Письма в ЖЭТФ, том 61, вып.3, стр.209 - 213 © 1995г. 10 февраля

НОВОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ СПИНОВОЕ СТЕКЛО $Fe_{0,67}Cr_{1,33}Sn_{0,67}S_4$ С МАГНИТОАКТИВНЫМИ ИОНАМИ В *A*- И *B*-ПОДРЕШЕТКАХ

К.П.Белов, Л.И.Королева, Т.В.Вировец, Л.Н.Лукина, А.Г.Одинцов, Д.А.Сайфуллаева, Я.А.Кеслер, Д.С.Филимонов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 декабря 1994 г.

Новое полупроводниковое соединение $Fe_{0,67}Cr_{1,33}Sb_{0,67}S_4$ со структурной шпинели имеет магнитные свойства, характерные для спиновых стекол: максимум начальной восприимчивости при температуре $T = T_f$, который подавляется постоянным магнитным полем H и зависимость низкотемпературной намагниченности от термомагнитной истории образца. Зависимость $T_f(H,T)$ подчиняется соотношению Алмейды – Таулесса и зависимость T_f от частоты переменного магнитного поля – степенному закону, что свидетельствует о существовании фазового перехода спиновое стекло – парамагнетик. Это первое спиновое стекло среди халькошпинелей с магнитоактивными ионами в *A*- и *B*-подрешетках.

До настоящего времени состояние спинового стекла (СС) наблюдалось в халькошпинелях с магнитоактивными ионами в одной из подрешеток: либо в октаэдрической (*B*), либо в тетраэдрической (*A*). Так, например, описано состояние СС в $Ga_{2/3}Cr_2S_4$ [1], $Cu_{0,5}Me_{0,5}Cr_2Se_4$ (Me = In, Ga) [2], $Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr_2S_4$ [3], $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ [4], $ZnCr_{2x}Al_{2-2x}S_4$ [5] и $Zn_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ [6]. Казалось интересным выяснить, возможно ли существование состояния СС в халькошпинелях, когда магнитоактивные ионы находятся одновременно в *A*- и *B*-подрешетках. Так как в шпинелях межподрешеточный косвенный антиферромагнитный обмен значительно сильнее обмена внутри подрешеток, возможность существования состояния СС в таких халькошпинелях далеко не очевидна. Например, в шпинели $FeCr_2S_4$ по данным работы [7] величины обменных интегралов следующие: $J_{Cr-Cr} = \pm 1$ K и $J_{Cr-Fe} = -10$ K.

В данной работе исследованы магнитные и электрические свойства впервые синтезированной шпинели $Fe^{2+}_{o,67}[Cr^{3+}_{1,33}Sn^{4+}_{0,67}]S^{2-}_4$. Как видно из химической формулы, в этом соединении *B*-подрешетка разбавлена диамагнитными ионами Sn^{4+}, а в *A*-подрешетке имеется дефицит Fe^{2+}. Это соединение оказалось полупроводником с *p*-типом проводимости: так при температуре $T = 4,2$ K величина удельного электросопротивления $\rho = 4,5 \cdot 10^7$ Ом·см, а при $T = 293$ K $\rho = 1,1 \cdot 10^2$ Ом·см.

Кривые зависимости намагниченности σ от поля H не испытывают насыщения в полях, где производились измерения: до 35 кЭ при $T = 4,2$ K и до 10 кЭ при $T \geq 77$ K. В то же время это соединение обладает магнитными свойствами, характерными для спиновых стекол. Так, на температурной зависимости начальной восприимчивости χ, измеренной в переменном магнитном поле (интервал частот измерения $0,3 \leq \omega \leq 2$ кГц) наблюдается максимум при $T = T_f$, который довольно быстро подавляется небольшим постоянным магнитным полем, приложенным параллельно переменному (рис.1). Намагниченность в постоянном поле $H = 46$ Э при $T \leq T_f$ зависит от условий охлаждения: так, кривая $\sigma(T)$ образца, полученная при охлаждении образца в указанном

поле от $T > T_f$ до $T = 4,2$ K, расположена значительно выше, чем кривая $\sigma(T)$ образца, охлажденного до 4,2 K в отсутствие поля (последняя кривая получена при нагревании образца, при этом поле включалось только на время измерения).

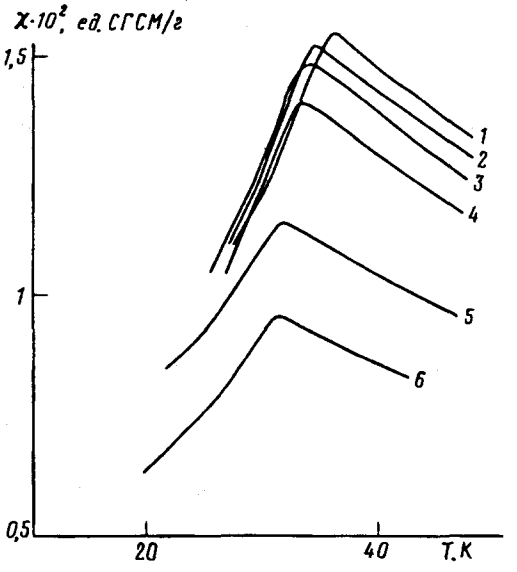

Рис.1

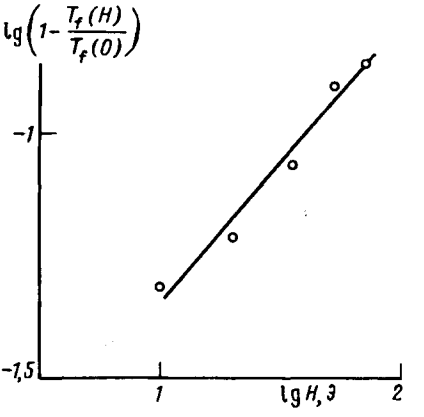

Рис.2

Рис.1. Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости χ в переменном магнитном поле с частотой 500 Гц ($H_\sim = 0,3$ Э) и действие постоянного магнитного поля H на эту зависимость

Рис.2. Зависимость $\{1 - [T_f(H)/T_f(0)]\}$ от H в двойном логарифмическом масштабе

Как известно, одна из основных проблем состояния СС – это вопрос о существовании фазового перехода СС – парамагнетик (ПМ) в реальных материалах, отнесенных к СС. В теории среднего поля СС было показано, что на плоскости (H, T) существует линия, ниже которой параметр порядка Эдвардса–Андерсона нестабилен [8]. Это так называемая линия Алмейды–Таулесса в модели Изинга:

$$1 - \{T_f(H)/T_f(0)\} \sim H^{2/3}. \qquad (1)$$

Оказалось, что в ряде реальных СС зависимость $T_f(H)$ подчиняется соотношению (1). Эти эксперименты рассматривались как доказательства справедливости теории среднего поля для этих СС и существования соответствующего ей фазового перехода в T_f [8]. В данной работе исследовано влияние постоянного магнитного поля на температурную зависимость χ (рис.1). Из рисунка видно, что при возрастании величины постоянного поля χ_{max} уменьшается, а сам максимум смещается в сторону более низких температур. Таким образом, температура замораживания T_f, определенная как температура максимума на кривой $\chi(T)$, под действием магнитного поля смещается в сторону более низких температур. На рис.2 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость $\{1 - [T(H)/T(0)]\}$ от поля H для рассматриваемого в данной ра-

боте состава. Видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямую линию, при этом тангенс угла наклона этой линии равен 0,61, что очень близко к показателю степени 2/3 в соотношении Алмейды–Таулесса. Выполнение соотношения Алмейды–Таулесса для данного СС можно рассматривать как доказательство существования в нем фазового перехода СС – ПМ.

Оказалось, что в СС $Fe_{0,67}Cr_{1,33}Sn_{0,67}S_4$ температура замораживания, определенная по максимуму начальной восприимчивости в переменном магнитном поле, зависит от частоты этого поля ω. Известно [8], что во всех реальных СС, за исключением AgMn [9], наблюдается частотная зависимость T_f. Однако оказалось, что в СС-материалах время релаксации τ в районе температуры замораживания возрастает быстрее, чем по закону Аррениуса, характерному для суперпарамагнетиков, и в ряде случаев подчиняется эмпирическому закону Вогеля–Фульчера [10]:

$$\tau = 1/\omega = \tau_0 \exp\{E/k(T_f - T_0)\}, \tag{2}$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ – минимальное время релаксации и E – величина с размерностью энергии. Поскольку время релаксации τ расходится при $T = T_0$, в ряде работ на основании этого полагалось, что T_0 – точка фазового перехода СС – ПМ. В то же время известно, что если при некоторой температуре T^* имеет место фазовый переход, то время релаксации флуктуаций намагниченности испытывает в T^* критическое замедление, и τ подчиняется степенному закону [11]:

$$\tau = \tau_0[T/(T - T^*)]^{z\nu}. \tag{3}$$

Здесь z – динамический индекс и ν – критический индекс корреляционной длины Эдвардса–Андерсона. Предпринятое Огиельским [12] численное моделирование по методу Монте-Карло изинговского СС с $T^* \neq 0$ ($\pm J$-модель, трехмерный случай) дало значение $z\nu = 7,2 \pm 1$.

Биндер и Янг предложили альтернативную гипотезу, в которой температура фазового перехода СС–ПМ полагалась равной нулю [13]. Для τ они получили следующее соотношение, получившее название обобщенного закона Аррениуса:

$$\ln(\tau/\tau_0) = T^{-z\nu}. \tag{4}$$

Предпринятое Биндером и Янгом численное моделирование по методу Монте-Карло изинговской системы ($\pm J$-модель) мало значение $z\nu = 2$ для двумерного случая и $z\nu = 4$ – для трехмерного.

Для ряда реальных СС зависимость $T_f(\omega)$ сравнивалась с тремя перечисленными выше законами, и в зависимости от того, какому закону подчинялась эта зависимость, делался вывод о наличии или отсутствии фазового перехода СС–ПМ в $T_f \neq 0$ для данного СС. В настоящей работе произведена подгонка зависимости $T_f(\omega)$ состава $Fe_{0,67}Cr_{1,33}Sn_{0,67}S_4$ под приведенные выше три закона. Для этого в логарифмическом масштабе строились экспериментальные зависимости (2) – (4), причем в качестве τ подставлялись значения $1/\omega$ и в качестве T в законах Вогеля–Фульчера и степенном – T_f. Подгоночными параметрами являлись T_0 в (2), T^* в (3) и τ_0 в (4). Из построенных зависимостей отбирались те, где точки удовлетворительно ложатся на прямые линии, с помощью которых определялись величины τ_0 и E в законе Вогеля–Фульчера, τ_0 и $z\nu$ в степенном законе, а также $z\nu$ в обобщенном законе

Аррениуса. В таблице представлены значения τ_0, $z\nu$ и E, определенные из наиболее удачных подгоночных прямых для каждого закона.

Подгонка зависимости $T_f(\omega)$ под разные законы

Степенной закон			Закон Вогеля – Фульчера			Обобщенный закон Аррениуса	
τ_0,с	$z\nu$	T^*, K	τ_0,с	E,мэВ	T_0,K	τ_0,с	$z\nu$
$1,85 \cdot 10^{-10}$	7,6	32	$3,0 \cdot 10^{-12}$	23,3	23	10^{-12}	2,52
$2,0 \cdot 10^{-11}$	9,64	31	$1,5 \cdot 10^{-11}$	20,0	24	10^{-9}	3,76
$7,2 \cdot 10^{-12}$	10,68	30,5					

Подгонка зависимости $T_f(\omega)$ под закон Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT) \tag{5}$$

дает нереально малую величину $\tau_0 = 5,3 \cdot 10^{-27}$ с. (Для закона Аррениуса $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с). Как видно из таблицы, зависимости $T_f(\omega)$ лучше всего соответствует степенной закон с $T^* = 31$ K. Это значение T^* удовлетворительно соответствует температуре максимума на кривой $\sigma(T)$ образца, охлажденного в отсутствие поля, равной 34,8 K. Закон Вогеля–Фульчера дает нереально малую величину T_0, и обобщенный закон Аррениуса для трехмерного случая – сильно заниженное значение τ_0. Выполнение степенного закона для $T_f(\omega)$ указывает на то, что в рассматриваемом СС имеет место фазовый переход СС – ПМ.

Таким образом, приведенные выше экспериментальные факты указывают, что в соединении $Fe_{0,67}Cr_{1,33}Sn_{0,67}S_4$ при $T \leq 31$K наблюдается состояние СС. Основная причина, вызывающая это состояние – разбавление A- и B-подрешеток. Как известно, порог перколяции в шпинельной структуре для октаэдрической подрешетки $p_{co} = 0,401$ [14], а для тетраэдрической подрешетки – $p_{ct} = 0,428$ [15]. Как видно из химической формулы этого соединения, отношение количества магнитоактивных ионов к полному количеству ионов в октаэдрической подрешетке $p_o = 0,665$, а в тетраэдрической подрешетке $p_t = 0,67$. Эти значения не так уж сильно превышают указанные пороговые концентрации для A- и B-подрешеток. При разбавлении A- и B-подрешеток ионы Fe^{2+} и Cr^{3+} располагаются в соответствующих подрешетках случайно, и хотя между ними существуют сильные антиферромагнитные $A - B$-взаимодействия, эти связи не имеют периодической структуры, впоследствии чего состояние с дальним антиферромагнитным порядком не может осуществиться и устанавливается состояние СС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, тема 94-02-03564.

1. К.П.Белов, Л.И.Королева, Н.А.Цветкова и др., Письма в ЖЭТФ **31**, 96 (1980).
2. Л.И.Королева, А.И.Кузьминых, ЖЭТФ **84**, 1882 (1983).
3. K.I.Koroleva, T.V.Virovets, A.I.Abramovich, and Ya.A.Kessler, J.Magn. & Magn. Mater. **115**, 311 (1992).
4. E.Vincent, J.Hammann, and M.Alba, Solid State Commun. **58**, 57 (1986).
5. M.Hamedoun, A.Wiedenmann, J.L.Dormann et al., J, Phys. C: Solid State Phys. **19**, 1783 (1986).

6. J.J.Campo, F.Palacio, V.Sagredo and G.Attolini, Proc. and Abstr. of Int. Conf. on Magn. (1994) Warsaw, Poland, p.869.
7. P.Gibart, J.L.Dormann, and Y. Pellerin, Phys. Status Solidi **36**, 187 (1969).
8. K.Binder and A.Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
9. E.D.Dahlberg, M.Hardiman, R.Orbach, and J.Souletie, Phys. Rev. Lett. **42**, 401 (1979).
10. J.L.Tholence, Solid State Commun. **35**, 113 (1980).
11. P.C.Hohenberg and B.I.Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).
12. A.T.Ogielski, Phys. Rev. B**32**, 7384 (1985).
13. K.Binder and A.P.Young, Phys. Rev. B**29**, 2864 (1984).
14. D.Fiorani, L.Gastaldi, A.Lapiccirella, and S.Viticoli, Solid. State Commun. **32**, 831 (1979).
15. M.K.Sykes, D.S.Gaunt, and M.Glenn, J. Phys. A**9**, 1705 (1976).