

**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.Королева, М.Х.Машаев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 31 января 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 поля, зависит от частоты измерений ω . Показано, что зависимость $T_f(\omega)$ подчиняется степенному закону $1/\omega = 1/\omega_0 [T_f / (T_f - T^*)]^{zv}$, предполагающему существование перехода в T^* . 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.

Как известно, вопрос о существовании фазовых переходов спиновое стекло (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 по 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 разбавление 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 наблюдаются линейная зависимость намагниченности σ от поля H (рис. 1) и максимум восприимчивости при температуре Нееля.

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

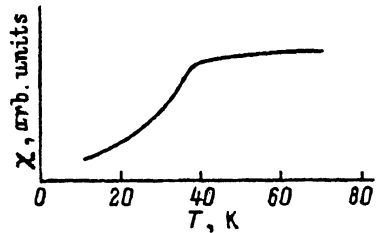
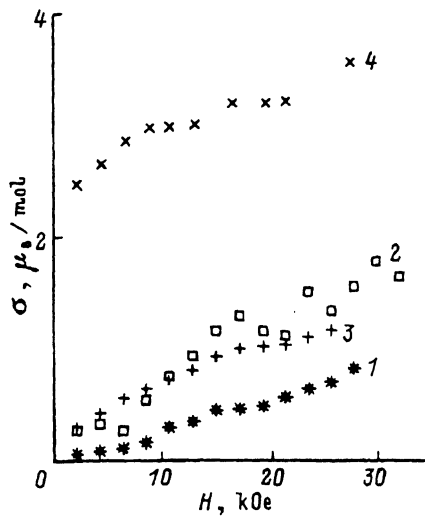


Рис. 2. Температурная зависимость начальной восприимчивости χ состава $\text{CuCr}_{1.67}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_4$ в переменном магнитном поле с частотой $\omega = 1$ kHz. $H_{\sim} = 0.3$ Oe.

Рис. 1. Полевая зависимость намагниченности σ при 4.2 K для составов $\text{CuCr}_{1.5+0.5x}\text{Sb}_{0.5-0.5x}\text{S}_4$ с $x = 0.1$ (1), 0.34 (2), 0.4 (3) и 0.6 (4).

поля 30 kOe, в котором производились измерения (рис. 1). Как видно из рис. 1, состав с $x = 0.6$ обладает спонтанной намагниченностью, равной $2.7 \mu_B/\text{mol}$ при температуре $T = 4.2$ K. Это значение существенно ниже как величины магнитного момента $4.6 \mu_B/\text{mol}$, рассчитанного для валентного распределения $\text{Cu}_{0.4}^{1+}\text{Cu}_{0.6}^{2+}[\text{Cr}_{1.8}^{3+}\text{Sb}_{0.2}^{5+}]\text{S}_4^{2-}$, так и величины магнитного момента $4.8 \mu_B/\text{mol}$, рассчитанного для валентного распределения $\text{Cu}^{1+}[\text{Cr}_{1.2}^{3+}\text{Cr}_{0.6}^{4+}\text{Sb}_{0.2}^{5+}]\text{S}_4^{2-}$.

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 kHz. В качестве примера на рис. 2 представлена кривая $\chi(T)$ для состава с $x = 0.34$ ($\omega = 1$ kHz, $H_{\sim} = 0.3$ Oe). Из рис. 2 видно, что при $T_f = 38$ K наблюдается резкое падение χ с дальнейшим понижением температуры. С изменением частоты от 0.25 до 4 kHz величина T_f возрастает от 37.5 до 39.5 K. 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 ниже T_f нами наблюдалась зависимость магнитных свойств от термомагнитной истории образца. Так, на рис. 3 приводятся изотермы намагниченности при $T = 4.2$ K образца с $x = 0.34$, охлажденного в постоянном магнитном поле $H = 57.5$ Oe от $T = 50$ K (кривая 1) и в отсутствие поля (кривая 2). Там же приводится остаточная намагниченность образца, охлажденного в поле 57.5 Oe (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. 4 для того же образца приведены температурные зависимости TRM (кривая 1) и IRM (кривая 2). Из этого рисунка видно, что ниже T_f кривая TRM(T) идет значительно выше кривой IRM(T); 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, смещения петли не наблюдалось. В области темпе-

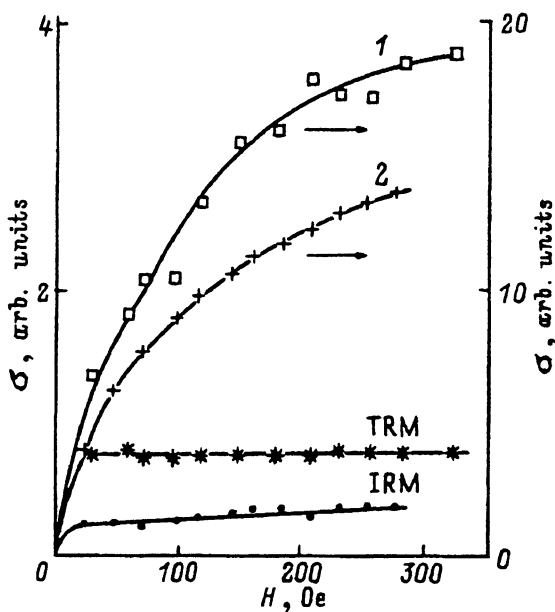


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности σ и остаточной намагниченности образца $\text{CuCr}_{1.67}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_4$, охлажденного в поле $H = 57.5$ Ое от $T > T_f$ до 4.2 К (кривые 1 и TRM) и без поля (кривые 2 и IRM).

ратур выше 77 К изотермы намагниченности составов с $x = 0.34, 0.4$ и 0.6 насыщаются в поле $H \approx 3$ кОе. С помощью метода Белова-Аррота были определены температуры Кюри этих образцов. С возрастанием x от 0.34 до 0.6 температура Кюри возрастает 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 указывалось 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]

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

где $\tau_0 \approx 10^{-12}$ s — минимальное время релаксации, 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 [5]

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

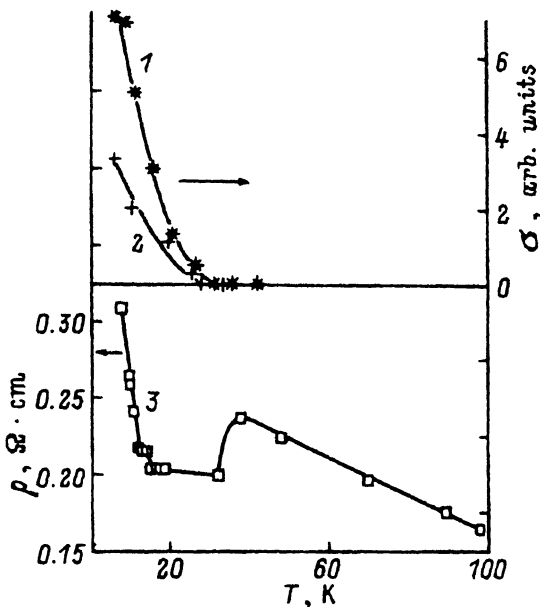


Рис. 4. Температурные зависимости TRM (1), IRM (2) и удельного электросопротивления ρ (3) состава $\text{CuCr}_{1.67}\text{Sb}_{0.33}\text{S}_4$.

Здесь z — динамический индекс, v — 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 $zv = 7.2 \pm 1$.

Биндер и Янг предложили альтернативную гипотезу, в которой температура фазового перехода СС-ПМ полагалась равной нулю [7]. Для τ они получили следующее соотношение, названное обобщенным законом Аррениуса:

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

Предпринятое Биндером и Янгом численное моделирование по методу Монте-Карло изинговской системы ($\pm J$ -модель) дало значение $zv = 2$ для двумерного случая и $zv = 4$ 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-Фулчера и степенном — T_f . Подгоночными параметрами являлись T_0 в (1), T^* в (2) и τ_0 в (3). Из построенных зависимостей отбирались те, для которых точки удовлетворительно ложатся на прямые линии, с помощью которых определялись величины τ_0 и E в законе Вогеля-Фулчера, τ_0 и zv в степенном законе, а также zv в обобщенном законе Аррениуса. Оказалось, что для состава с $x = 0.34$ лучше всего подходит степенной закон с $T^* = 33.5$ К, при этом $zv = 7.7$ и $\tau_0 \cong 9.1 \cdot 10^{-11}$ с. Закон Вогеля-Фулчера и обобщенный закон Аррениуса дают сильно завышенные значения $\tau_0 \cong 10^{-8}$ с, а закон Аррениуса, наоборот, дает заниженные значения $\tau_0 \cong 10^{-26}$ с. Для состава с $x = 0.4$ также лучше всего подходит степенной закон.

Для состава с $x = 0.34$ была измерена температурная зависимость удельного электросопротивления ρ в области T_f (кривая 3 на рис. 4). Оказалось, что в районе 38 К, т. е. немного выше $T^* = 33.5$ 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 (тема 94-02-03564).

Список литературы

- [1] L.I. Koroleva, Ja.A. Kessler, A.G. Odintsov, M.Kh. Mashaev, M.G. Mikheev, D.A. Saifullaeva, D.S. Filimonov. *J. Magn. Magn. Mater.* **140–144**, 2015 (1995).
- [2] А.З. Резницкий, Е.В. Скляр, Л.Ф. Пискунова, З.Ф. Ушановский. *Зап.ВМО*, **1**, 57 (1989).
- [3] K. Binder, A. Young. *Rev. Mod. Phys.* **58**, 4, 801 (1986).
- [4] J.L. Tholence. *Solid State Commun.* **35**, 2, 113 (1980).
- [5] P.C. Hohenberg, B.L. Halperin. *Rev. Mod. Phys.* **49**, 3, 435 (1977).
- [6] A.T. Ogielski. *Phys. Rev.* **B32**, 11, 7384 (1985).
- [7] K. Binder, A. Young. *Phys. Rev.* **B29**, 5, 2864 (1984).