

НОВОЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ СПИНОВОЕ СТЕКЛО



Л. И. Королева, Т. В. Вировец, А. И. Абрамович, Я. А. Кеслер

Изучены магнитные и кристаллографические свойства нового полупроводникового соединения $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Из данных рентгенографического анализа следует, что это соединение обладает шпинелеподобной структурой с кристаллографическим упорядочением по типу 2 : 1 между ионами Cu^+ и Ge^{4+} в тетраэдрической подрешетке. Оно обладает магнитными свойствами, характерными для спиновых стекол: максимум начальной восприимчивости при некоторой температуре T_f и зависимостью низкотемпературных магнитных свойств от термомагнитной истории образца. С помощью нелинейной восприимчивости χ_{nl} в районе T_f изучено критическое поведение и определены критические индексы $\gamma = 3.9 \pm 0.1$, $\delta = 4.8 \pm 0.1$, $\beta = 1 \pm 0.2$, величины которых не выходят за пределы критических индексов, наблюдавшихся в других спиновых стеклах. При этом экспериментальные точки χ_{nl}/t^3 удовлетворительно ложатся на скейлинговую функцию в критической области полей $H \leq 50$ Э и приведенных температур $t = (T - T_f)/T_f \leq 0.5$. Выполнение соотношений статического скейлинга указывает на то, что в данном спиновом стекле имеет место фазовый переход спиновое стекло — парамагнетик.

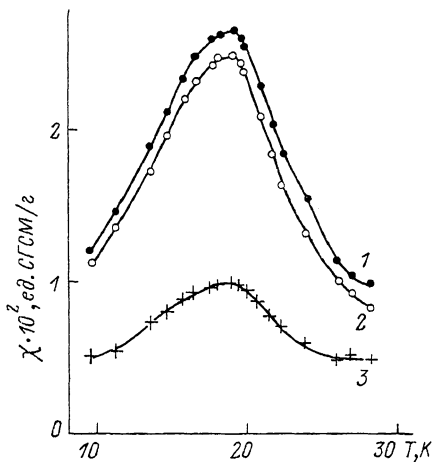
В данной работе показано, что новое соединение $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ со шпинелеподобной структурой обладает магнитными свойствами, характерными для спин-стеклообразного состояния. Оно относится к ранее изученному нами классу полупроводниковых спиновых стекол типа $\text{Cu}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$, $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [1, 2], в которых магнитные ионы Cr^{3+} расположены регулярно в решетке, однако обменные взаимодействия между ними знакопеременны из-за влияния на обмен разновалентных диамагнитных ионов и вакансий тетраэдрической подрешетки.

1. Эксперимент

Указанный материал синтезирован из простых веществ с последующим отжигом в 2 стадии при температурах 700 и 850 °С с промежуточной гомогенизацией. Рентгенографический анализ показал однофазность состава. На основании изучения ИК-спектров данного соединения показано, что в тетраэдрической подрешетке имеет место упорядочение по типу 2 : 1 между разновалентными ионами Cu^+ и Ge^{4+} .

Это соединение обладает магнитными свойствами, характерными для спиновых стекол (СС), а именно максимумом начальной восприимчивости при температуре $T = T_f$ и зависимостью низкотемпературных магнитных свойств от термомагнитной истории образца. На рис. 1 приводится температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости χ в переменном магнитном поле с частотой $\omega = 800$ Гц и амплитудой $H_{\perp} = 3.2$ Э. На этом же рисунке приводится температурная зависимость действительной χ' и мнимой χ'' частей комплексной магнитной восприимчивости. Видно, что на всех трех кривых наблюдается максимум при $T_f = 18.8$ К. (Величины χ , χ' и χ'' измерялись с помощью феррометра Ф5063).

На рис. 2 представлены две кривые намагниченности $\sigma(T)$ образца, полученные при различных условиях охлаждения. Кривая 1: образец охлаждался от 273 до 4.2 К в отсутствие внешнего магнитного поля, затем поле включалось и измерялась намагниченность, после чего температура образца поднималась при выключенном поле, и далее процесс повторялся.



Кривая 2: образец медленно охлаждался от 273 до 4.2 К в поле $H = 50$ Э, при этом измерялась его намагниченность. Видна существенная разница между кривыми 1 и 2. Кривая 1 проходит через максимум при $T_f = 6.3$ К, тогда как на кривой 2 максимум не наблюдается, а ниже T_f имеется горизонтальный участок. При $T > T_f$ кривая 2 идет выше кривой 1. (Здесь и

Рис. 1. Температурные зависимости начальной магнитной восприимчивости χ (1), действительной χ' (2) и мнимой χ'' (3) частей комплексной магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле $H = 3.2\text{Э}$ с частотой $\omega = 800$ Гц.

далее намагниченность в постоянном поле, создаваемом сверхпроводящим соленоидом, измерялась баллистическим методом).

На рис. 3 приводится зависимость намагниченности σ от величины магнитного поля H при 4.2 К: кривая $\sigma_{\text{необр}}(H)$ — образец охлажден в поле

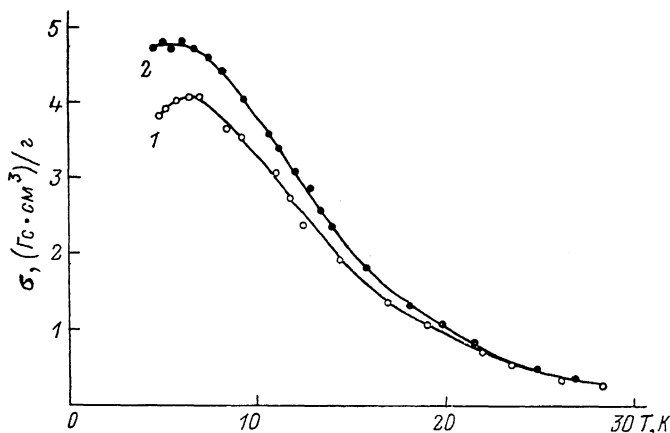


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности σ в поле 50 Э, полученная при разных условиях охлаждения: образец охлажден без поля (1), образец охлажден в присутствии постоянного магнитного поля (2).

35 Э, кривая $\sigma_{\text{обр}}(H)$ — образец охлажден в отсутствие поля. На том же рисунке приводится остаточная намагниченность, полученная при выключении поля из условий кривой $\sigma_{\text{необр}}(H)$ — термоостаточная намагниченность TRM и при выключении поля из условий кривой $\sigma_{\text{обр}}(H)$ — изотермическая остаточная намагниченность IRM. При $H < 100$ Э видна разница между кривыми $\sigma_{\text{необр}}$ и $\sigma_{\text{обр}}$, а также между TRM и IRM, характерная для СС. Измерения удельного электросопротивления ρ указанного состава показали, что он обладает полупроводниковой проводимостью ($\rho = 150$ Ом·см при 77 К и 7 Ом·см при 300 К).

2. Природа спин-стеклообразного состояния

Как говорилось выше, в $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ наблюдается кристаллографическое упорядочение в тетраэдрической подрешетке по типу 2 : 1 между ионами Cu^+ и Ge^{4+} , которое приводит к различию расстояний $\text{Cu}^+ - \text{S}$ и $\text{Ge}^{4+} - \text{S}$. Вследствие этого каждый из ионов Cr^{3+} , занимающих октаэдрические узлы решетки, находится ближе к одной тройке своих ближних соседей, чем к другой. Эти расстояния составляют 2.44 и 2.68 Å. Похожая картина наблюдалась ранее в соединении $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, где были кристаллографически упорядочены ионы Cu^+ и In^{3+} в тетраэдрической подрешетке. Из-за различия расстояний каждого иона Cr^{3+} до ближайшей и более удаленной троек ближайших соседей — ионов Cr^{3+} — в этом сое-

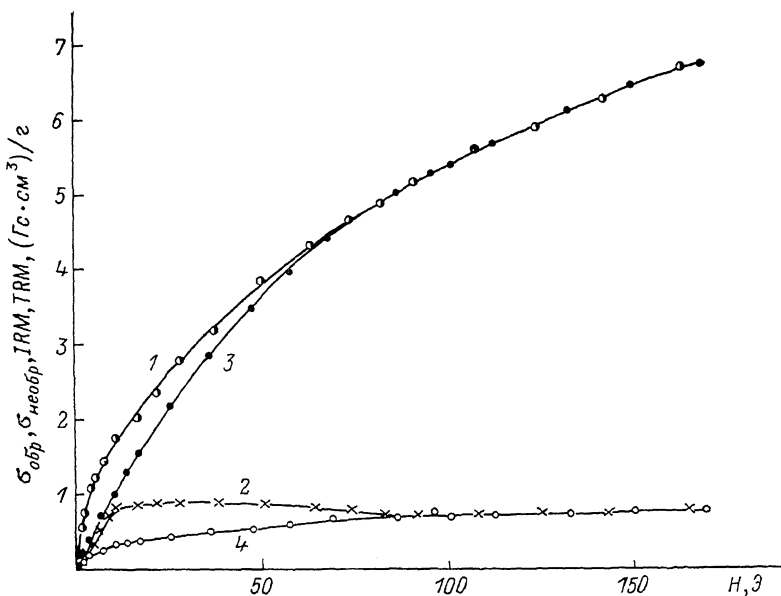


Рис. 3. Полевая зависимость намагниченности σ и остаточной намагниченности образца, охлажденного от $T > T_f$ до $T < T_f$ в поле $\sigma_{\text{необр}}$ (1), TRM (2) и охлажденного без поля $\sigma_{\text{обр}}$ (3), IRM (4).

единении наблюдался антиферромагнитный (АФМ) порядок следующего типа [3, 4]: спин каждого иона Cr^{3+} ферромагнитно (ФМ) взаимодействует со спинами трех дальних ионов Cr^{3+} , с которыми он образует ФМ тетраэдр, и антиферромагнитно с результирующим спином трех оставшихся ионов Cr^{3+} входящих в соседний ФМ тетраэдр. Таким образом, результирующие спины ФМ тетраэдров расположены в узлах гранецентрированной кубической решетки с АФМ взаимодействиями между ближайшими соседями. Выше температуры Нееля дальний АФМ порядок между спинами тетраэдров исчезает, однако ближний магнитный порядок сохраняется.

Похожая схема обменных взаимодействий, очевидно, наблюдается и в $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$, однако в отличие от $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, где преобладают АФМ взаимодействия (парамагнитная температура Кюри $\Theta = -56$ К), в $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ преобладают ФМ взаимодействия ($\Theta = 265$ К), что в сочетании с неполным кристаллографическим порядком в тетраэдрической подрешетке приводит к состоянию СС при $T \geq 4.2$ К (наинизшей температуре измерений).

3. Критическое поведение

В последние годы появилось много экспериментальных работ по определению критических индексов в СС, описанных в обзорах [5-7]. В этих работах согласие между экспериментом и предсказаниями теории скей-

лингa рассматривалось как доказательство существования фазового перехода СС—парамагнетик. В теории среднего поля (например, модель СС Эдвардса—Андерсона) в температуре фазового перехода расходится $\chi_{ЭА}$ — восприимчивость параметра порядка Эдвардса—Андерсона $q_{ЭА}$, для которой поле сопряжения — среднее квадратичное поле \bar{h}^2 . В работах [8, 9] было показано, что $\chi_{ЭА}$ пропорциональна нелинейной статической восприимчивости χ_{nl} , что позволило экспериментально изучить критическое поведение с помощью χ_{nl} [5–7]. В [7, 8] были получены следующие скейлинговые соотношения для $T \geq T_f$:

$$\chi_{nl} = \chi_0 - \chi = t^\beta g(H^2/t^{\beta+\gamma}) = t^\beta g(X), \quad (1)$$

$$\chi_{nl} = H^{2/\delta} f(t/H^{2/\delta}) = H^{2/\delta} f(Y), \quad (2)$$

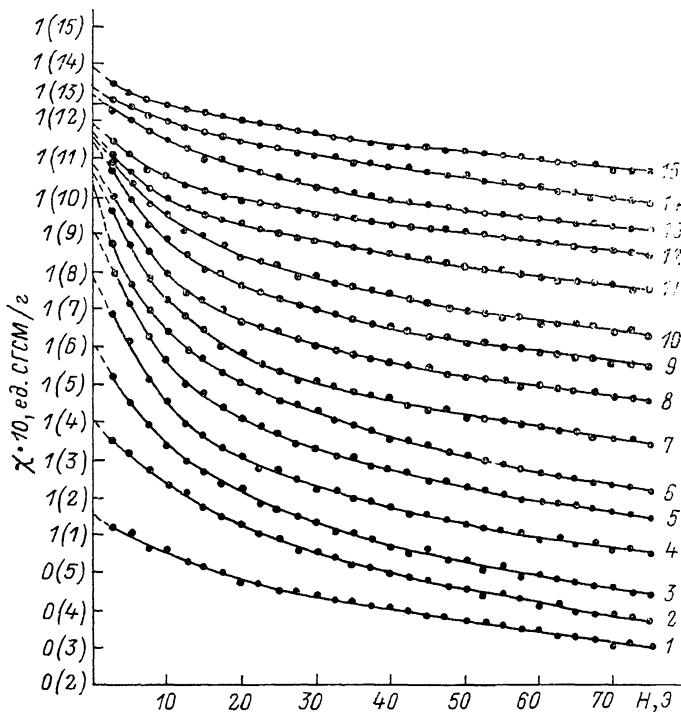


Рис. 4. Полевая зависимость магнитной восприимчивости χ в районе T_f .

Штриховой линией показана экстраполяция кривых $\chi(H)$ к полю $H=0$ при $T=4.2$ (1), 4.6 (2), 5.2 (3), 5.6 (4), 6 (5), 6.3 (6), 6.6 (7), 7 (8), 7.3 (9), 7.4 (10), 8 (11), 8.5 (12), 8.8 (13), 9.6 (14), 10.9 К (15).

где

$$t = (T - T_f) T_f;$$

β , δ , φ — следующие критические индексы: β — индекс параметра порядка $q \sim (T_f - T)^\beta$ при $H=0$ при $T \leq T_f$; δ — полевой индекс χ_{nl} при температуре фазового перехода; φ — индекс температурно-полевого кроссовера

$$\varphi = \beta + \gamma, \quad (3)$$

$g(X)$ и $f(Y)$ удовлетворяют соотношениям

$$g(X) \rightarrow g_0 - g_1 X, \quad X \rightarrow 0; \quad f(Y) \rightarrow g_3, \quad Y \rightarrow 0,$$

$$g(X) \rightarrow -g_2 X^{1/\delta}, \quad X \rightarrow \infty; \quad f(Y) \rightarrow g_4 Y^{-1}, \quad Y \rightarrow \infty. \quad (4)$$

Разложение (1) вблизи T_f по степеням H дает

$$\chi_{nl} = a_2 t^{-\gamma} H^2 + a_4 t^{-(2\gamma+\beta)} H^4 + \dots \quad (5)$$

и позволяет определить критические индексы γ и β .

Для получения χ_{nl} мы измерили намагниченность M в полях до 150 Э в области температуры замораживания, определенной по максимуму начальной восприимчивости в постоянном поле. Методика эксперимента описана в [10]. Затем кривые $M(H)$ дифференцировались по H . На рис. 4 показаны полученные таким путем кривые $\chi(H)$ при разных температурах. Экстраполяцией этих кривых к нулевому полю было определено χ_0 при разных температурах, что позволило выделить χ_{nl} , пользуясь соотношением $\chi = \chi_0 - \chi_{nl}$.

На рис. 5 представлена зависимость χ_{nl} от температуры в различных магнитных полях. Видно, что на всех кривых наблюдается максимум при 6.3 К. В соответствии с теорией, развитой в [8, 9], именно эту температуру следует считать температурой фазового перехода СС—парамагнетизм.

Критический индекс γ определялся следующим образом. По начальному

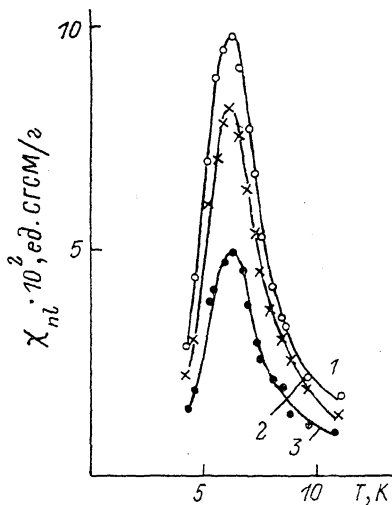


Рис. 5. Зависимость нелинейной магнитной восприимчивости χ_{nl} от температуры в разных магнитных полях: $H=15$ (1), 10 (2) и 5 Э (3).

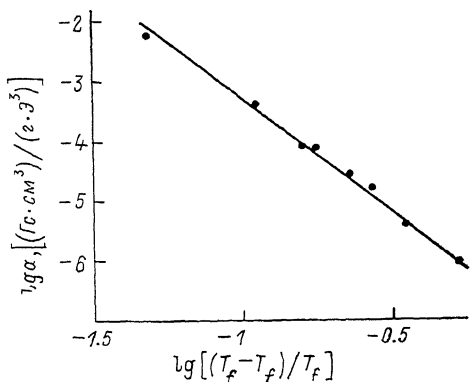


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента $a = a_2 t^{-\gamma}$ в выражении (5) в двойном логарифмическом масштабе.

наклону кривых $\chi_{nl}(H^2)$ был определен коэффициент $a = a_2 t^{-\gamma}$ в соответствии с выражением (5). На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость $a(t)$, наклон которой дает величину $\gamma = 3.9 \pm 0.1$. Критический индекс δ был определен из полевой зависимости нелинейной восприимчивости в T_f . Действительно, как следует из скейлинговых соотношений (2) и (4), при $t=0$,

$$\chi_{nl} = g_3 H^{2/\delta}. \quad (6)$$

На рис. 7 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость $\chi_{nl}/\chi_0(H)$. Как видно из этого рисунка, переход к нелинейной зависимости $\lg(\chi_{nl}/\chi_0)$ от $\lg H$ происходит в полях, превышающих 50 Э, т. е. в области до 50 Э выполняются скейлинговые соотношения. Критический индекс δ , определенный по начальному наклону этой кривой, оказался равным 4.8 ± 0.1 . Из скейлингового соотношения $\beta = \gamma/(\delta - 1)$ определялся критический индекс β : $\beta = 1 \pm 0.2$.

На рис. 8 в двойном логарифмическом масштабе представлена скейлинговая функция $g(X)$ из соотношения (1). Экспериментальные точки в области температур $t < 0.5$ и полей до 50 Э удовлетворительно ложатся на одну кривую. При построении графика $g(X)$ взяты следующие значения: $T_f = 6.3$ К, $\beta = 1$, $\gamma = 3.9$, $\delta = 4.8$. При больших значениях X скейлинговая функция должна стремиться к пределу $X^{1/\delta}$. Как видно из рис. 8, $1/\delta \sim 1/5$, т. е. $\delta \sim 5$, что хорошо согласуется с приведенным выше значением 4,8, полученным из соотношения (6).

Критические экспоненты спиновых стекол

Состав	γ	β	δ	Метод исследования	Ссылка
1 2.9±0.3	1 0.5	2	Теория среднего поля Монте-Карло моделирование изин-товский трехмерной системы ($\pm J$ модель)	[9, 11-15] [16]	
3	0.45		Монте-Карло моделирование изин-товской трехмерной системы ($\pm J$ модель)	[17, 18]	
3.42	0.4		Монте-Карло моделирование изин-товской трехмерной системы (гауссоно распределение)	[18]	
3.8±0.1	1.1±0.1	4.5±0.5	Измерение нелинейной восприимчивости	[19]	
1.2±0.1	4.1±0.2	2.4±0.4	То же	[6, 10]	
1.2±0.1	1.2±0.2	2.0±0.1			
1.4±0.1	1.4±0.2	2.0±0.4			
3.9±0.1	1.0±0.2	4.8±0.1		Наст. раб.	
2.4÷4.6	0.38÷1.4	2÷10		[6]	

Аморфный $Al_2O_3 \cdot MnO \cdot SiO_2$ (40, 10, 50 мол.% Mn)

$xCuCr_2Se_4 - (1-x)Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2Se_4$

$x=0$

$x=0.4$

$x=0.03$

$Cu_{2/3}Ge_{1/3}Cr_2S_4$

Другие соединения—СС

В таблице приводятся значения критических экспонент, полученных в теории среднего поля [9, 11-15] и из численного моделирования трехмерной изинговской системы по методике Монте-Карло [16-18]. Здесь же приводятся экспериментально полученные значения критических индексов для ряда СС. Видно, что экспериментальные значения критических ин-

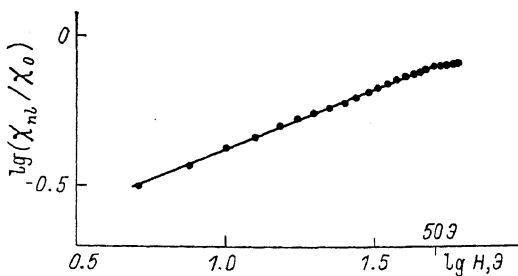


Рис. 7. Полевая зависимость χ_{nl}/χ_0 в двойном логарифмическом масштабе при температуре замораживания $T_f=6.3$ К.

дексов лежат в следующих пределах: $2.1 \leq \gamma \leq 4.6$, $0.38 \leq \beta \leq 1.4$, $2 \leq \delta \leq 10$. Полученные в данной работе значения γ , β и δ лежат также в указанных пределах и наиболее близки к полученным для аморфного алюмосиликата марганца. В то же время они отличаются от полученных в теории среднего поля и при численном моделировании. Как видно из

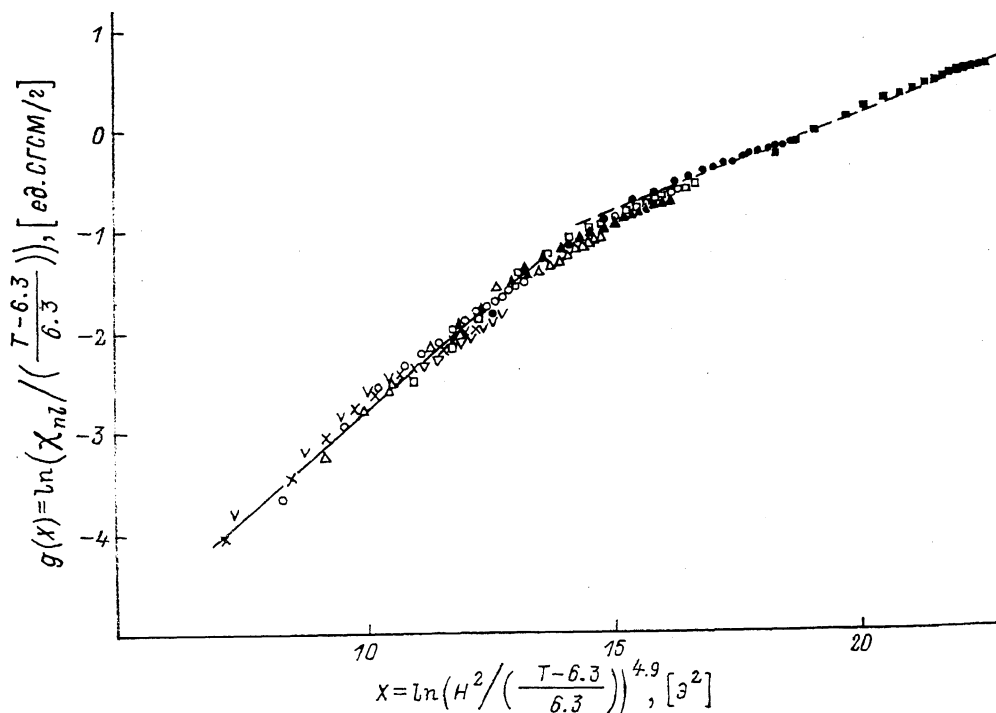


Рис. 8. Скейлинговая функция $g(X)=\chi_{nl}/\chi_0$ в зависимости от $X=H^2/t^{\beta+\gamma}$ в двойном логарифмическом масштабе для $T_f=6.3$ К, $\beta=1$, $\gamma=3.9$, $\delta=4.8$.

Сплошная прямая указывает начальный наклон графика функции $g(X)$, равный 0.4; штриховая прямая соответствует асимптотике этой функции при $X \rightarrow \infty$, наклон которой равен 1/5.

этой таблицы значения критических индексов изменяются в спиновых стеклах от материала к материалу. По мнению Барбары и Малоземова [20], отличие экспериментально определенных критических экспонент от предсказываемых теорией среднего поля вызвано тем, что в СС нельзя пренебрегать флуктуациями локальных полей по сравнению со средним, так как последнее мало из-за конкуренции между обменными взаимодействиями. Другая причина, по их мнению, — это большой размер критической области.

Список литературы

- [1] Белов К. П., Королева Л. И., Цветкова Н. А., Попов Ю. Ф., Гордеев И. В., Кеслер Я. А., Титов В. В., Кочаров А. Г. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 2. С. 96—99.
- [2] Белов К. П., Королева Л. И., Кузьминых А. И., Усанян С. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1298—1301.
- [3] Pinch H. L., Woods M. J., Lopatin E. // Mat. Res. Bull. 1970. V. 5. N 6. P. 425—430.
- [4] Plumier R., Lotgering F. K., Stapele R. P. // J. Physique. 1977. V. C1-32. Suppl. N 2—3. P. 324—325.
- [5] Binder K., Yuong A. P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. N 4. P. 801—976.
- [6] Koroleva L. I., Virovets T. V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. N 1. P. 431—442.
- [7] Malozemoff A. P., Imry Y., Barbara B. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. P. 7672—7677.
- [8] Chalupa J. // Solid State Commun. 1977. V. 22. N 5. P. 315—317; V. 24. N 6. P. 429—431.
- [9] Suzuki M. // Progr. Theor. Phys. 1977. V. 58. N 4. P. 1151—1165.
- [10] Абрамович А. И., Вировец Т. В., Королева Л. И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 9. С. 1066—1074.
- [11] Toulouse G., Gabay M. // J. Physique Lett. 1981. V. 42. N 5. P. L103—106.
- [12] Sherrington D., Kirkpatrick S. // Phys. Rev. Letters. 1975. V. 35. N 26. P. 1792—1796.
- [13] Sherrington D. // J. Phys. C. 1975. V. 8. N 10. P. L208—L212.
- [14] Parisi G., Toulouse G. // J. Physique Lett. 1978. V. 41. N 15. P. L361—L364.
- [15] Vannimenus J., Toulouse G., Parisi G. // J. Physique. 1981. V. 42. N 4. P. 565—571.
- [16] Ogielski A. T. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 11. P. 7384—7398.
- [17] Bhatt R. N., Young A. P. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 9. P. 924—927.
- [18] Bhatt R. N., Young A. P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 10. P. 5606—5614.
- [19] Hunter G. W., Wenger L. E. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5750—5753.
- [20] Barbara B., Malozemoff A. P. // J. Less-Common Metals. 1983. V. 94. N 1. P. 45—57.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
29 июня 1990 г.