

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ТИПА "СПИНОВОЕ СТЕКЛО"

В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ТИОШПИНЕЛИДЕ $Ga_{0,67}Cr_2S_4$

К.П.Белов, Л.И.Королева, Н.А.Цветкова,
Ю.Ф.Попов, И.В.Гордеев, Я.А.Кеслер, В.В.Титов, А.Г.Кочаров

Получено и исследовано соединение $Ga_{0,67}Cr_2S_4$ со шпинелеподобной структурой. У этого полупроводникового соединения при $T_f = 4,5$ К обнаружен максимум на кривых восприимчивости от температуры в слабых магнитных полях, тогда как нейтронограммы при 4,2 К показывают отсутствие дальнего магнитного порядка и наличие ближнего. Делается предположение, что в данном соединении ниже 4,5 К устанавливается магнитное упорядочение типа "спиновое стекло".

Хорошо известно, что в магнитном полупроводнике $CdCr_2X_4$ ($X = S, Se$) при его легировании Ga или In возникают аномалии электрических, фотоэлектрических и термоэлектрических свойств в районе точки Кюри [1 - 4]. Поэтому задача - получить и исследовать соединение MCr_2X_4 , где $M = Ga$ или In , несомненно представляет интерес, так как позволяет более отчетливо понять процессы, происходящие в $CdCr_2X_4$ при его легировании Ga или In.

В данной работе было получено поликристаллическое соединение $Ga_{0,67}Cr_2S_4$; оказалось, что при других количествах Ga материал получается неоднородным. Обнаружено, что это соединение обладает полупроводниковой проводимостью, а его магнитные свойства характерны для упорядочения типа "спиновое стекло" с температурой замораживания $T_f = 4,5$ К.

Поскольку отношение катион-анион в $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ ниже, чем 3/4, этот материал должен содержать структурные вакансии (\square). Рентгенографические исследования показали, что \square и ионы Ga, занимающие тетраэдрические узлы шпинельной решетки, кристаллографически упорядочены, именно, позиции 4a заполнены ионами Ga на 95%, тогда как позиции 4c - только на 37%. Таким образом, степень упорядочения в тетраэдрических узлах по типу 1 : 1 достигает 95%, и пространственная группа указанного соединения $F43m$, а не шпинельная - $Fd3m$. Поэтому $Ga_{0,67}Cr_2S_4$ мы называем шпинелидом. Наличие упорядочения в тетраэдрических узлах было подтверждено также нейтронографическими измерениями. Из рентгенограмм было определено значительное смещение (в долях периода решетки) атомов хрома из идеальных позиций $\delta = u - u_{ид} = 0,633 - 0,625 = 0,008$ (0,0079 нм) в направлении [111]. На нейтронограммах, снятых при 4,2 и 78 К, отсутствовали вклады в ядерные отражения, а также дополнительные когерентные магнитные максимумы. Характер фона при 4,2 К позволяет предположить в образце лишь очень слабое магнитное упорядочение ближнего порядка.

Температурная зависимость электросопротивления ρ имеет полупроводниковый характер, причем при 4,2 К $\rho \approx 10^{12}$ Ом · см, т.е. ма-

териал почти скомпенсирован. Из знака термоэдс был определен дырочный тип проводимости.

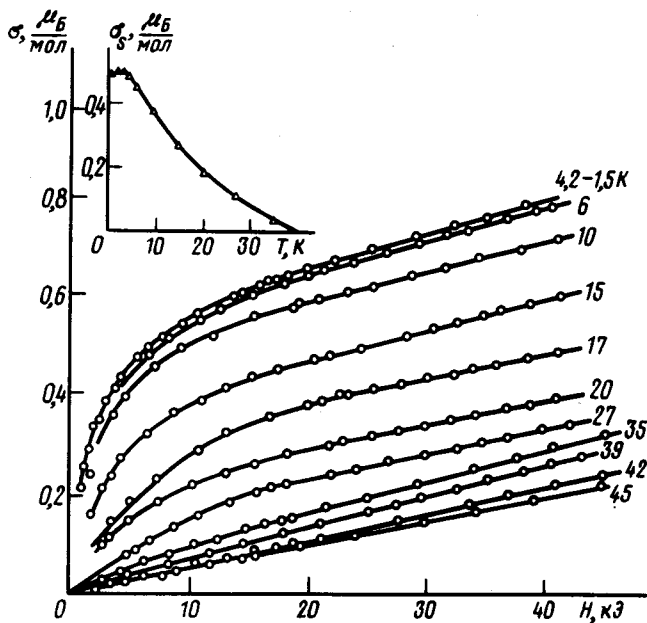


Рис. 1. Изотермы намагниченности $\text{Ga}_{0,67}\text{Cr}_2\text{S}_4$. На вставке — температурная зависимость намагниченности σ_s

На рис. 1 приводятся изотермы намагниченности σ данного материала и на вставке к нему — температурная зависимость намагниченности σ_s , определенной экстраполяцией линейной части кривых $\sigma(H)$ к нулевому полю. Как видно из рисунка, в области температур 1,5 — 35 К кривые $\sigma(H)$ имеют нелинейный характер, причем насыщение не достигается в полях 40 кЭ. Обращает на себя внимание небольшая величина $\sigma_s \sim 0,5 \mu_B/\text{мол}$ при 4,2 — 1,5 К. В интервале температур 77 — 500 К обратная восприимчивость следует закону Кюри — Вейсса с асимптотической температурой Кюри $\Theta = 10$ К и постоянной Кюри $C_M = 1,025 \text{ CGS M/моль}$. Рассчитанный из C_M эффективный момент на ион Cr^{3+} равен $2,86 \mu_B$, что значительно меньше величины теоретического эффективного момента, равной $3,87 \mu_B$.

Как видно из вставки к рис. 1, из температурной зависимости $\sigma_s(T)$ трудно определить температуру магнитного упорядочения даже приближенно, так как ее вид существенно отличается от функции Бриллюэна. С целью определения этой температуры были предприняты измерения магнитной восприимчивости χ индукционным методом в слабых полях; ее температурная зависимость представлена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, функция $\chi(T)$ имеет максимум при $T_f = 4,5$ К, который очень чувствителен к величине магнитного поля: его наибольшая величина наблюдается в поле 500 Э, и он полностью исчезает при $H \geq 2$ кЭ.

Таким образом, можно сделать предположение, что в полупроводниковом соединении $\text{Ga}_{0,67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ниже $T_f = 4,5$ К имеет место магнитное упорядочение типа "спиновое стекло", так как в T_f наблюдается максимум восприимчивости в слабых магнитных полях, и ниже T_f , как пока-

зывают нейтронографические данные, отсутствует дальний магнитный порядок. Это предположение подтверждает также влияние охлаждения в магнитном поле на кривую $\sigma(H)$ в слабых магнитных полях. Так, на рис. 3 приводятся кривые $\sigma(H)$ в полях до 2 кЭ при 1,5 К, полученные при разных условиях охлаждения: 1 – образец охлажден без поля; 2 – образец охлажден ниже T_f от $T > T_f$ в поле 2 кЭ. Видно, что кривая 2 идет выше кривой 1. Такой гистерезис типичен для спиновых стекол. Отсутствие дальнего магнитного порядка ниже T_f подтверждает также квадратичная зависимость от H магнитострикции этого материала, полученная в импульсных полях до 210 кЭ при $T = 4,2$ К. Обычно такая зависимость характерна для парамагнетика.

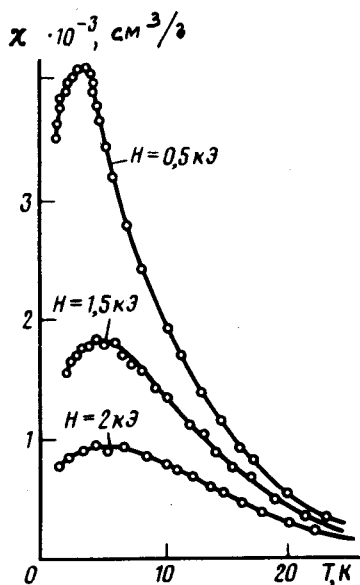


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в слабых магнитных полях шпинелида $\text{Ga}_{0,67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

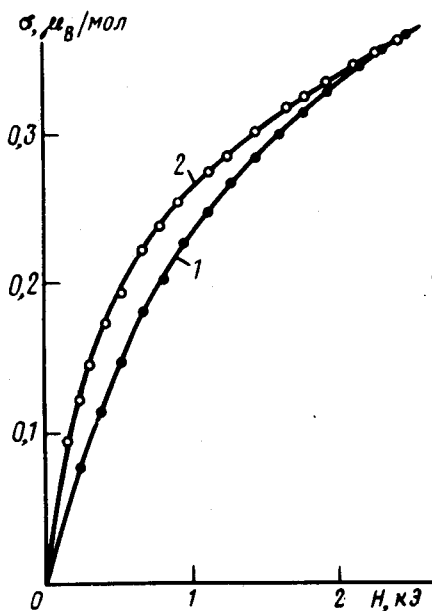


Рис. 3. Кривые намагниченности в зависимости от поля при 1,5 К. Кривая 1 – образец охлажден без поля; кривая 2 – образец охлажден в поле 2 кЭ от $T > T_f$. Образец $\text{Ga}_{0,67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Величина магнитострикции оказалась довольно большой $\sim 6 \cdot 10^{-5}$ при $4,2$ К и $H = 210$ кЭ, что может быть связано с указанным выше смещением ионов Cr^{3+} , вызывающим упругие напряжения в решетке. Вследствие этого магнитоупругая анизотропия в этом материале может быть довольно большой, являясь причиной ненасыщаемости на кривых намагниченности от поля.

Упорядочение типа "спиновое стекло" обычно имеет место в металлических сплавах с низкой концентрацией магнитной примеси, в которых далеко действующее взаимодействие типа РККИ обуславливает кооперативное замораживание спинов. Однако механизм упорядочения в $\text{Ga}_{0,67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ имеет иную природу, поскольку проводимость здесь полупроводниковая.

Предположим, что причиной существования σ_s ниже T_f являются магнитные кластеры, образующиеся около дефектов решетки. Наиболее вероятной причиной образования этих кластеров является локализация электронов в окрестности дефектов, в которой из-за выигрыша в энергии s - d -обмена они поддерживают магнитный порядок среди моментов ионов Cr^{3+} . Подобные состояния носителей тока получили названия ферронных [5].

В заключение выражаем благодарность Э.Л.Нагаеву за обсуждение результатов.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
22 ноября 1979 г.

Литература

- [1] H.W.Lehmann, M.Robbins. J. Appl. Phys., **37**, 1389, 1966.
- [2] H.W.Lehmann. Phys. Rev., **163**, 488, 1967.
- [3] A.Amith, G.L.Gunsalus. J. Appl. Phys., **40**, 1020, 1969.
- [4] К.П.Белов, Л.И.Королева, С.Д.Баторова, М.А.Шалимова, В.Т.Калинников, Т.Г.Аминов, Г.Г.Шабунина, Н.П.Шапшева. Письма в ЖЭТФ, **20**, 191, 1974.
- [5] Э.Л.Нагаев. Физика магнитных полупроводников, М., изд. Наука, 1979.