

## Состояние спинового стекла и возвратное к состоянию спинового стекла поведение в сульфоспинелях железа с разбавленными А- и В-подрешетками

© А.И. Абрамович, Л.И. Королева, Л.Н. Лукина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

E-mail: koroleva@ofef43.phys.msu.su

(Поступила в Редакцию 18 мая 1998 г.)

Изучены магнитные и электрические свойства новых составов со структурой шпинели  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_2\text{S}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.33$ ) (I),  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$ . Эти составы являются полупроводниками *p*-типа и имеют магнитные свойства, характерные для следующих типов магнитного порядка: ферримагнитного (состав с  $x = 0.1$  системы I), спин-стеклообразного (состав с  $x = 0.33$  системы I и состав  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$ ) и возвратного к состоянию спинового стекла поведения (состав с  $x = 0.2$  системы I и состав  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$ ). Для составов — спиновых стекол зависимость температуры замораживания  $T_f$ , определенной как температура максимума начальной магнитной восприимчивости, от температуры и магнитного поля подчиняется соотношению Алмейды–Таулесса, а зависимость  $T_f$  от частоты магнитного поля — степенному закону. Для составов — спиновых стекол и составов с возвратным поведением в районе  $T_f$  обнаружен большой максимум модуля отрицательного изотропного магнитосопротивления, достигающий 15% для спиновых стекол и 30% — для составов с возвратным поведением. Для составов с возвратным поведением обнаружено изменение энергии активации проводимости в районе  $T_f$  примерно на 2 порядка. Эти опытные факты указывают на то, что переходы спиновое стекло–парамагнетик в составах — спиновых стеклах и спиновое стекло — дальний магнитный порядок являются фазовыми переходами, а в спин-стеклообразной области имеются ферромагнитные кластеры типа ферронов. Это первые спиновые стекла среди халькошпинелей с магнитоактивными ионами в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках.

В настоящей работе обнаружены и подробно исследованы состояние спинового стекла (СС) и возвратное к состоянию СС поведение в хромных сульфоспинелях железа с разбавленными тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) подрешетками. До настоящего времени состояние СС наблюдалось в халькошпинелях с магнитоактивными ионами в одной из подрешеток. Так, например, описано состояние СС в  $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  [1],  $\text{Cu}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Me} = \text{In}, \text{Ga}$ ) [2],  $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  [3],  $\text{CdCr}_2\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$  [4],  $\text{ZnCr}_2\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$  [5] и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{S}_4$  [6]. Представляло интерес выяснить, возможно ли существование состояния СС в халькошпинелях, когда магнитоактивные ионы находятся одновременно в А- и В-подрешетках. Так как в шпинелях межподрешеточный косвенный антиферромагнитный (АФМ) обмен значительно сильнее обмена внутри подрешеток, возможность существования состояния СС в таких халькошпинелях далеко не очевидна. Так, в соединении  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  со структурой нормальной шпинели, разбавленные составы которой рассмотрены в данной работе, величины обменных интегралов следующие:  $J_{\text{Cr-Cr}} = \pm 1 \text{ K}$  и  $J_{\text{Cr-Fe}} = -10 \text{ K}$  [7].

Изучению СС посвящено большое количество работ, описанных, например, в обзорах [8–12] и монографиях [13,14]. Однако некоторые основные вопросы остались неразрешенными. Не ясна природа СС и есть ли это новая фаза, а также существует ли термодинамический фазовый переход СС–парамагнетик (ПМ) или СС–дальний магнитный порядок (ДМП). В настоящее время к СС относят те вещества, у которых наблюдается

максимум начальной магнитной восприимчивости при некоторой температуре  $T = T_f$ , которую обычно называют температурой замораживания, зависимость магнитных свойств при  $T < T_f$  от термомагнитной истории образца и от времени и отсутствие дальнего магнитного порядка из данных нейтронной дифракции. Однако такими же свойствами обладают, кроме истинных СС, и суперпарамагнетики. В отличие от истинных СС у суперпарамагнетиков отсутствует фазовый переход, а в  $T_f$  происходит лишь термическое блокирование моментов кластеров, и их ”замораживание” является динамическим неравновесным явлением. В суперпарамагнетиках  $T_f$ , температура максимума начальной восприимчивости, измеренной в переменном магнитном поле частоты  $\omega$ , зависит от  $\omega$  по закону Аррениуса

$$1/\omega = 1/\omega_0 \exp[E/(kT_f)], \quad (1)$$

где  $\omega_0 \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$  — частотный фактор, равный обратному минимальному времени релаксации,  $E$  — величина энергии, необходимой для того, чтобы перебросить магнитный момент кластера в противоположное направление (например, под действием термического возбуждения). Оказалось, что практически во всех известных в настоящее время СС, за исключением разбавленного сплава  $\text{AgMn}$  [15], наблюдается частотная зависимость  $T_f$ , правда, в большинстве случаев несколько отличающаяся от закона Аррениуса. Вопрос о существовании фазового перехода в реальных материалах, отнесенных к СС, широко обсуждается в литературе. Однако до сих пор не получено однозначного ответа на этот вопрос.

Таблица 1. Основные магнитные и электрические характеристики исследованных составов

Состав	$\Theta$ , К	$M_{4.2\text{К}}$ , $\mu\text{В}$	$M_{sp}$ , $\mu\text{В}$	$M_{ng}$ , $\mu\text{В}$	$T_C$ , К	$T_f$ , К	$\rho$ , $\Omega \cdot \text{см}$	
							80 К	293 К
$\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}\text{S}_4$	-60	0.91	1.8	1.44	120		1100	31.9
$\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$	-76	0.52	1.6	1.28	87	65	4500	25.6
$\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$	-200	0.18	1.31	1.04		36	$25 \cdot 10^4$	1082
$\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$	35	0.22	0.65	0.52	110	60	2185	7.8
$\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$	158	0.35	0.98	0.78		29	67.5	1.3

В данной работе приводятся следующие экспериментальные свидетельства существования фазовых переходов СС–ПМ и СС–ДМП в указанных выше материалах: выполнение соотношений динамического скейлинга и некоторых соотношений теории среднего поля, а также особенности электросопротивления и магнитосопротивления (МС) в районе указанных переходов. Кроме того, большое отрицательное МС в районе  $T_f$ , обнаруженное в рассмотренных материалах, свидетельствует о том, что в фазу СС входят ферромагнитные (ФМ) кластеры типа ферронов [16].

## 1. Образцы и техника эксперимента

Поликристаллические образцы системы твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{S}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.33$ ) и составы  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$ ,  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  были получены методом твердофазного синтеза из высококачественных элементов сотрудниками химического факультета МГУ Кеслером и Филимоновым [17]. Соответствующая смесь исходных элементов подвергалась серии отжигов при температурах 800–1100 К (перед каждым отжигом она измельчалась, гомогенизировалась и прессовалась в таблетки) в откачанных до 10 бар и затем запаянных кварцевых ампулах.

Для анализа полученных образцов использовались рентгенофазовый анализ (РФА) [фильтрованное  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение], а также эффект Мессбауэра (ЯГР) на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  при 90 и 300 К. Образцы по данным РФА представляют собой однофазную шпинель (пространственная группа  $\text{Fd}3\text{m}$ ). С помощью метода характеристических расстояний, хорошо зарекомендовавшего себя для соединений с плотнейшей упаковкой по аниону [18], в работе [17] было установлено, что ионы  $\text{Sn}^{4+}$  занимают только октаэдрические позиции. С помощью этого метода и ЯГР было выяснено, что тетраэдрические позиции в той или иной степени заселены ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .

Спектры ЯГР состава  $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$  на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  были сняты при  $T = 90$  и 300 К (рис. 2 работы [17]). Оказалось, что при  $T = 300$  К они содержат ярко выраженный асимметричный дублет с квадрупольным расщеплением 1.0 mm/s, причем изомерный сдвиг соответствует тетраэдрическому иону  $\text{Fe}^{2+}$  (0.54 mm/s относительно металлического Fe), что можно связать с искажением тетраэдрического окружения ионов железа и появлением

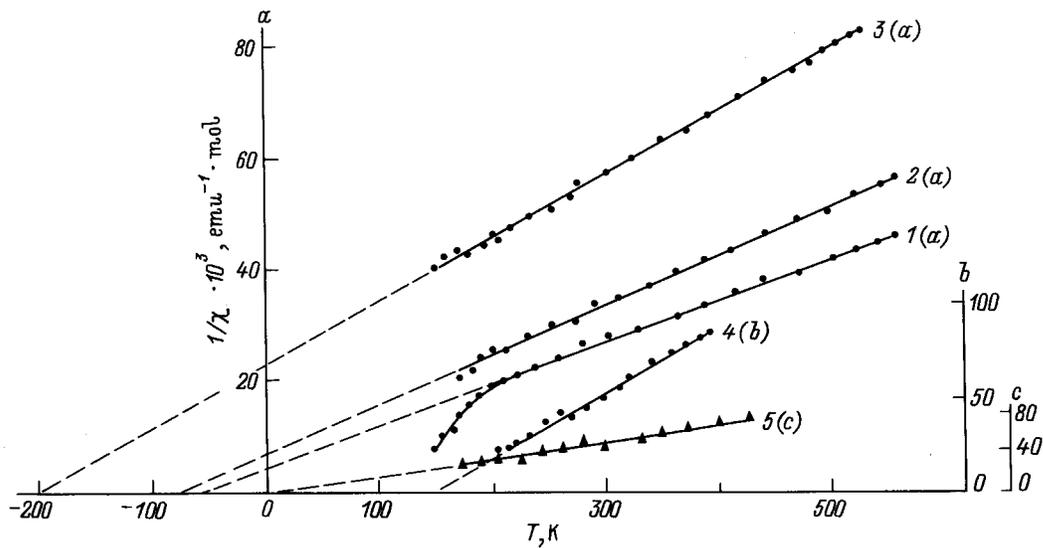
осевой симметрии. Это указывает на частичное упорядочение ионов железа и вакансий в тетраэдрической подрешетке, которое приводит к понижению истинной симметрии, не детектируемое РФА. Эти соединения синтезированы впервые.

Измерения намагниченности проводились либо баллистическим методом с использованием многослойного сверхпроводящего соленоида, либо с помощью вибрационного магнетометра в электромагните. Для измерения начальной восприимчивости в постоянном магнитном поле использовался однослойный сверхпроводящий соленоид, при этом кривые намагниченности, полученные с помощью баллистического метода, дифференцировались по полю. Для измерения магнитной восприимчивости в слабых переменных магнитных полях был применен цифровой феррометр Ф5063. Для измерения парамагнитной восприимчивости был использован весовой метод Фарадея с электромагнитной компенсацией. Электросопротивление было измерено четырехзондовым методом.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

1) Переход от ферромагнетизма к состоянию спинового стекла в системе твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{S}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.33$ ). Состояние спинового стекла в составе  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  и возвратное к состоянию спинового стекла поведение в составе  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$ . В табл. 1 представлены основные магнитные и электрические характеристики составов, указанных в заглавии данного пункта. Здесь  $\Theta$  — парамагнитная точка Кюри,  $T_C$  — температура Кюри,  $M_{4.2\text{К}}$  — магнитный момент на химическую формулу, определенный из намагниченности при 4.2 К,  $M_{sp}$  и  $M_{ng}$  — теоретические магнитные моменты на химическую формулу, полученные из чисто спиновых и нейтронографических значений моментов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  соответственно при антиферромагнитном (АФМ) упорядочении моментов, входящих в А- и В-подрешетки (мы полагали нейтронографические значения моментов ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  равными 4.2 и 2.9  $\mu\text{В}$  соответственно).

Оказалось, что все образцы являются полупроводниками с  $p$ -типом проводимости. Как видно из химической



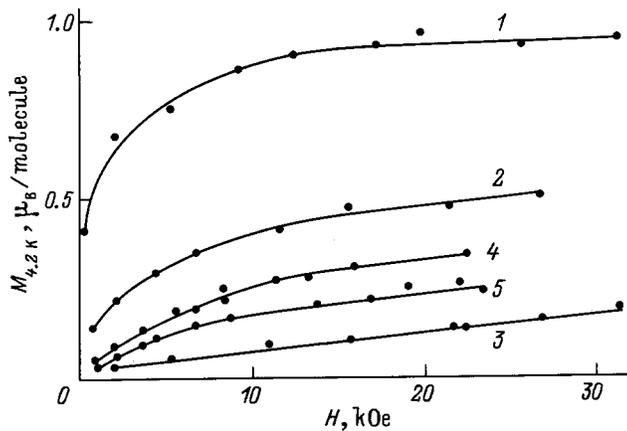
**Рис. 1.** Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi$  составов системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{S}_4$  с  $x$ , равным 0.1 (1), 0.2 (2), 0.33 (3), и составов  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  (4) и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  (5). Масштабы по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$  разные.

формулы системы твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{S}_4$  (1), с ростом  $x$  возрастает дефицит ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрической подрешетке и одновременно увеличивается разбавление октаэдрической подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$ . Состав с  $x = 0.1$  системы (1) имеет магнитные свойства, типичные для ферромагнетика: парамагнитная восприимчивость  $\chi$  подчиняется закону Нееля (рис. 1) и изотермы намагниченности насыщаются в поле 6 кОе как при  $T = 4.2$  К (рис. 2), так и при  $77 \leq T \leq 110$  К. Однако величина магнитного момента  $M_{4.2\text{К}}$  почти в 2 раза ниже величины  $M_{sp}$  и  $M_{ng}$  (табл. 1). Температура Кюри этого состава, определенная с помощью метода Белова–Аррота, равна 120 К. Занижение величины  $M_{4.2\text{К}}$ , по-видимому, связано с наличием ми-

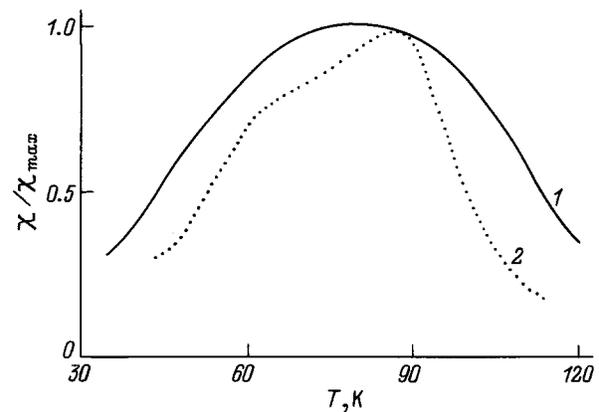
крообластей с разрушенным магнитным порядком. Это разрушение может быть вызвано фрустрацией связей из-за разбавления  $B$ -подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$  и наличием вакансий в  $A$ -подрешетке.

Для составов с  $x = 0.2$  и  $0.33$  системы 1 изотермы намагниченности не насыщаются вплоть до 35 кОе при 4.2 К (рис. 2) и до 10 кОе при  $T \geq 77$  К (здесь указаны максимальные поля, в которых производились измерения). Парамагнитная восприимчивость этих составов подчиняется закону Кюри–Вейсса (рис. 1).

Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  в постоянном и переменном магнитных полях состава с  $x = 0.2$  показана на рис. 3. Как видно из этого рисунка,  $\chi$  резко уменьшается с падением

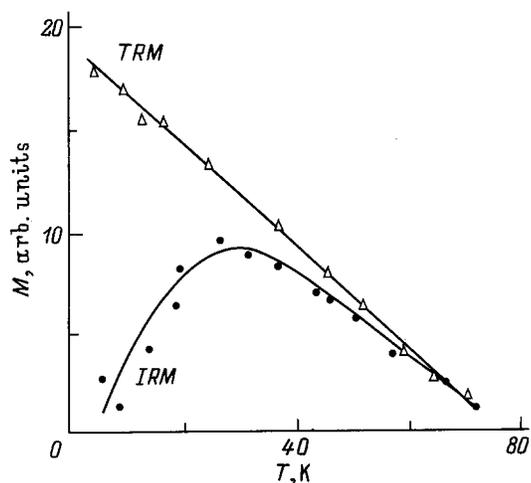


**Рис. 2.** Зависимость магнитного момента на химическую формулу  $M_{4.2\text{К}}$  от магнитного поля  $H$  при температуре 4.2 К составов системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_{2x}\text{S}_4$  с  $x$ , равным 0.1 (1), 0.2 (2), 0.33 (3), и составов  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  (4) и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  (5).

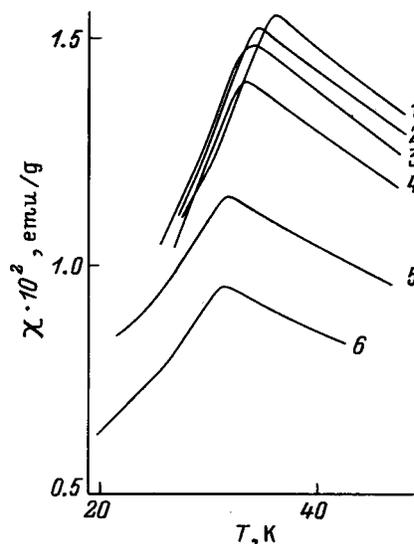


**Рис. 3.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$ , нормализованной к ее максимальному значению  $\chi_{\text{max}}$ , в постоянном магнитном поле  $H = 30$  Ое (1) и в переменном поле  $H = 0.3$  Ое с частотой  $\omega = 200$  Гц (2) образца  $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$ .

температуры от  $T_f = 65$  К, что типично для возвратного к состоянию СС поведения. Температура Кюри  $T_C = 87$  К была определена по максимуму на кривой 2 (рис. 3). Были получены доказательства существования состояния СС ниже  $T_f$ , а именно наблюдалась зависимость магнитных свойств  $T_f$  от условий охлаждения. Так, на рис. 4 приводятся температурные зависимости термоостаточной намагниченности образца, охлажденного в поле  $H = 57.5$  Ое от  $T > T_f$  до  $T = 4.2$  К, и изотермической остаточной намагниченности, полученной для образца, охлажденного до 4.2 К в отсутствие поля. Видна существенная разница между этими кривыми ниже



**Рис. 4.** Температурная зависимость остаточной намагниченности образца, состава  $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$ , охлажденного в поле 57.5 Ое от  $T = 90$  до 4.2 К (TRM) и охлажденного без поля (IRM).



**Рис. 5.** Температурная зависимость начальной магнитной восприимчивости  $\chi$  в переменном магнитном поле с частотой 500 Hz ( $H = 0.3$  Ое) и воздействие на эту зависимость постоянного магнитного поля  $H$ , равного 0 (1), 10 (2), 20 (3), 35 (4), 50 (5) и 70 Ое (6), для состава  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$ . Постоянное магнитное поле приложено параллельно переменному.

$T_f = 65$  К. Наблюдалось и смещение петли гистерезиса по оси  $H$  образца, охлажденного в указанном выше поле до 4.2 К, тогда как для охлажденного без поля образца петля была симметричной.

Состав с  $x = 0.33$  системы 1 обладает магнитными свойствами, характерными для СС. Так, на температурной зависимости начальной восприимчивости, измеренной в переменном магнитном поле (интервал частот измерения  $0.3 \leq \omega \leq 2$  kHz), наблюдается максимум при  $T_f$ , который довольно быстро подавляется небольшим постоянным магнитным полем, приложенным параллельно переменному (рис. 5). Намагниченность  $\sigma$  в постоянном поле  $H = 46$  Ое 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  $T = 4.2$  К, расположена значительно выше, чем кривая  $\sigma(T)$  образца, охлажденного до 4.2 К в отсутствие поля (последняя кривая получена при нагревании образца, при этом поле включалось только на время измерения).

Состав  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  обладает магнитными свойствами, сходными с описанными выше для состава с  $x = 0.33$  системы 1, характерными для состояния СС. Магнитные свойства состава  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  похожи на свойства состава с  $x = 0.2$ , присущие возвратному к состоянию СС поведению. Парамагнитная восприимчивость указанных составов подчиняется закону Кюри–Вейсса (рис. 1). Изотермы намагниченности этих составов при 4.2 К представлены на рис. 2. Видно, что эти кривые не испытывают насыщения, а величина  $M_{4.2\text{K}}$  при  $H = 30$  кОе много ниже величин  $M_{sp}$  и  $M_{ng}$ , представленных в табл. 1.

2) Динамика спин-стеклообразного замораживания. В исследованных нами составах-СС обнаружена зависимость температуры замораживания, определенной по максимуму начальной восприимчивости в переменном магнитном поле, от частоты  $\omega$  этого поля. Как отмечалось выше, почти во всех реальных материалах, отнесенных к СС, наблюдается частотная зависимость  $T_f$ . Однако оказалось, что в этих материалах время релаксации  $\tau$  в районе температуры замораживания возрастает быстрее, чем по закону Аррениуса (1), характерному для суперпарамагнетиков, и в ряде случаев подчиняется эмпирическому закону Вогеля–Фулчера [8]

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

где  $\tau_0 \approx 10^{-12}$  с — минимальное время релаксации,  $E$  — величина с размерностью энергии. Поскольку время релаксации  $\tau$  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  $\tau$  подчиняется степенному закону [19]

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

Здесь  $z$  — динамический индекс, а  $\nu$  — критический индекс корреляционной длины Эдвардса–Андерсона.

Таблица 2. Подгонка зависимости  $T_f(\omega)$  под законы (1)–(4)

Состав	$T_f, \text{K}$	Закон Аррениуса (1)		Обобщенный закон Аррениуса (4)		Степенной закон (3)			Закон Вогеля–Фульчера (2)		
		$\tau_0, \text{s}$	$E, \text{meV}$	$\tau_0, \text{s}$	$z\nu$	$\tau_0, \text{s}$	$z\nu$	$T^*, \text{K}$	$\tau_0, \text{s}$	$E, \text{meV}$	$T_0, \text{K}$
$\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$	35	$5.3 \cdot 10^{-27}$	170.4	$10^{-12}$	2.5	$1.9 \cdot 10^{-10}$	7.6	32	$3.0 \cdot 10^{-12}$	23.3	23
				$10^{-9}$	3.8	$2.0 \cdot 10^{-11}$	9.6	31	$1.5 \cdot 10^{-11}$	20	24
						$2.7 \cdot 10^{-12}$	11.7	30			
						$7.2 \cdot 10^{-12}$	10.7	30.5			
$\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$	31.2	$2.4 \cdot 10^{-27}$	182.5	$10^{-12}$	2.9	$6.7 \cdot 10^{-11}$	7.4	30	$10^{-12}$	21	22
				$10^{-11}$	3.6	$2.0 \cdot 10^{-11}$	8.5	29.5	$5 \cdot 10^{-12}$	17.6	23
				$10^{-10}$	3.9	$4.0 \cdot 10^{-12}$	9.7	29	$2.5 \cdot 10^{-11}$	14.4	24
						$3.0 \cdot 10^{-13}$	12.2	28	$2.5 \cdot 10^{-11}$		

Предпринятое Огиельским [20] 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 [21]. Для  $\tau$  они получили следующее соотношение, получившее название обобщенного закона Аррениуса:

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

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.

Для ряда реальных СС зависимость  $T(\omega)$  сравнивалась с тремя перечисленными выше законами, и в зависимости от того, какому закону подчинялась эта зависимость, делался вывод о наличии или отсутствии фазового перехода при температуре, отличной от нуля, для данного СС. В настоящей работе произведена подгонка зависимости  $T(\omega)$  под законы (1)–(4) для описанных выше новых соединений, в которых нами обнаружено состояние СС, а именно для  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$ . Для этого в двойном логарифмическом масштабе строились экспериментальные зависимости (1)–(4), при этом в качестве  $\tau$  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  $\tau_0$  в (4). Для степенного закона и закона Вогеля–Фульчера в качестве  $T_0$  и  $T^*$  подставлялись температуры замораживания, определенные по максимуму начальной восприимчивости, измеренной в постоянном магнитном поле, а также нескольких близких к ним температур. Из построенных зависимостей отбирались те, где точки удовлетворительно ложатся на прямые линии, с помощью которых определялись величины  $\tau_0$  в законе Аррениуса,  $\tau_0$  и  $E$  в законе Вогеля–Фульчера,  $\tau_0$  и  $z\nu$  в степенном законе, а также  $z\nu$  в обобщенном законе Аррениуса. В табл. 2 представлены значения  $\tau_0$ ,  $z\nu$  и  $E$ , определенные из наиболее удачных подгоночных параметров для каждого закона. Как видно из этой

таблицы, зависимости  $T(\omega)$  для обоих составов лучше всего соответствует степенной закон (3). Закон Вогеля–Фульчера (3) дает нереально малую величину  $T_0$ , а закон Аррениуса (1) — сильно заниженные значения  $\tau_0$ . Обобщенный закон Аррениуса (4) для трехмерного случая дает завышенное  $\tau_0$  для лучшей подгонки у  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$  и заниженное значение  $z\nu$  для лучшей подгонки у  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$ . Выполнение степенного закона для зависимости  $T(\omega)$  свидетельствует в пользу того, что в рассматриваемых СС имеет место фазовый переход СС–ПМ.

3) Выполнение соотношения Алмейды–Таулесса для составов-спиновых стекол. В теории среднего поля СС было показано, что на плоскости  $(H, T)$  существует линия, ниже которой параметр порядка Эдвардса–Андерсона нестабилен [11]. Это так называемая линия Алмейды–Таулесса в модели Изинга

$$1 - [T_f(H)/T_f(0)] \sim H^{2/3}. \quad (5)$$

Здесь  $T_f(H)$  — температура замораживания, измеренная в магнитном поле  $H$ , а  $T_f(0)$  — температура замораживания, измеренная в нулевом магнитном поле. Оказалось, что в реальных СС зависимость  $T_f(H)$  подчиняется соотношению (5). Эти эксперименты рассматривались как доказательства справедливости теории среднего поля для этих СС и существования соответствующего ей фазового перехода [8–14]. В данной работе для СС-составов  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  исследовано влияние постоянного магнитного поля на температуру замораживания, определенную по максимуму начальной восприимчивости  $\chi$ , измеренной в переменном магнитном поле. На рис. 5 в качестве примера представлена зависимость  $\chi(T)$  и воздействие на нее постоянного магнитного поля  $H$ , приложенного параллельно переменному, для состава  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$ . Из рис. 5 видно, что при возрастании величины постоянного поля  $\chi_{\text{max}}$  уменьшается, а сам максимум смещается в сторону более низких температур. На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость  $\{1 - [T_f(H)/T_f(0)]\}$  от  $H$  для состава  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$ .

Видно, что точки удовлетворительно ложатся на прямую линию, при этом тангенс угла наклона равен 0.61,

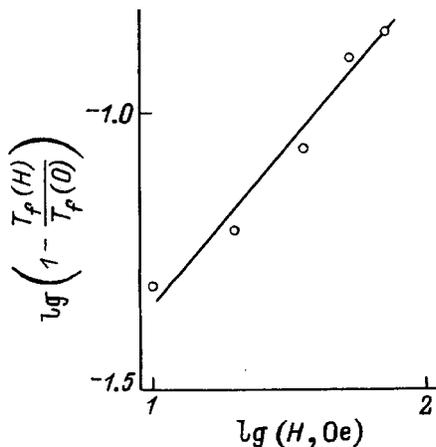


Рис. 6. Зависимость  $\{1 - [T_f(H)/T_f(0)]\}$  от  $H$  в двойном логарифмическом масштабе для состава  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$ .

что очень близко к показателю степени  $2/3$  в соотношении Алмейды–Таулесса (5). Этот факт свидетельствует в пользу существования фазовых переходов СС–ПМ в указанных выше материалах.

4) Особенности магнитосопротивления в районе температуры замораживания. Как показало изучение температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho$ , все изученные в данной работе составы являются полупроводниками. Величины  $\rho$  указанных составов приводятся в табл. 1. Измерение коэффициента термоэдс при  $T = 77$  и  $293$  К показало, что все составы имеют  $p$ -тип проводимости.

На температурной зависимости магнитосопротивления составов-СС и составов с возвратным поведением обнаружены особенности в районе температуры замораживания. В качестве примера на рис. 7 и 8 показана зависимость МС от температуры в разных магнитных полях для состава  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  с состоянием СС и состава с  $x = 0.2$  системы I с возвратным поведением. Из этих рисунков видно, их МС отрицательно и, как показали наши измерения, изотропно. Изотермы МС не насыщаются вплоть до максимальных полей  $30$  кОе, в которых производились измерения. Как видно из рис. 7, для состава СС модуль МС проходит через максимум в районе  $T_f$  и в максимуме достигает большой величины  $\sim 15\%$  в поле  $30$  кОе. Для состава с возвратным поведением абсолютная величина МС  $|\Delta\rho/\rho|$  в максимуме имеет еще большую величину  $\sim 30\%$  в поле  $30$  кОе (рис. 8). Из рис. 8 видно, что этот максимум округлен и более широкий, чем для спин-стекольного состава; он простирается в температурной области, захватывающей как  $T_f = 65$  К, так и  $T_C = 85$  К. На вставке к рис. 8 в двойном логарифмическом масштабе показана зависимость  $\rho(T)$  состава с  $x = 0.2$  системы I с возвратным поведением; видно, что в районе  $T_f$  энергия активации проводимости  $E_a$  изменяется примерно на два порядка ( $E_a = 3.7 \cdot 10^{-4}$  эВ в области СС и  $E_a = 4 \cdot 10^{-2}$  эВ в области с ДМП). Похожее

на описанное выше поведение МС и  $\rho$  наблюдалось нами и для составов с  $x = 0.33$  системы I (состав СС) и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  (состав с возвратным поведением).

Эти особенности МС и удельного электросопротивления указывают на существенную перестройку спиновой системы при температуре  $T_f$ . Ранее гигантский максимум  $|\Delta\rho/\rho|$  в районе  $T_f$  наблюдался для  $\text{Cu}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  ( $\text{Me}=\text{In}, \text{Ga}$ ) и  $\text{Cu}_{2/3}\text{Ge}_{1/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$  [22]. Следует заметить, что при измерении МС к образцу прикладываются большие поля, в которых, как правило, максимум или излом на кривых восприимчивости уже подавлен. Эти особенности МС и удельного электросопротивления указывают на существенную перестройку спиновой системы в  $T_f$  и являются прямым доказательством существования фазового перехода СС–ПМ и СС–ДМП.

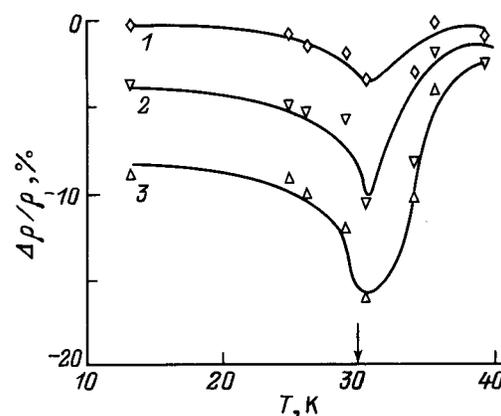


Рис. 7. Температурная зависимость магнитосопротивления состава  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  в магнитных полях, равных  $2$  (1),  $16$  (2) и  $33$  кОе (3).

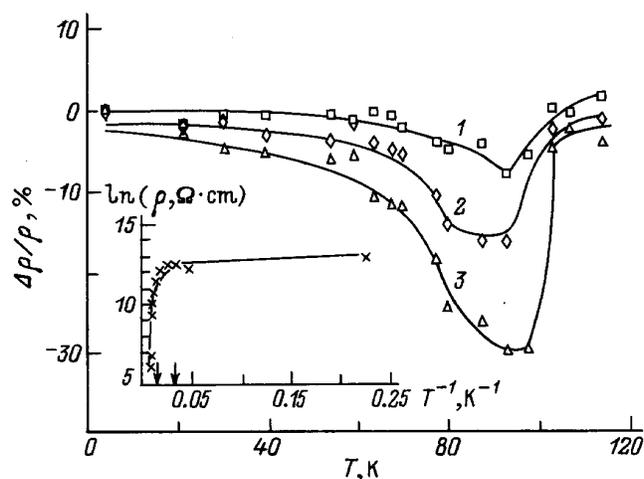


Рис. 8. Температурная зависимость магнитосопротивления состава  $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$  в магнитных полях, равных  $2$  (1),  $17$  (2) и  $32$  кОе (3). На вставке — зависимость  $\ln \rho$  от  $(1/T)$ .

### 3. Природа спин-стеклообразного состояния

Приведенные в разделе 2 экспериментальные факты указывают на то, что в исследованных соединениях  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{1.33}\text{Sn}_{0.67}\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.165}\text{CrSn}_{0.835}]\text{S}_4$  наблюдается состояние СС, а в соединениях  $\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_{0.67}[\text{Fe}_{0.33}\text{Cr}_{0.67}\text{Sn}]\text{S}_4$  — возвратное к состоянию СС поведение, при этом переходы к ПМ-состоянию в первых двух составах и к состоянию с ДМП в двух последних являются фазовыми переходами. Основная причина, вызывающая в них состояние СС, — разбавление *A*- и *B*-подрешеток. Здесь в *A*-подрешетке имеется дефицит ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а в *B*-подрешетке ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  разбавлены диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$ . Как известно, в шпинельной структуре порог перколяции для октаэдрической подрешетки  $p = 0.401$  [23], а для тетраэдрической подрешетки  $p = 0.428$  [24]. Для составов-СС отношение количества магнитоактивных ионов к полному количеству ионов в октаэдрической подрешетке  $p = 0.665$  (первый состав) и  $p = 0.582$  (второй состав); для тетраэдрической подрешетки обоих составов это отношение  $p = 0.67$ . Приведенные значения не существенно сильно превышают указанные пороговые концентрации для *A*- и *B*-подрешеток. При разбавлении *A*- и *B*-подрешеток ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  располагаются в соответствующих подрешетках случайно, и хотя между ними существуют сильные АФМ-сверхобменные *A*–*S*–*B*-взаимодействия, эти связи не имеют периодической структуры. Вследствие этого состояние с дальним АФМ-порядком между моментами, расположенными в *A*- и *B*-подрешетках, не может осуществиться и устанавливается состояние СС. Это первые СС среди халькошпинелей с магнитоактивными ионами в *A*- и *B*-подрешетках.

Как указывалось в пункте 4 предыдущего раздела, в рассматриваемых СС наблюдался большой максимум  $|\Delta\rho/\rho|$  в районе  $T_f$ . Известно, что гигантский максимум  $|\Delta\rho/\rho|$  в районе температуры магнитного упорядочения характерен для примесных магнитных полупроводников [16], и его обычно связывают с наличием ферронов — ФМ-микрообластей, созданных автолокализацией носителей тока около примесей из-за выигрыша в энергии *s*–*d*-обмена. Внешнее магнитное поле разрушает ферроны, что приводит к большому отрицательному МС. Ферроны, очевидно, могут существовать и в разбавленном немагнитными ионами магнитном полупроводнике; при достаточно сильном разбавлении дальний магнитный порядок исчезает и в кристалле устанавливается состояние СС, при этом среди кластеров такого кластерного СС присутствуют кластеры ферронного типа. Вполне вероятно, что такая картина осуществляется и в рассмотренных в данной работе СС.

Авторы благодарны Я.А. Кеслеру и Д.С. Филимонову за приготовление образцов и их анализ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-02-19684а и 96-15-96429).

### Список литературы

- [1] К.П. Белов, Л.И. Королева, Н.А. Цветкова, Ю.Ф. Попов, И.В. Гордеев, Я.А. Кеслер, В.В. Титов. Письма в ЖЭТФ **31**, 9, 96 (1980).
- [2] Л.И. Королева, А.И. Кузьминых. ЖЭТФ **84**, 5, 1882 (1983).
- [3] L.I. Koroleva, T.V. Virovets, A.I. Abramovich, Ya.A. Kessler. J. Magn. Magn. Mater. **115**, 4, 311 (1992).
- [4] E. Vincent, J. Hammann, M. Alba. Solid State Commun. **58**, 1, 57 (1986).
- [5] M. Hamedoun, A. Wiedenmann, J.L. Dormann, M. Nogues, J. Rossat-Mignod. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **19**, 11, 1783 (1986).
- [6] J.J. Campo, F. Palacio, V. Sagredo, G. Attolini. Proc. Abstr. Int. Conf. on Magn. Warsaw, Poland (1994). P. 869.
- [7] P. Gibart, J.L. Dormann. Pellerin Phys. Stat. Sol. **36**, 1, 187 (1969).
- [8] K.H. Fischer. Phys. Stat. Sol. (b) **116**, 2, 357 (1983).
- [9] D. Chowdhury, A. Mookerjee. Phys. Rep. **114**, 1, 1 (1984).
- [10] C.Y. Huang, J. Magn. Magn. Mater. **51**, 1, 1 (1985).
- [11] K. Binder, A. Young. Rev. Mod. Phys. **58**, 4, 801 (1986).
- [12] С.Л. Гинзбург. Физика конденсированного состояния. Материалы XVI школы ЛИЯФ / Под ред. А.И. Окорочкова. РТП ЛИЯФ, Л. (1982). 43 с.
- [13] D. Chowdhury. Spin glasses and other frustrated systems. World Scient. Publ. Copte Lid, Singapore (1986). 523 p.
- [14] H. Maletta, W. Zinn. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. K.A. Gschneidner North Holland Amsterdam (1986). V. 12. P. 1.
- [15] E.D. Dahlberg, M. Hardiman, R. Orbach, J. Souletie. Phys. Rev. Lett. **42**, 6, 401 (1979).
- [16] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. М. (1979). 431 с.
- [17] Д.С. Филимонов, Я.А. Кеслер, К.В. Похолок. Неорган. материалы **32**, 8, 930 (1996).
- [18] Я.А. Кеслер. Неорган. материалы **29**, 2, 165 (1993).
- [19] P.C. Hohenberg, B.I. Halperin. Rev. Mod. Phys. **49**, 3, 435 (1977).
- [20] A.T. Ogielski. Phys. Rev. **B32**, 11, 7384 (1985).
- [21] K. Binder, A.P. Young. Phys. Rev. **B25**, 5, 2864 (1984).
- [22] A.I. Abramovich, T.V. Virovets, L.I. Koroleva. Phys. Lett. **A153**, 4/5, 248 (1991).
- [23] D. Fiorani, L. Gastaldi, A. Lapicciarella, S. Viticoli. Solid State Commun. **32**, 9, 831 (1979).
- [24] M.K. Sykes, D.S. Gaunt, M. Glenn. J. Phys. **A9**, 10, 1705 (1976).