

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СПИНОВОЕ СТЕКЛО – ДАЛЬНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ШПИНЕЛЯХ

$\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ ($x = 0.34$ И 0.4)

К.П.Белов, Т.В.Вировец, Л.И.Королева¹⁾, М.Х.Машаев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 января 1996 г.

После переработки 17 июля 1996 г.

В составах с $x = 0.34$ и 0.4 системы твердых растворов $\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ обнаружено возвратное поведение к состоянию спинового стекла (СС). Температура перехода к СС-состоянию T_f , определенная по излому на температурной зависимости начальной восприимчивости в переменном магнитном поле, зависит от частоты измерений ω . Показано, что зависимость $T_f(\omega)$ подчиняется степенному закону $1/\omega = 1/\omega_0 [T_f / (T_f - T^*)]^{2\nu}$, с величиной $2\nu = 7.7$ для обоих составов. Для состава с $x = 0.34$ обнаружен максимум в районе T^* на температурной зависимости электросопротивления. Эти факты указывают на то, что рассматриваемый переход СС-дальний магнитный порядок является фазовым.

PACS: 75.50.Lk

Как известно, вопрос о существовании фазовых переходов СС-парамагнетик (ПМ) и СС-магнетик с дальним магнитным порядком (ДМП) в реальных материалах – один из основных в физике СС. Большое количество работ посвящено исследованию перехода СС-ПМ и сравнительно мало работ – исследованию перехода СС-ДМП. В данной работе приводятся экспериментальные свидетельства существования фазового перехода СС-ДМП в полупроводниковых шпинелях $\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ ($x = 0.34$ и 0.4).

Получение и основные характеристики новой системы твердых растворов $\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0.6$) описаны в [1]. Здесь производится сравнение недавно открытого минерала флоренсовита $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ [2] с антиферромагнитным порядком, ферромагнетиком CuCr_2S_4 , обладающим металлическим типом проводимости. В [1] показано, что составы с $0 \leq x \leq 0.6$ обладают полупроводниковым типом проводимости. Магнитные свойства составов с $0 \leq x \leq 0.2$ характерны для антиферромагнетиков, а именно наблюдается линейная зависимость намагниченности σ от поля H и максимум восприимчивости при температуре Нееля. На рис.1 в качестве примера приводится зависимость $\sigma(H)$ при 4.2К для состава с $x = 0$. Видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямую линию в пределах точности эксперимента, равной 5%.

Для составов с $x = 0.34$ и 0.4 зависимость низкотемпературной намагниченности от поля имеет нелинейный характер, при этом изотермы намагниченности далеки от насыщения вплоть до максимального поля 30кЭ, в котором производились измерения (рис.1). Как видно из рис.1, состав с $x = 0.6$ обладает спонтанной намагниченностью, равной $2.7\mu_B$ на молекулу при температуре $T = 4.2\text{К}$. Это значение много ниже как величины магнитного момента $4.6\mu_B$, рассчитанного для валентного распределения $\text{Cu}_{0.4}^{1+}\text{Cu}_{0.6}^{2+}[\text{Cr}_{1.8}^{3+}\text{Sb}_{0.2}^{5+}]\text{S}_4$, так

¹⁾e-mail: koroleva@rem.phys.msu.su

и величины магнитного момента $4.8\mu_B$, рассчитанного для валентного распределения $\text{Cu}^{1+}[\text{Cr}_{1.2}^{3+}\text{C}_{0.6}^{4+}\text{Sb}_{0.2}^{5+}]\text{S}_4$.

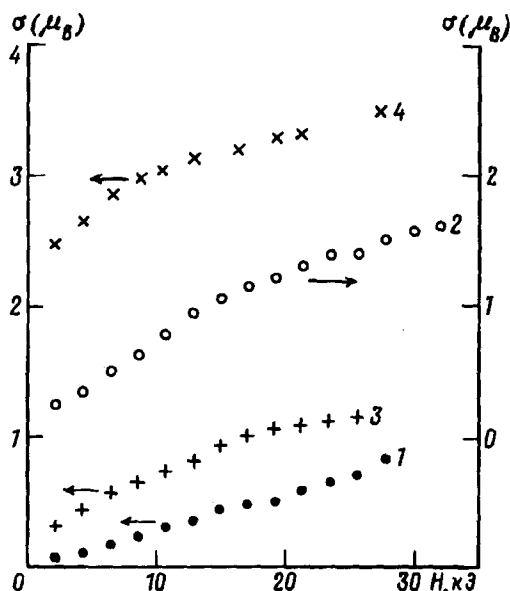


Рис.1. Полевая зависимость намагниченности σ (в μ_B на молекулу) при 4.2К для составов $\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ с $x = 0$ (кривая 1), 0.34 - (2), 0.4 - (3) и 0.6 - (4)

Для составов с $x = 0.34$ и 0.4 была измерена температурная зависимость начальной восприимчивости χ в переменном магнитном поле, частота ω которого изменялась от 0.25 до 4 кГц. В качестве примера на рис.2а представлена кривая $\chi(T)$ для состава с $x = 0.34$ ($\omega = 1$ кГц, $H_{\sim} = 0.3$ Э). Из рис.2а видно, что при $T_f = 38$ К наблюдается резкое падение χ с дальнейшим понижением температуры. Оказалось, что величина T_f возрастает с увеличением частоты переменного поля. Похожая зависимость χ от T и ω наблюдалась и для состава с $x = 0.4$. Как известно, такая зависимость начальной восприимчивости от T характерна для возвратного поведения к состоянию СС [3].

У составов с $x = 0.34$ и 0.4 нами наблюдалась зависимость магнитных свойств ниже T_f от термомагнитной истории образца. Так, на рис.3 приводятся изотермы намагниченности при $T = 4.2$ К образца с $x = 0.34$, охлажденного в постоянном магнитном поле $H = 57.5$ Э от $T = 50$ К (кривая 1) и в отсутствии поля (кривая 2). Там же приводится остаточная намагниченность образца, охлажденного в поле 57.5 Э (thermoremanent magnetization, TRM) и без поля (isothermal remanent magnetization, IRM). Видна существенная разница между кривыми 1 и 2, TRM и IRM, что характерно для СС. На рис.4а для того же образца приводится температурная зависимость TRM (кривая 1) и IRM (кривая 2). Из этого рисунка видно, что ниже T_f кривая TRM (T) идет значительно выше кривой IRM (T), а в районе T_f они сливаются. Для обоих составов наблюдались смещенные по оси H петли гистерезиса образцов, охлажденных в слабом поле; в то же время у образцов, охлажденных без поля, смещение петли не наблюдалось. В области температур выше 77 К изотермы намагниченности составов с $x = 0.34$, 0.4 и 0.6 насыщаются в поле $H \approx 3$ кЭ. С помощью метода Белова-Аррота были определены температуры Кюри этих образцов. С возрастанием x от 0.34 до 0.6 температура Кюри возрастает

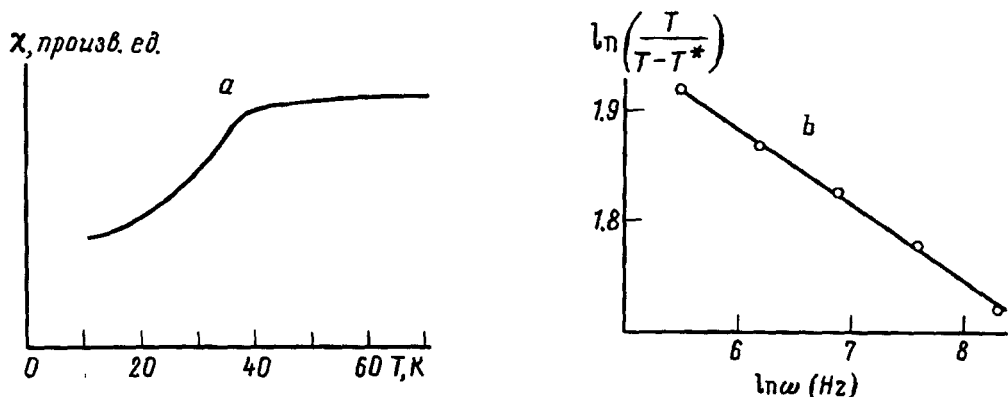


Рис.2. Состав $\text{CuCr}_{1,67}\text{Sb}_{0,33}\text{S}_4$. а) Температурная зависимость начальной восприимчивости χ в переменном магнитном поле с частотой $\omega = 1 \text{ кГц}$, $H_m = 0.3 \text{ Э}$; б) степенной закон (2) в двойном логарифмическом масштабе для лучших подгоночных параметров $T^* = 33.5 \text{ К}$, $z\nu = 7.7$ и $\tau_0 = 10^{-26} \text{ с}$

от 168 до 334 К. Приведенные выше опытные факты свидетельствуют о возвратном поведении к состоянию СС в составах с $x = 0.34$ и 0.4.

Как говорилось выше, в этих составах температура замораживания T_f , определенная по излому на кривой $\chi(T)$, зависит от частоты измерения. Очевидно, что в зависимости от того, какому закону подчиняется зависимость $T_f(\omega)$, можно говорить о том, является ли переход в районе T_f фазовым. Известно [3], 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 [4]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{E}{k(T - T_0)}\right\}, \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{ с}$ - 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. 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 [5]:

$$\tau = \tau_0 [T / (T - T^*)]^{z\nu}. \quad (2)$$

Здесь z - динамический индекс и ν - критический индекс корреляционной длины Эдвардса-Андерсона. Предпринятое Огиельским [6] 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 [7]. Для τ они получили следующее соотношение, получившее название обобщенного закона Аррениуса:

$$\ln(\tau/\tau_0) = T^{-z\nu}. \quad (3)$$

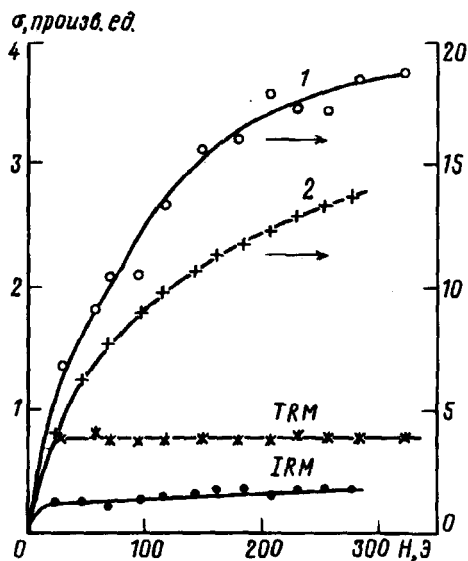


Рис.3. Состав $\text{CuCr}_{1.67}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_4$. Полевая зависимость намагниченности σ и остаточной намагниченности образца, охлажденного в поле $H = 57.5 \text{ Э}$ от $T > T_f$ до 4.2 К (кривые 1 и TRM) и охлажденного без поля (кривые 2 и IRM)

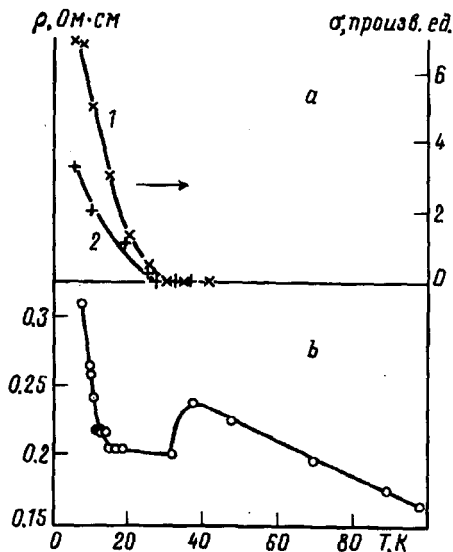


Рис.4. Состав $\text{CuCr}_{1.67}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_4$. а) Температурная зависимость TRM (кривая 1) и IRM (кривая 2); б) температурная зависимость удельного электросопротивления ρ

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

В настоящей работе произведена подгонка зависимости $T_f(\omega)$ для составов с $x = 0.34$ и 0.4 под приведенные выше три закона. Для этого в логарифмическом масштабе строились экспериментальные зависимости (1)–(3), 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 (1), T^* в (2) и τ_0 в (3). 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. Оказалось, что для состава с $x = 0.34$ лучше всего подходит степенной закон с $T^* = 33.5 \text{ К}$, при этом $z\nu = 7.7$ и $\tau_0 \cong 9.1 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. Из рис.2б видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую линию, соответствующую степенному закону (2), представленному в двойном логарифмическом масштабе с указанными выше значениями $z\nu$ и τ_0 . Закон Вогеля–Фульчера и обобщенный закон Аррениуса дают сильно завышенные значения $\tau_0 \cong 10^{-8} \text{ с}$, а закон Аррениуса, наоборот, заниженные значения $\tau_0 \cong 10^{-26} \text{ с}$. Для состава с $x = 0.4$ также лучше всего подходит степенной закон с $z\nu = 7.7$ и $\tau_0 \cong 9.2 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. Для состава с $x = 0.34$ была измерена температурная зависимость удельного электросопротивления ρ в области T_f (рис.4б). Оказалось, что в районе 38 К , то есть немного выше $T^* = 33.5 \text{ К}$, наблюдается максимум на кривой $\rho(T)$, что характерно для

магнитных фазовых переходов. Таким образом, выполнение степенного закона для $T_f(\omega)$ и максимум ρ в районе перехода СС-ДМП свидетельствуют о том, что этот переход является фазовым.

Мы благодарны Я.А.Кеслеру и Д.С.Филимонову за приготовление образцов и их анализ, а также Н.Ф.Ведерникову за помощь в измерениях начальной восприимчивости в переменном магнитном поле.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-19684а).

-
1. L.I.Koroleva, Ja.A.Kessler, A.G.Odintsov et al., *J. Magn. & Magn. Mater.* **140-144**, 2015 (1995).
 2. А.З.Резницкий, Е.В.Скляр, Л.Ф.Пискунова, З.Ф.Ушаповский, *Записки Всесоюз. Минералогического общества* **1**, 57 (1989).
 3. K.Binder and A.Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
 4. J.L.Tholence, *Solid. State Commun.* **35**, 113 (1980).
 5. P.C.Hohenberg and B.L.Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
 6. A.T.Ogielski, *Phys. Rev. B* **32**, 7384 (1985).
 7. K.Binder and A.Young, *Phys. Rev. B* **29**, 2864 (1984).