

Замороженные магнитные состояния в квазидвумерных соединениях $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с конкурирующими обменными взаимодействиями

© Г.А. Такзей, М.В. Гавриленко, П. Ескуинази*, Л.М. Куликов**, И.И. Сыч

Институт магнетизма Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

*Лейпцигский университет, отделение сверхпроводимости и магнетизма,
04103 Лейпциг, Германия

**Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 11 февраля 1997 г.)

Исследованы динамическая и статическая магнитная восприимчивости квазидвумерных дважды интеркалированных соединений $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($0.08 \leq x \leq 0.23$). Показано, что в указанной области концентраций в результате охлаждения из парамагнитного состояния образуется замороженное магнитное состояние типа спинового стекла. Однако в отличие от классических 3D-спиновых стекол такое состояние не возникает в результате фазового перехода, а образуется в широком интервале температур. Построена магнитная фазовая диаграмма исследованных соединений.

В физике спиновых стекол (СС) особое место занимает вопрос об их низшей критической размерности d_L . В силу чрезвычайной сложности получения аналитических результатов этот вопрос решался многими исследователями с помощью машинных экспериментов. Было, в частности, показано, что в изинговских СС с короткодействующим обменным взаимодействием $2 < d_L < 3$ и, следовательно, при критической температуре $T_f > 0$ для трехмерных (3D) систем происходит фазовый переход парамагнетик–СС (ПМ–СС) [1]. Согласно [2], упомянутый фазовый переход отсутствует в модели Гейзенберга с короткодействующим обменным взаимодействием. К такому же заключению пришли авторы [3,4], рассмотревшие изотропную гейзенберговскую модель СС с дальнедействующим РККИ-обменом. Однако в последнем случае при наличии анизотропии $d_L \approx 3$ и фазовый переход ПМ–СС в 3D-системе становится возможным при конечных критических температурах [4].

Из сказанного ясно, что вопросы о низшей критической размерности СС в реальных магнитных системах должны решаться экспериментально в каждом конкретном случае. В последние годы в электропроводящих системах такие исследования выполнены в кроссоверной области $3D \rightarrow 2D$ главным образом для ультратонких и многослойных пленок классических разбавленных СС CuMn (см. обзор [5]). Однако в методическом и технологическом отношении такие исследования весьма сложны.

Между тем существует целый класс естественных проводящих квази-2D-систем — интеркалированных диалкогенидов переходных металлов, в массивных образцах которых традиционными методами можно изучать закономерности формирования замороженных спиновых состояний. Существенно, что магнитные свойства таких систем могут изменяться в широких пределах в зависимости от параметров кристаллической структуры, а также от характера распределения и типа магнитоактивных интеркалирующих атомов [6].

Особый интерес представляет дисульфид тантала $2H\text{-TaS}_2$, интеркалированный хромом или никелем. Это обусловлено тем обстоятельством, что, согласно [6], интеркалированное соединение $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2$ является ферромагнетиком (ФМ) с температурой Кюри $T_C \equiv 115$ К, а соединение $\text{Ni}_{1/3}\text{TaS}_2$ — антиферромагнетиком (АФМ) с температурой Нееля $T_N \equiv 120$ К. В указанных соединениях интеркалирующие атомы хрома и никеля, упорядоченные в октаэдрических позициях между слоями немагнитных атомов тантала и серы, образуют перечисленные выше магнитоупорядоченные состояния. Следовательно, при изоморфном замещении хрома никелем в матрице TaS_2 в принципе можно осуществить концентрационный фазовый переход ФМ–АФМ. При этом в области концентраций смены типа магнитного порядка, т.е. в области, где вклады ФМ- и АФМ-обменных взаимодействий в общую обменную энергию приблизительно равны, можно ожидать возникновения состояний типа СС, как это происходит, например, в ГЦК-сплавах FeNiCr [7] и FeNiMn [8] различных квазибинарных разрезов.

Настоящая работа посвящена изучению магнитных состояний в квази-2D-соединениях с целью выяснения возможности протекания в них фазовых переходов ПМ–СС при конечных температурах. Особое внимание уделено исследованию этих соединений вблизи критической концентрации $x_0 = 0.08$, при которой исчезает дальний ФМ-порядок, где, как указано выше, существуют предпосылки образования замороженных спиновых состояний.

1. Методика эксперимента и образцы

Исследовались впервые синтезированные поликристаллические проводящие биинтеркаляты $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($0.08 \leq x \leq 0.23$), полученные при совмещении синтеза халькогенидной матрицы и интеркалирования. Рентгеноструктурные исследования, проведенные на монокристаллических и порошковых образцах, свидетельствуют

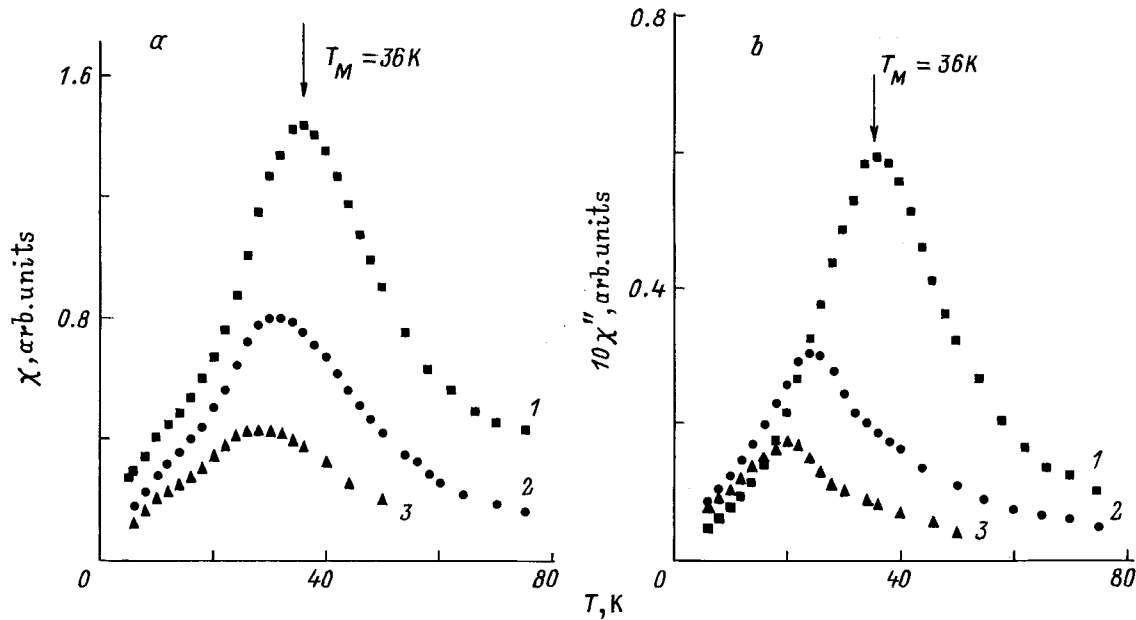


Рис. 1. Температурные зависимости вещественной χ' (a) и мнимой (b) составляющих динамической магнитной восприимчивости соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$) во внешнем статическом магнитном поле (Oe): 1 — 0, 2 — 50, 3 — 200.

об их однофазности и о статистическом распределении атомов хрома и никеля в октаэдрических пустотах.

Образцы для магнитных исследований приготовлялись из исходных порошков методом холодного прессования в форме цилиндров с отношением диаметра к высоте, равным 1/5.

Вещественная χ' и мнимая χ'' составляющие динамической магнитной восприимчивости, а также ее нелинейные компоненты измерялись с помощью моста взаимной индукции. Измерения статической намагниченности проводились с использованием вибромагнитометра.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Динамическая магнитная восприимчивость. Для СС традиционными являются исследования динамической магнитной восприимчивости. На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости вещественной χ' и мнимой χ'' составляющих динамической магнитной восприимчивости соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$) в статических магнитных полях различной напряженности. Из представленных данных видно, что при температуре $T_M(H = 0)$ $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ испытывают характерные аномалии, подавляемые внешним магнитным полем. Качественно такая же картина наблюдается и для классических СС с фазовым переходом ПМ–СС. Однако между интересующими нас соединениями и СС существует важное отличие, заключающееся в том, что в противоположность результатам, приведенным на рис. 1, в классических СС мнимая составляющая $\chi''(T)$ динамической магнитной восприимчивости, будучи очень малой по величине при

$T > T_M$, резко возрастает вблизи температуры T_M , близкой к температуре T_f фазового перехода ПМ–СС, и слабо зависит от температуры при $T < T_M$ [9,10]. Это наводит на мысль о том, что в исследованных в настоящей работе соединениях отсутствует истинный фазовый переход ПМ–СС при конечных критических температурах. Подтверждением данного вывода могут служить следующие экспериментальные факты. Во-первых, в отличие от классических СС в рассматриваемых соединениях не удается зафиксировать сколько-нибудь заметной частотной зависимости T_M . Во-вторых, выполненные исследования нелинейной магнитной восприимчивости показали отсутствие аномалий на ее температурной зависимости в интервале температур $4.2 < T < 100$ К. Указанный факт однозначно свидетельствует об отсутствии термодинамического фазового перехода ПМ–СС в интересующих нас соединениях.

2) Явления термомагнитной предьстории. Как известно, одной из отличительных особенностей СС является наличие в них явлений термомагнитной предьстории, проявляющихся в том, что статическая восприимчивость χ^{FC} , измеренная после охлаждения СС ниже температуры T_f фазового перехода в магнитном поле, всегда оказывается большей, чем восприимчивость χ^{ZFC} , полученная после охлаждения в нулевом магнитном поле. Существенно, что указанный эффект имеет место лишь при температурах $T < T_f$, причем T_f приблизительно равна температуре T_M максимума χ^{ZFC} в минимальных измерительных магнитных полях [9]. Другими словами, температура, при которой возникает разница $\chi^{\text{ZFC}}\chi^{\text{FC}}$, сигнализирует о замораживании магнитных моментов в системе при этой и более низких температурах.

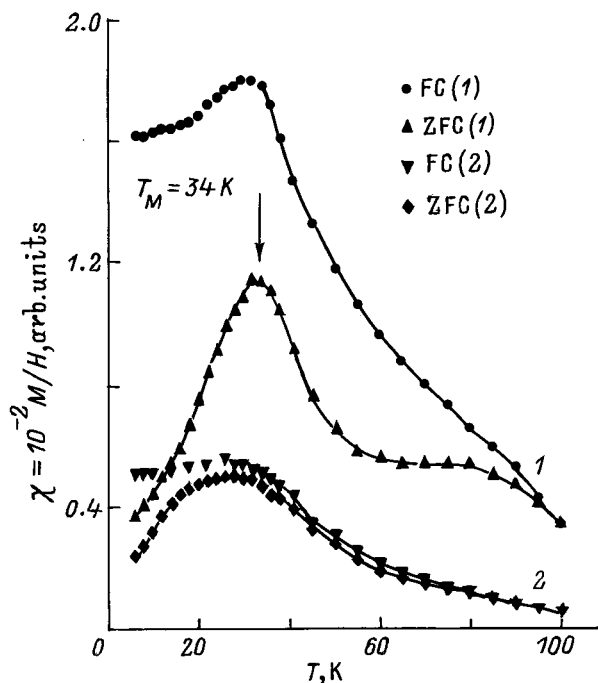


Рис. 2. Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости χ^{ZFC} и χ^{FC} (M — намагниченность, H — напряженность магнитного поля) соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$) в магнитных полях H (Ое): 1 — 10, 2 — 200.

На рис. 2 представлены температурные зависимости $\chi^{\text{ZFC}}/\chi^{\text{FC}}$ соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с $x = 0.1$ после его охлаждения ниже $T = 100$ К в нулевом и измерительных магнитных полях различной напряженности. Из представленных данных видно, что разность $\chi^{\text{ZFC}}/\chi^{\text{FC}}$ наблюдается при температурах, с которых производилось охлаждение в магнитном поле, гораздо более высоких, чем температуры $T_M(H)$ максимумов χ^{ZFC} . Как указано выше, отмеченная картина абсолютно не типична для классических 3D-СС с фазовым переходом ПМ-СС и свидетельствует о замораживании магнитных моментов при температурах $T > T_M$. Аналогичная картина необратимых явлений наблюдается и для других соединений с $0.1 < x < 0.23$. Следовательно, на основании представленных результатов можно предположить, что по крайней мере в области концентраций $0.1 \leq x \leq 0.23$ в квази-2D-соединениях $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ кооперативный фазовый переход ПМ-СС не происходит, а процесс замораживания магнитных моментов развивается в широкой области температур. Дальнейшие подтверждения высказанного предположения будут приведены ниже.

3) Остаточная намагниченность. Рассмотрим теперь другие проявления необратимых магнитных свойств соединений $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с $0.1 \leq x \leq 0.23$. На рис. 3 приведены температурные зависимости изотермической остаточной M^{IRM} и термоостаточной M^{TRM} намагниченностей соединения с $x = 0.1$. Видно, что как M^{IRM} , так и M^{TRM} не испытывают резких аномалий

вблизи T_M и имеют заметную величину при температурах $T \gg T_M$. Это может означать, что процессы замораживания магнитных моментов в данных соединениях происходят в очень широком интервале температур, в том числе и при температурах $T \gg T_M$.

4) Однонаправленная анизотропия. На рис. 4 в качестве примера приведены петли перемагничивания соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с $x = 0.1$, полученные после охлаждения образца от температуры $T = 100$ К до заданной в магнитном поле $H = 200$ Ое. Из представленных данных видно, что в особенности при температурах $T < T_M$ петли перемагничивания значительно смещены относительно начала координат. Весьма существенно, что, как видно из рис. 5, на котором приведена температурная зависимость смещения δH петель перемагничивания для соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$), такое смещение, наблюдается при температурах, более высоких, чем температура T_M максимумов динамической и статической магнитной восприимчивости (рис. 1, 2).

Следует упомянуть, что наличие отмеченной выше однонаправленной анизотропии весьма характерно для классических проводящих СС и обусловлено возникновением в них анизотропии Дзялошинского-Мори и ниже температуры фазового перехода в замороженное состояние [10]. Однако отличие рассматриваемых соединений от классических СС состоит в том, что в них не существует строго определенной температуры, выше которой не проявлялись бы описываемые свойства, а ниже возникала бы однонаправленная анизотропия. Следовательно, в соответствии со сделанным в предыдущих

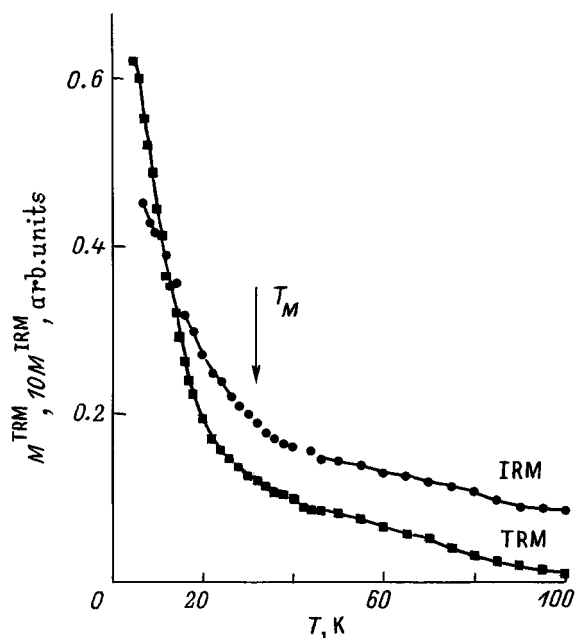


Рис. 3. Температурные зависимости изотермической остаточной M^{IRM} и термоостаточной M^{TRM} намагниченности соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$). Для измерения M^{TRM} образец предварительно охлаждался от температуры 200 до 4.2 К в магнитном поле 200 Ое.

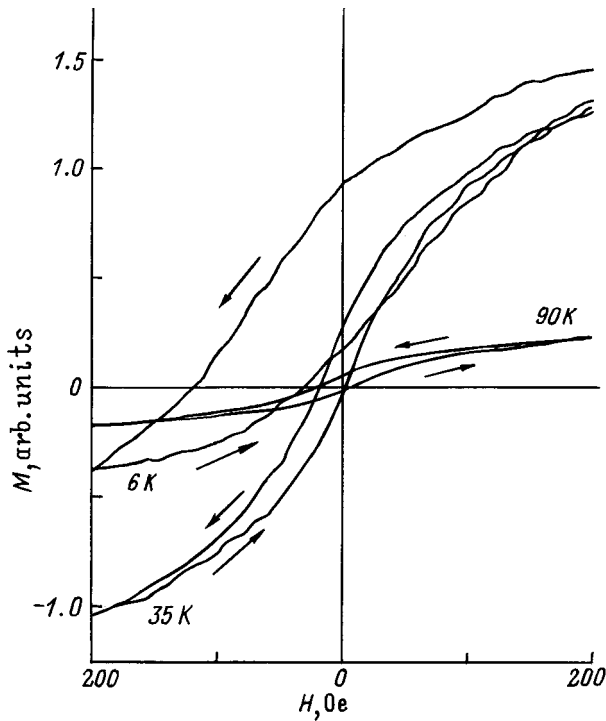


Рис. 4. Петли перемангничивания соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$) после охлаждения от температуры 100 К до заданной в магнитном поле 200 Ое.

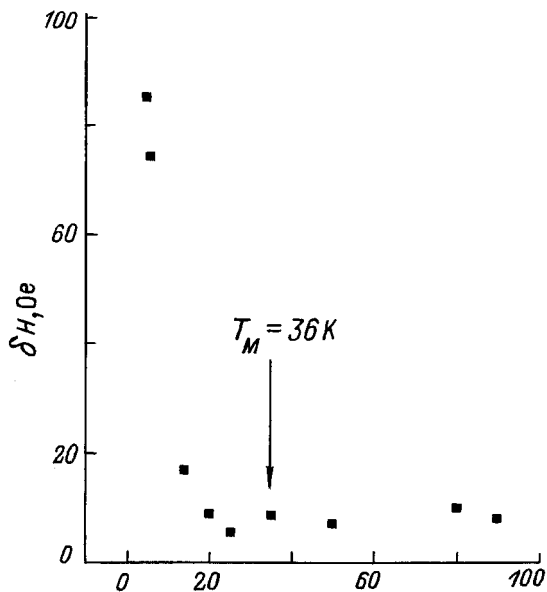


Рис. 5. Температурная зависимость смещения δH петли перемангничивания соединения $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($x = 0.1$).

разделах выводом, можно утверждать, что в соединениях $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.23$) не существует строго определенной критической температуры перехода системы в замороженное магнитное состояние.

Что касается природы однонаправленной анизотропии в квазидвумерных соединениях $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$, то она может иметь обменный характер. Действительно, в силу

статистической природы процессов замещения атомов хрома атомами никеля в матрице $\text{Cr}_{1/3-x}\text{TaS}_2$ возможно образование областей (кластеров), обогащенных хромом или никелем по сравнению со средним составом соединений. В результате при достаточно низких температурах в пределах указанных кластеров спины оказываются сильно скоррелированными ФМ- или АФМ-образом. Сильное обменное взаимодействие на границе ФМ- и АФМ-кластеров и приводит в конечном итоге к явлениям однонаправленной (в данном случае обменной) анизотропии.

Отметим, что приведенные соображения позволяют (по крайней мере качественно) понять приведенные выше экспериментальные результаты. Действительно, в промежуточном интервале составов при достаточно высоких температурах в соединениях присутствуют ФМ-кластеры с флуктуирующими магнитными моментами. По мере понижения температуры магнитный момент отдельных, не взаимодействующих между собой ФМ-кластеров возрастает. Однако одновременно с этим в соединениях начинают возникать АФМ-кластеры, вначале наиболее крупные, а при дальнейшем охлаждении все более мелкие. Возникновение АФМ-кластера вблизи ФМ-кластера с флуктуирующим магнитным моментом из-за сильного обмена по границе их раздела приводит к блокировке магнитного момента ФМ-кластера, т. е. он "замерзает". Очевидно, по мере понижения температуры описанный процесс будет охватывать все большее число кластеров. Наконец, при температурах $T \leq T_M$ (рис. 1) большинство ФМ-кластеров зафиксирует свои магнитные моменты, и соединение перейдет в полностью замороженное состояние. Именно при этих температурах наблюдается резкое возрастание δH (рис. 4), а отличие χ^{ZFC} от χ^{FC} проявляется наиболее ярко (рис. 2). Из приведенной модели следует, что процесс замораживания магнитных моментов ФМ-кластеров в полях обменной анизотропии реализуется в широком интервале температур и не является кооперативным. Из-за того что ФМ-кластеры блокируют свои магнитные моменты в полях обменной анизотропии, не должно наблюдаться частотной зависимости T_M при исследованиях динамической магнитной восприимчивости. Как указывалось выше, именно это характерно для рассматриваемых соединений.

Таким образом, несмотря на то что для квази-2D-соединений $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с $0.1 \leq x \leq 0.23$ характерно наличие конкурирующих обменных взаимодействий и магнитоактивные атомы хрома и никеля замещают друг друга статистически, в указанных соединениях не возникает состояние СС в результате кооперативного фазового перехода при конечных температурах, как это часто имеет место в классических 3D-спин-стекольных системах. При низких температурах для этих соединений характерно наличие замороженного магнитного состояния, развивающегося в широкой области температур и обусловленного гетерогенной природой их магнитной структуры.

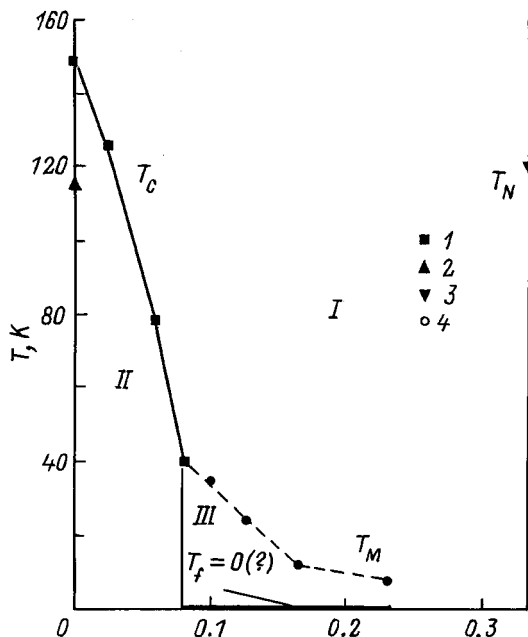


Рис. 6. Магнитная фазовая диаграмма соединений $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$. I — по данным [11], 2, 3 — по данным [6], 4 — данные настоящей работы. T_C , T_N , T_M — температуры Кюри, Нееля, максимума динамической или статической магнитной восприимчивости, $T_f \cong 0$ — возможная температура фазового перехода ПМ-СС. I — парамагнитное, II — ферромагнитное состояние, III — замороженное магнитное состояние.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных и соображений можно, по-видимому, сделать вывод о том, что размерность D изученной магнитной системы для СС удовлетворяет неравенству $D \leq d_L$.

5) Магнитная фазовая диаграмма. Совокупность экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе и в работе [11], где были изучены ФМ-соединения, можно обобщить в виде магнитной фазовой диаграммы (рис. 6), из которой видно, что соединение $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2$ в соответствии с [6] является ферромагнетиком. По мере замещения хрома никелем температура Кюри резко уменьшается и в области концентраций $0.08 \leq x \leq 0.23$ при всех температурах дальний магнитный порядок отсутствует. Характерной особенностью изученных соединений является отсутствие фазового перехода при конечных температурах в состояние СС для всех исследованных составов. Поэтому линия T_M на фазовой диаграмме, строго говоря, не является фазовой линией, а отражает температурное положение аномалий магнитной восприимчивости. Вполне вероятно, что в исследованных соединениях фазовый переход в состояние СС может происходить при очень низких критических температурах T_f или даже при $T_f = 0$. Однако этот вопрос требует дальнейших исследований с привлечением более тонких экспериментальных методов, например метода релаксации спина μ^+ -мезона.

Относительно области фазовой диаграммы с большими концентрациями никеля следует отметить, что в выполненных нами нейтронографических экспериментах на порошковых образцах соединений $\text{Cr}_{1/3-x}\text{Ni}_x\text{TaS}_2$ с $x = 0.3$ и 0.333 не удалось зафиксировать дальний АФМ-порядок. Можно предположить поэтому, что в указанных соединениях при достаточно низких температурах существует лишь ближний АФМ-порядок. Как указывалось выше, наличие обменного взаимодействия между такими областями и областями ближнего ФМ-порядка при концентрациях $0.08 \leq x \leq 0.23$ может приводить к наблюдаемым необычным магнитным свойствам исследованных соединений.

Благодарим Л.Г. Аксельруда за проведение рентгеноструктурных исследований и Ж. Андрэ за содействие в выполнении нейтронографических экспериментов.

Список литературы

- [1] W.L. Mc Millan. Phys. Rev. **B30**, 1, 476 (1984); A.J. Bray, M.A. Moore. Phys. Rev. **B31**, 1, 631 (1985); A.P. Young, R.H. Bhatt. J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, Pt. 1, 6 (1986); A.T. Ogielski. Phys. Rev. **B32**, 11, 7383 (1985).
- [2] M. Cieplak, J.R. Banavar. Phys. Rev. **B29**, 1, 466 (1984); W.L. Mc Millan. Phys. Rev. **B31**, 1, 342 (1985).
- [3] R.E. Walstedt, L.R. Walker. J. Appl. Phys. **53**, 11, 7985 (1982); L.R. Walker, R.E. Walstedt. J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 1289 (1983).
- [4] A.J. Bray, M.A. Moore, A.P. Young. Phys. Rev. Lett. **56**, 24, 2641 (1986).
- [5] J. Bass, J.A. Cowen. In: Recent Progress in Random Magnets / Ed. D.H. Ryan. World Scientific Publ. Co, Singapore (1992). P. 177.
- [6] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **36**, 1 (1987).
- [7] А.З. Меньшиков, Г.А. Такзей, А.Е. Теплых. ФММ **54**, 3, 465 (1982).
- [8] A.Z. Men'shikov, A. Chamberod, J.L. Tholence. Solid State Commun. **51**, 6, 433 (1984).
- [9] C.Y. Huang. J. Magn. Magn. Mater. **51**, 1, 1 (1985).
- [10] K. Binder, A.P. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 4, 801 (1986).
- [11] Г.А. Такзей, Ю.П. Гребенюк, Л.М. Куликов, И.И. Сыч. Письма в ЖЭТФ **65**, 2 (1997).