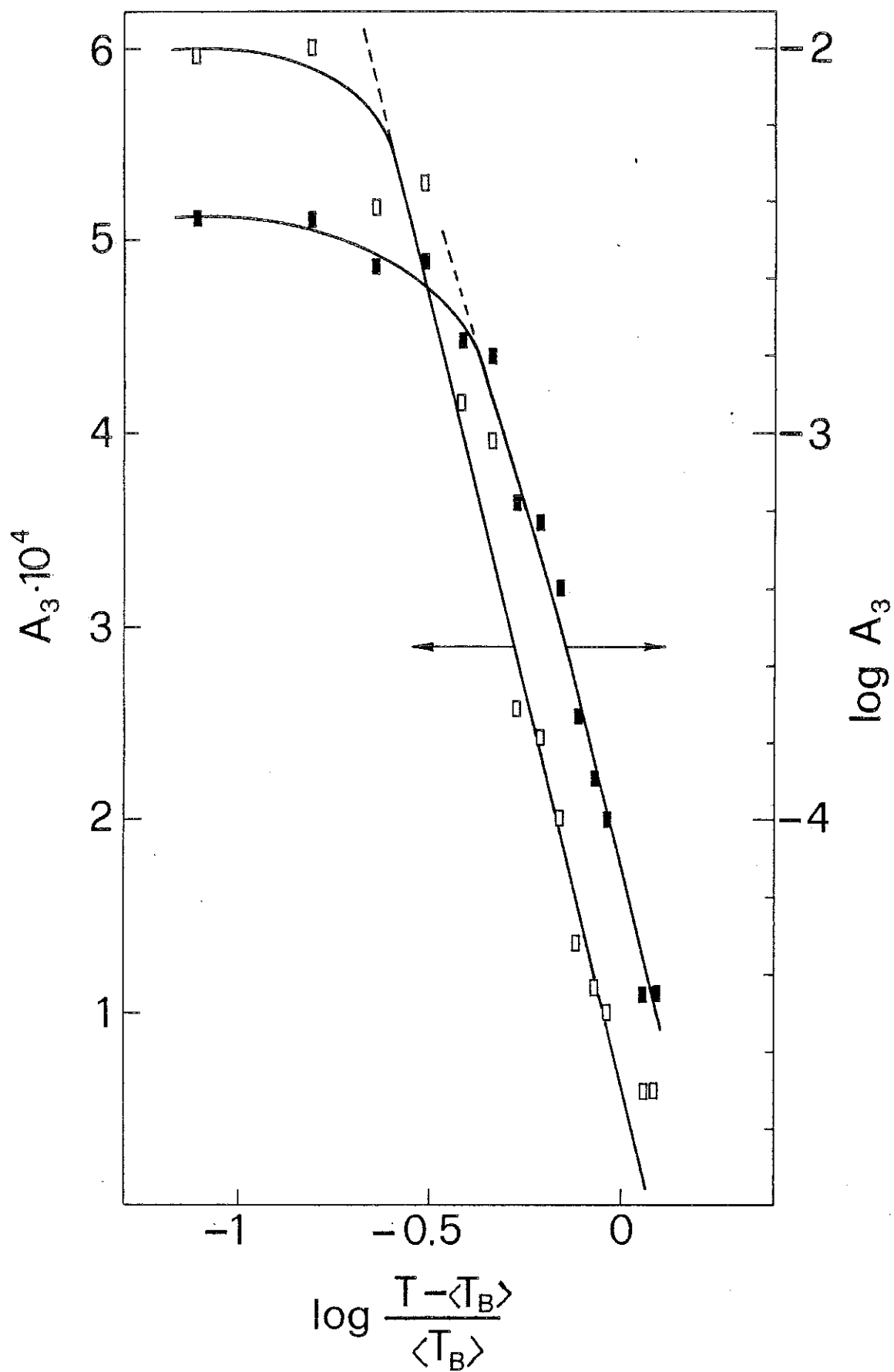


Fig. 11

A_3 (et $\log A_3$), dans le développement de l'aimantation : $M = \chi_0 H - A_3 H^3 + A_5 H^5 + \dots$, en fonction de $\log (T - \langle T_B \rangle / \langle T_B \rangle)$.

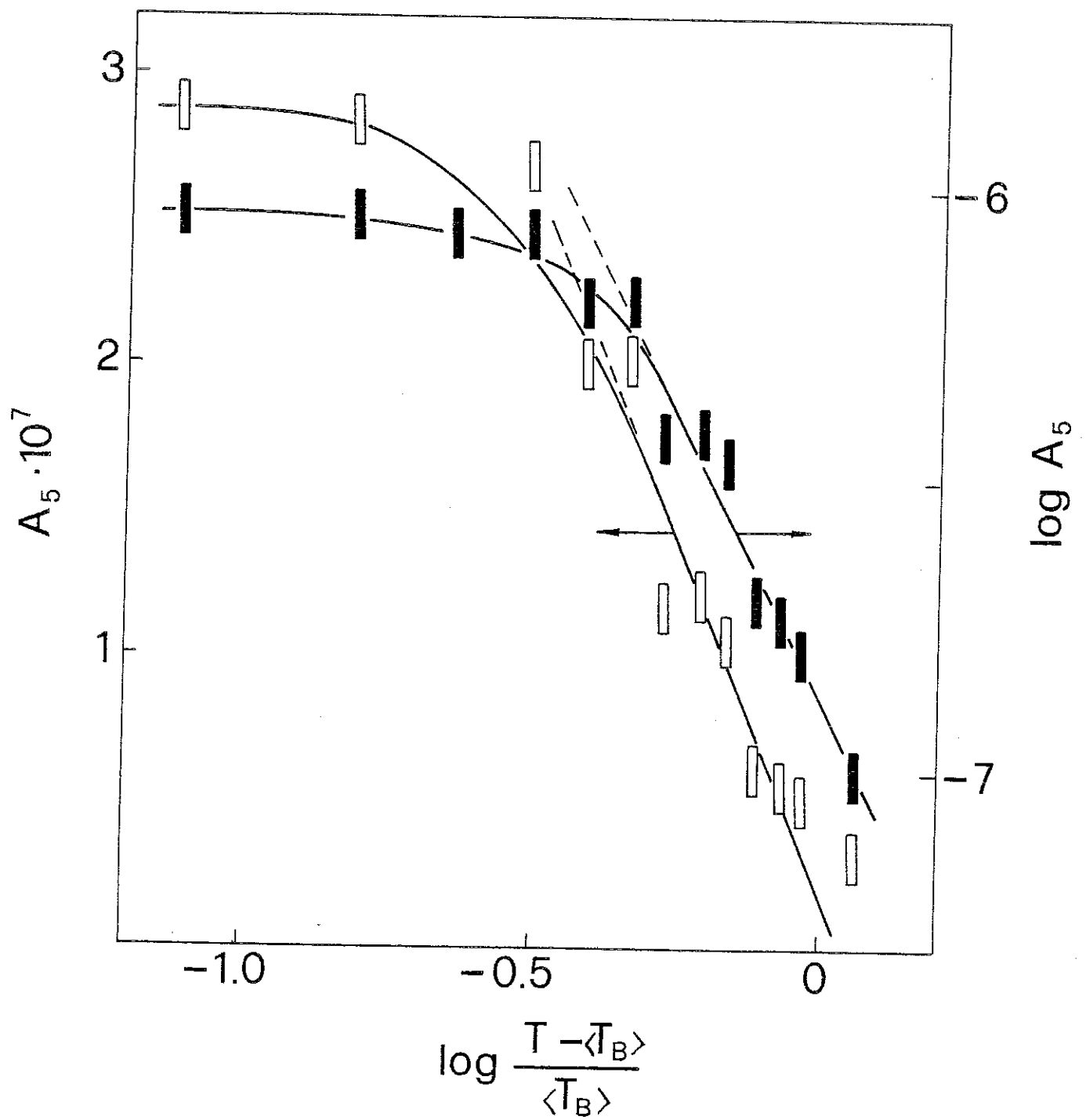


Fig. 12

A_5 (et $\log A_5$), dans le développement de l'aimantation :
 $M = \chi_0 H - A_3 H^3 + A_5 H^5 \dots$, en fonction de $\log (T - \langle T_B \rangle / \langle T_B \rangle)$.

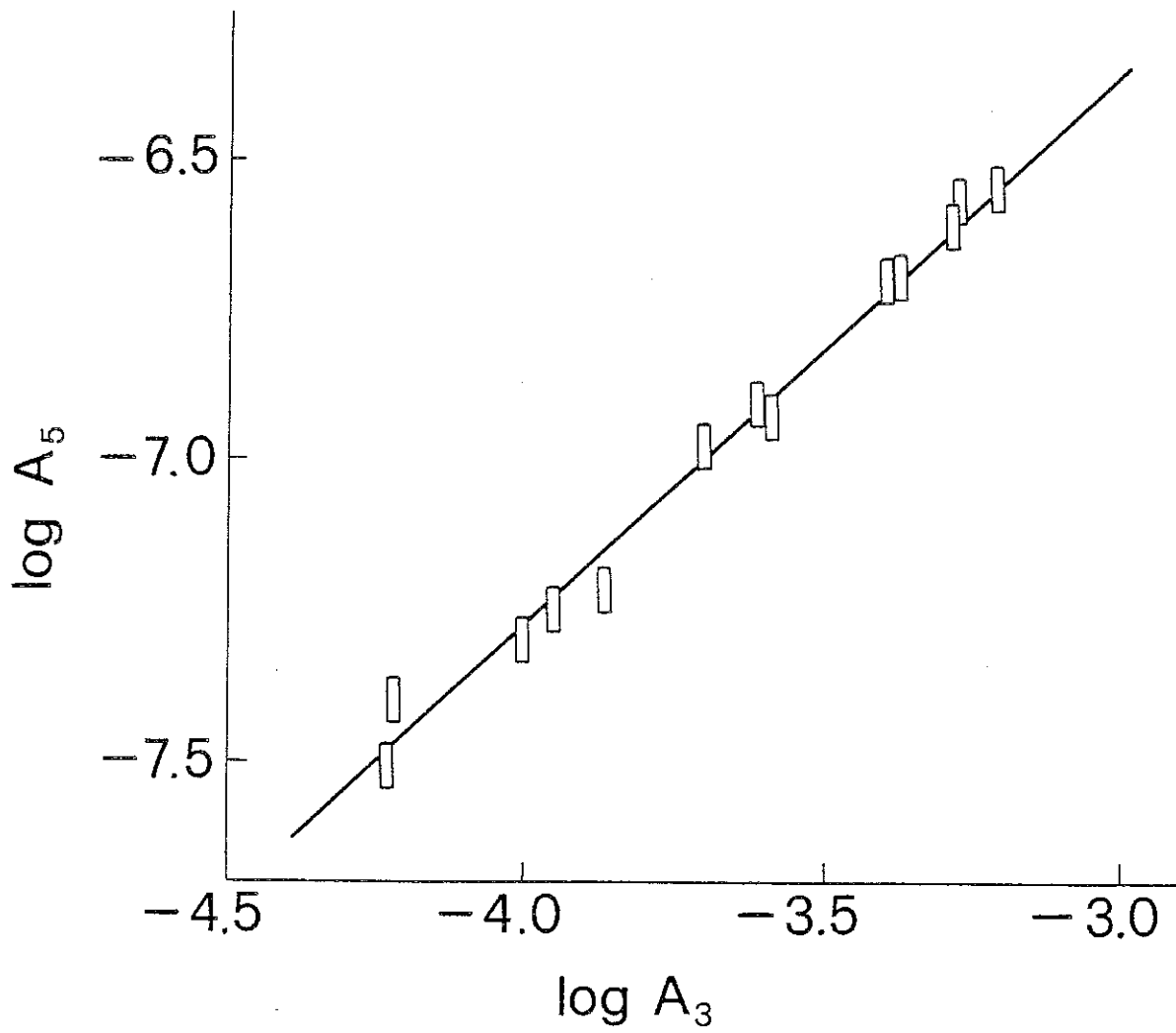


Fig. 13
Representation de $\log A_5$ en fonction de $\log A_3$ à la même température.

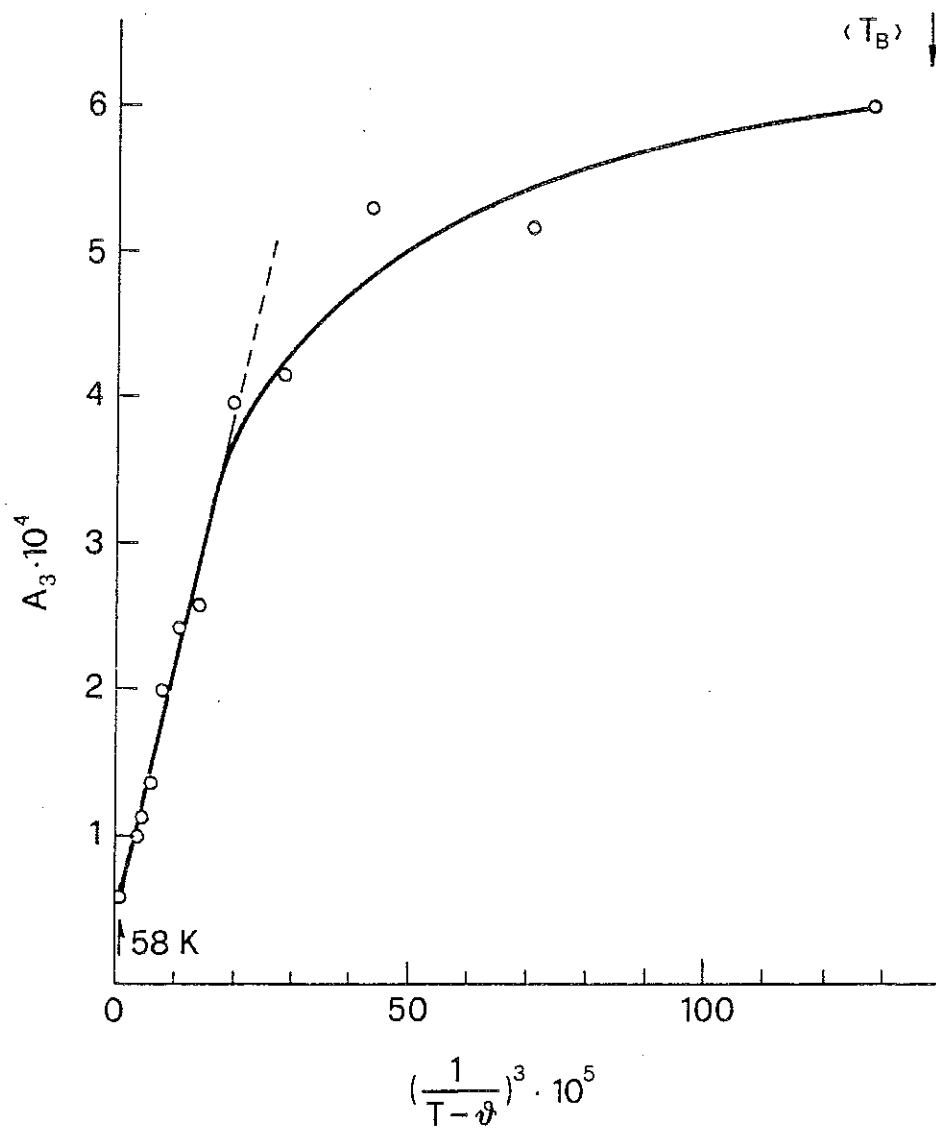


Fig. 14
 A_3 en fonction de $\left(\frac{1}{1-\theta}\right)^3$.

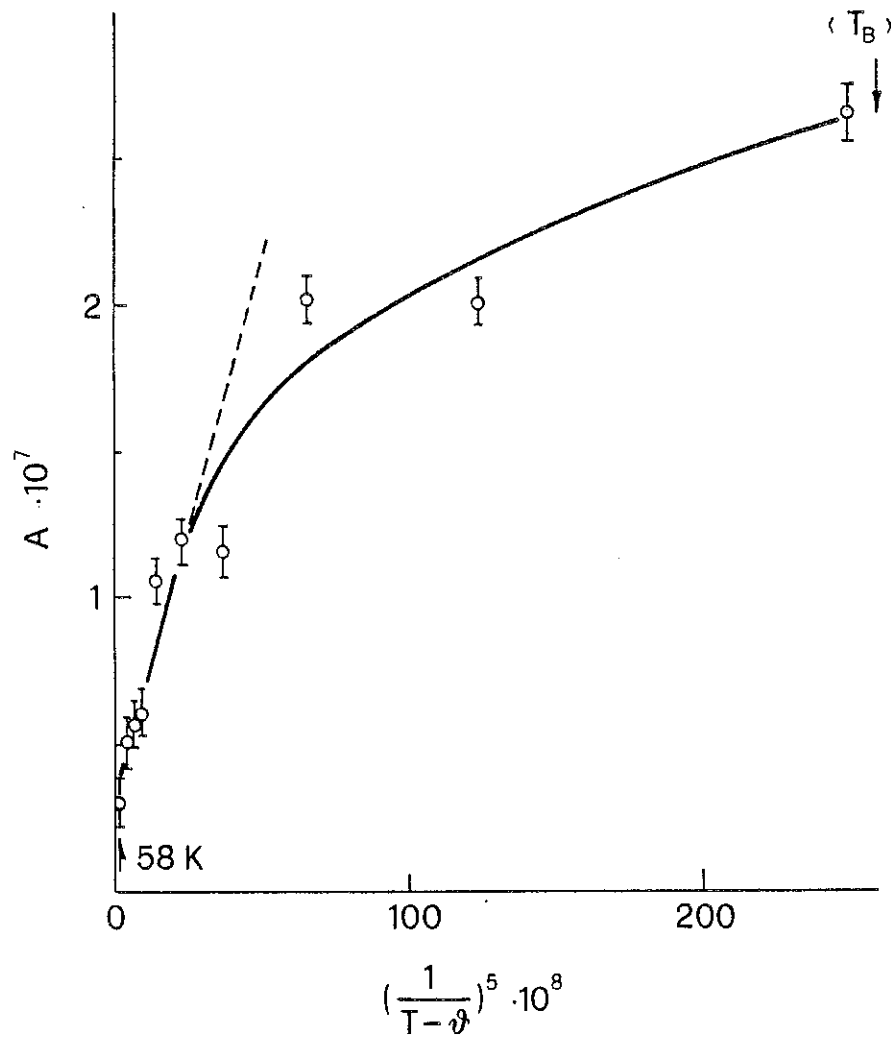


Fig. 15
 A_5 en fonction de $\left(\frac{1}{T-\theta}\right)^5$.

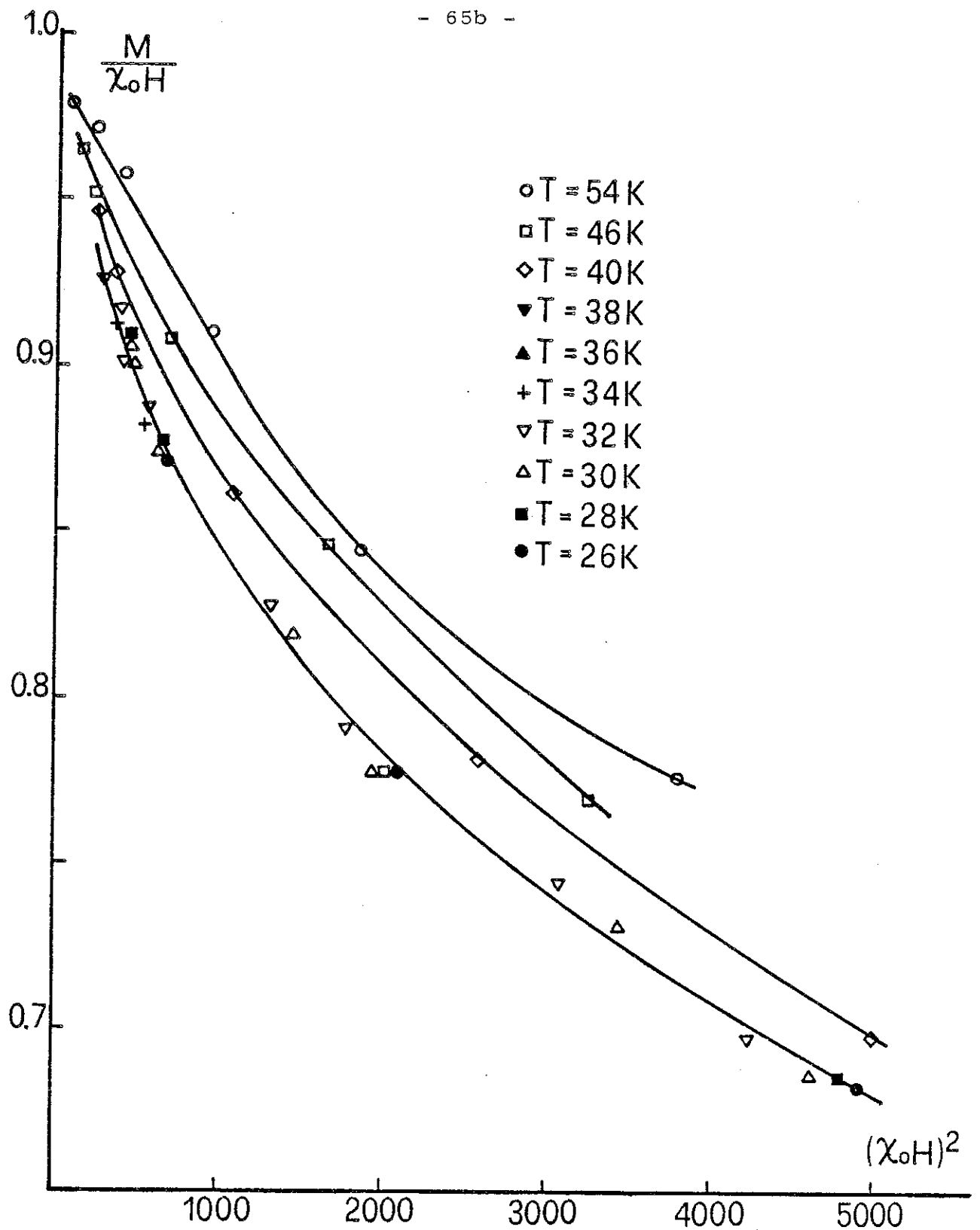


Fig. 16

$M/\chi_0 H$ en fonction de $(\chi_0 H)^2$ pour différentes températures $T \geq \langle T_B \rangle$.
 La pente initiale est b_3 dans le développement de l'aimantation :
 $M = \chi_0 H - b_3(\chi_0 H)^3 + b_5(\chi_0 H)^5 \dots$

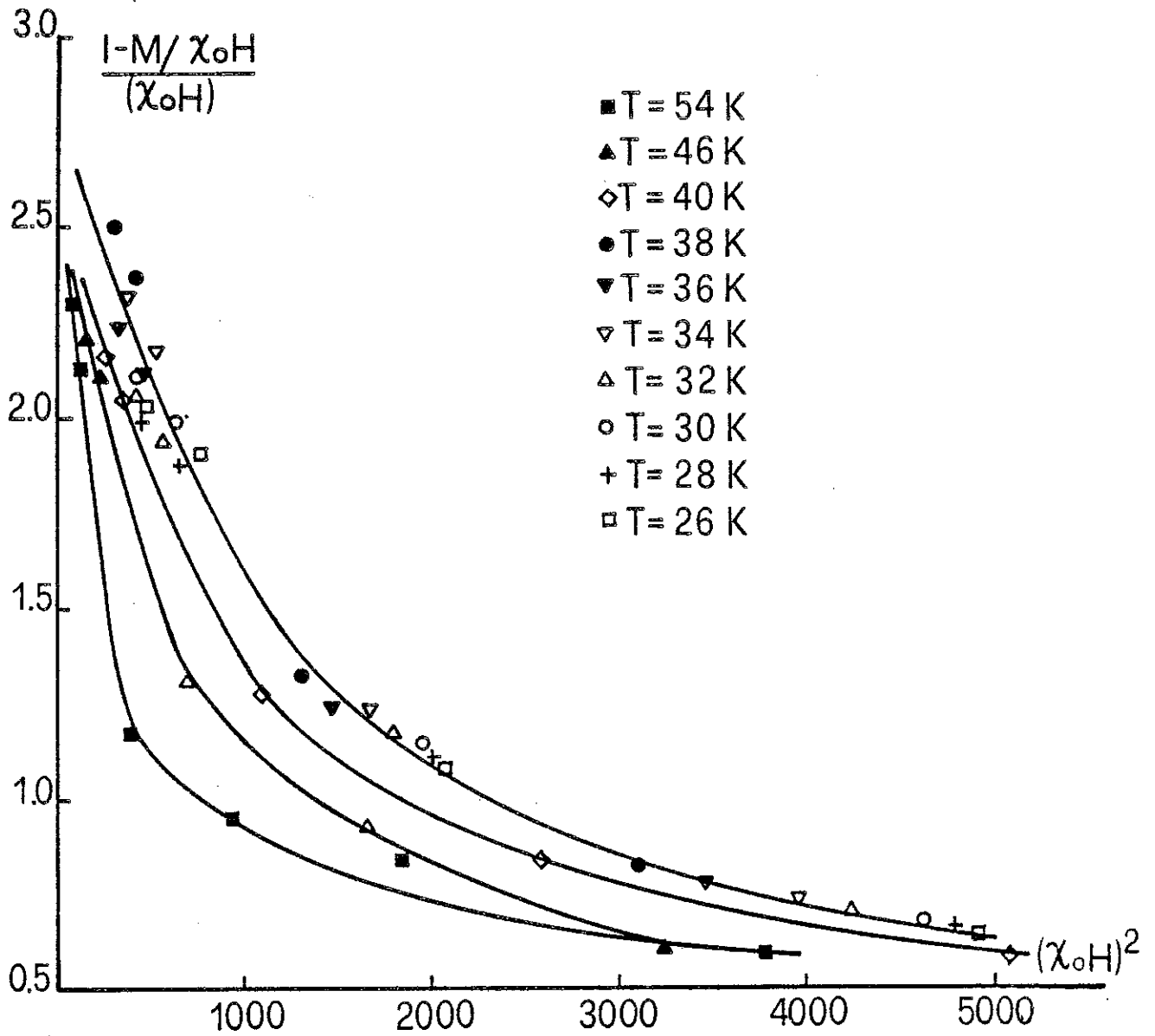


Fig. 17

$\left(\frac{1 - M/\chi_0 H}{(\chi_0 H)^2}\right)$ en fonction de $(\chi_0 H)^2$ pour différentes températures $T \geq \langle T_B \rangle$. L'intersection avec l'axe des ordonnées est b_3 et la pente est b_5 dans le développement de l'aimantation : $M = \chi_0 H - b_3(\chi_0 H)^3 + b_5(\chi_0 H)^5 \dots$

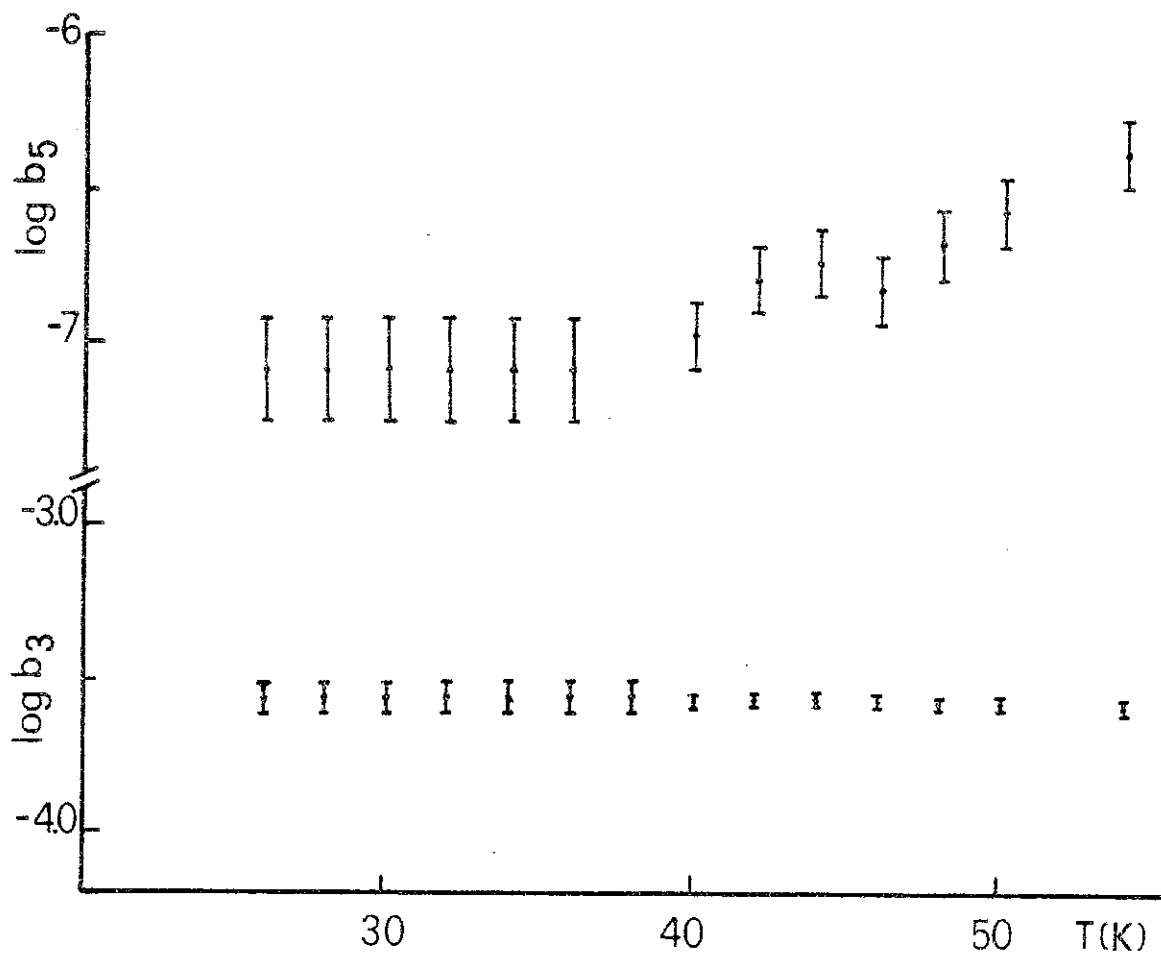
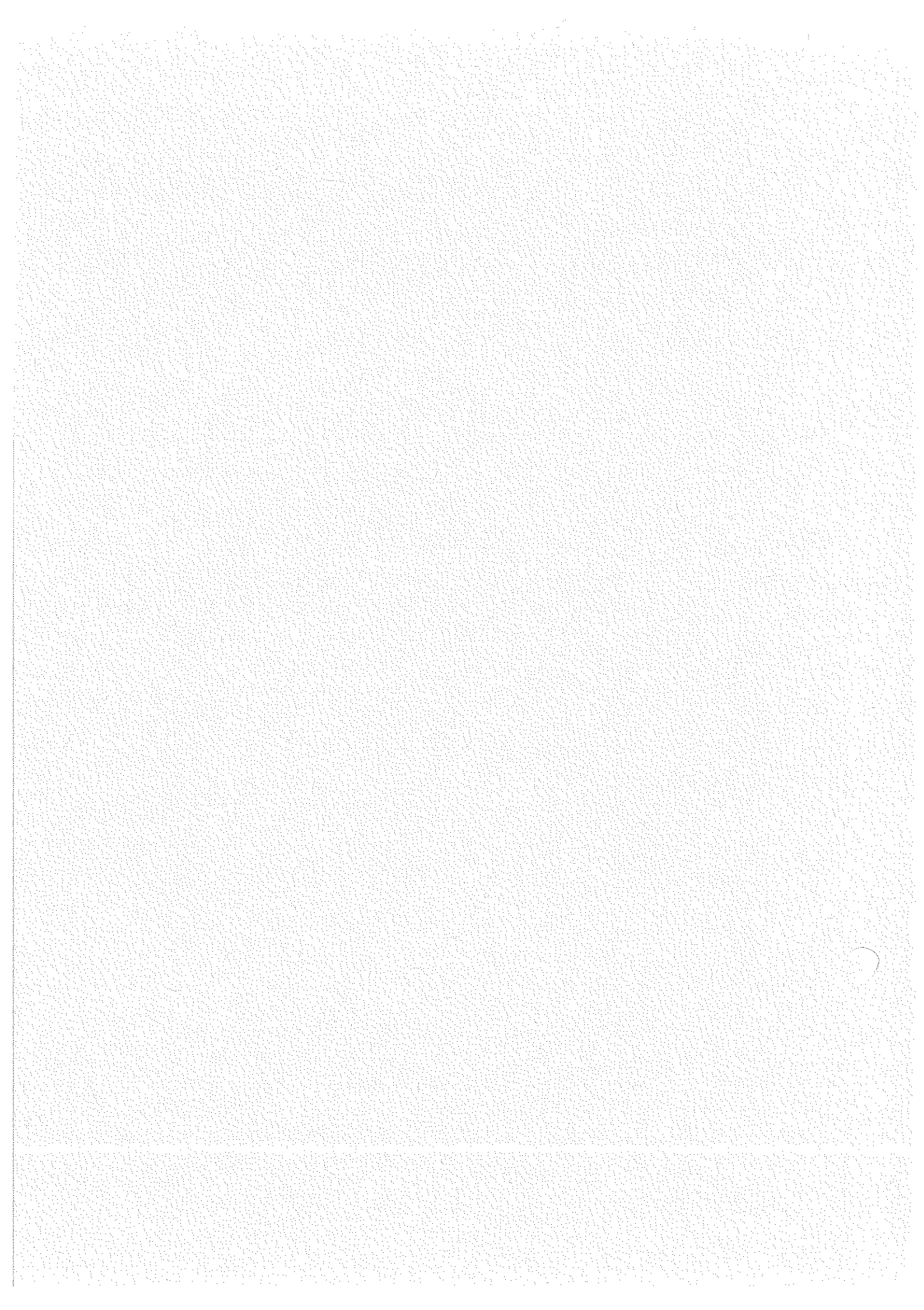


Fig. 18
Log b_3 et $\log b_5$ en fonction de la température.

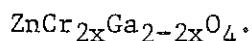
CONCLUSION



CONCLUSION

Notre travail se situe dans le cadre d'une approche de l'état verre de spin à travers l'étude détaillée de deux systèmes :

I) Système isolant antiferromagnétique à structure spinelle :



II) Système des petites particules de fer distribuées dans une matrice amorphe.

Ce travail nous a permis de clarifier le passage de l'état antiferromagnétique à l'état verre de spin dans le cas du spinelle et de souligner les différences entre blocage de petites particules et "transition" paramagnétisme-verre de spin.

I) $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$

Nous avons synthétisé les solutions solides de $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ dans un large intervalle de concentrations ($0.01 \leq x \leq 1.00$) et nous les avons caractérisées au moyen de diffraction aux rayons X, de spectroscopie XPS et Mössbauer. Les échantillons ont une structure spinelle et les ions magnétiques Cr^{3+} occupent seulement les sites octaédriques (B) où ils sont remplacés par les ions non magnétiques Ga^{3+} en fonction de la composition.

Dans le spinelle pur ZnCr_2O_4 , les interactions magnétiques sont fortement antiferromagnétiques ($\theta \cong -400$ K, les interactions dominantes étant entre premiers voisins), mais l'ordre antiferromagnétique n'apparaît qu'à plus basse température ($T_N = 13$ K), à cause des effets de frustration.

Nous avons étudié en détail le diagramme de phase magnétique du système $\text{ZnCr}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_4$ au moyen de mesures de susceptibilité, diffraction de neutrons et spectroscopie Mössbauer. Nous avons trouvé que l'introduction d'impuretés non magnétiques perturbe l'ordre antiferromagnétique, qui persiste cependant sur des régions étendues jusqu'à $x = 0.85$ et stabilise une phase verre de spin pour $0.40 \leq x \leq 0.85$. Enfin, pour $x < 0.40$ le système reste superparamagnétique jusqu'à 0.05 K. Ce comportement est en accord avec le diagramme de phase général proposé par Poole et Farach (Z. Phys. B 47 (1982) 55).

On a trouvé que l'état verre de spin résultant présente quelques différences par rapport aux verres de spin plus classiques (CuMn, AgMn) et des propriétés qui dépendent fortement de la concentration :

1°) Pour $x > 0.60$ on observe à basse température ($T < 1$ K) un comportement paramagnétique dû à la présence d'une fraction de spins libres.

2°) Alors que pour $0.40 \leq x \leq 0.60$ la phase verre de spin apparaît normale, pour $0.60 < x < 0.85$ on a pu mettre en évidence par spectroscopie Mössbauer l'existence de petits amas (dans lesquels un ordre antiferromagnétique résiduel subsiste) qui donnent à plus basse température un état verre de spin (ou verre d'amas).

Au-dessus de $x \approx 0.85$ les différentes techniques permettent de détecter un ordre antiferromagnétique étendu, qui apparaît à une température indépendante du temps de mesure. Cet ordre coexiste avec des entités paramagnétiques et superparamagnétiques. En diminuant la température on observe par spectroscopie Mössbauer d'abord un gel progressif de ces entités, puis, au-dessous de 1 K, un blocage plus net entre clusters et matrice antiferromagnétique, qui se traduit par un maximum de la susceptibilité différentielle $(\frac{dM}{dH})_H$ (mesuré dans un champ suffisant pour saturer les spins ou clusters libres résiduels). L'apparition de ce nouvel état verre d'amas, réentrant dans une phase

antiferromagnétique, serait le symétrique de l'état verre de spins réentrant observé dans beaucoup de systèmes ferromagnétiques.

La concentration $x \approx 0.85$ correspond à la concentration limite au-dessous de laquelle l'ordre antiferromagnétique à longue distance disparaît. On peut remarquer que le passage de "l'antiferromagnétisme étendu" au "verre de spin ou verre d'amas" s'effectue dans une région étroite de concentrations, comme cela a été observé dans $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{S}$ par exemple.

II) Fe-Al₂O₃

Certaines propriétés de verres de spins (la rémanence par exemple) sont similaires à celles de petites particules. De plus, lorsque la variation de T_g avec la fréquence est importante (comme dans $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_2$, aluminosilicates de terres rares) toutes les propriétés peuvent être attribuées à une large distribution de températures de blocage de clusters. Lorsque T_g est presque indépendant de la fréquence on peut estimer être en présence d'un "bon" verre de spins (cas de AgMn, CuMn, ...). Cependant, pour caractériser la transition paramagnétisme - verre de spins, il est important de démontrer qu'elle est différente d'un simple blocage d'amas. C'est pourquoi nous avons étudié un système de petites particules en interactions, comme $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$.

On a observé un maximum de la susceptibilité alternative à $\langle T_B \rangle \approx 26$ K, assez aigü, dont la largeur est comparable à celle du pic verre de spins (la température de Curie des particules de fer se situe donc bien au-dessus de $\langle T_B \rangle$). La dépendance en fréquence de $\langle T_B \rangle$ est beaucoup plus importante que dans CuMn ou AgMn et tend vers une loi d'Arrhénius aux faibles concentrations. Une courbure dans les représentations. Une courbure dans les représentations de $\log \frac{1}{v}$ vs $\frac{1}{\langle T_B \rangle}$ est observée à plus hautes concentrations en fer.

La variation de l'aimantation rémanente en fonction du temps et de la température est similaire à celle trouvée dans les verres de spins, mais elle subsiste à des températures beaucoup plus élevées que $\langle T_B \rangle$ à la différence de ce qui est observé dans CuMn, AgMn.

Pour compléter la comparaison des propriétés de particules en interactions et les propriétés verre de spins, nous avons étudié le comportement de la partie non linéaire de l'aimantation statique au voisinage de $\langle T_B \rangle$. Nous avons trouvé que le terme en H^3 dans le développement en série de l'aimantation en fonction de puissances impaires du champ ne diverge pas lorsque on s'approche de $\langle T_B \rangle$, à différence de la divergence en loi de puissance trouvée dans certains verres de spins. L'absence d'un comportement critique dans notre système de petites particules en interactions représente la différence la plus importante par rapport aux propriétés verre de spins, montrant que la portée des interactions n'est pas suffisante pour produire un gel coopératif à $\langle T_B \rangle$.

Dans les verres de spins, des lignes critiques H, T ont été trouvées, au-dessous desquelles apparaît l'irréversibilité. Pour démontrer si l'existence de ces lignes critiques est vraiment indicative d'une "transition" verre de spins. Il est important de vérifier si de telles lignes n'existent pas également dans un système de particules.

N₄ 3 - analogie du mélange avec 4 uns logiques
 négatives ? S₄ particulièrement prolantes ?
 plus ou non ?
 Phénomènes ?
 sont les mélanges ?
 Ferronogolites
 autres

- système phénotype non linéaire
 Ph des champs démographiques
 courent à la même
- se l'empêcher d'être forte

page 2

correction de la cause
 des X₁ et de X₀

difficulté à savoir à quel X₀ / X₁

b₃ et b₅ indks de T

- promoussure + suppression
- Ph du
- unités de X₀