

УДК 546.72.73.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ В ОБЛАСТИ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К FeCr_2S_4

© 2023 г. Г. Г. Шабунина¹, Е. В. Бушева¹, *, П. Н. Васильев¹, Н. Н. Ефимов¹, А. Д. Денищенко¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: busheva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принята к публикации 11.10.2023 г.

В работе статическим и динамическим методами исследована магнитная восприимчивость твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--CoCr}_2\text{S}_4$ для составов, прилегающих к FeCr_2S_4 . Магнитные измерения проводили в температурном интервале 5–300 К в постоянном (50 Э и 45 кЭ) и переменном магнитных полях при амплитуде $H_{AC} = 1$ Э и частотах переменного поля $\nu = 100, 1000$ и 10000 Гц. Определены температуры и природа магнитных превращений в системе. Показано, что температура ферромагнитного перехода (T_C) в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ увеличивается с увеличением концентрации кобальта. Для составов с $x = 0\text{--}0.5$ обнаружено существование спинового стекла, подтвержденное сдвигом максимумов на кривых температурной зависимости мнимой части динамической восприимчивости.

Ключевые слова: сульфохромит железа-кобальта, халькогенидные шпинели, магнитные свойства, ферромагнетик, спиновое стекло

DOI: 10.31857/S0002337X23110131, EDN: FTRCGU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве граничных соединений изучаемой системы твердых растворов взяты тетрасульфид дихрома-железа FeCr_2S_4 (ферромагнетик, $T_C \approx 170\text{--}185$ К) и тетрасульфид дихрома-кобальта CoCr_2S_4 (ферромагнетик, $T_C \approx 223$ К).

Повышенное внимание практиков к этим веществам обусловлено их уникальными свойствами: колоссальным магнитным сопротивлением, высокими магнитоэлектрическими и магнетостатическими параметрами и др. [1–11].

По данным нейтронографии, в FeCr_2S_4 магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} при $T = 4.2$ К равны 4.2 и $2.9 \mu_B$ [12] соответственно. Величина магнитного момента на молекулу FeCr_2S_4 , полученная из измерений намагниченности, равна $1.6 \mu_B$, что хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферромагнитной структуры [13–16]. Характер температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости также указывает на ферромагнитный тип упорядочения в FeCr_2S_4 . Закон Кюри–Вейса при этом выполняется с асимптотической температурой Кюри $\theta_p = -260$ К. При понижении температуры ниже ≈ 60 К намагниченность σ FeCr_2S_4 уменьшается. Одновременно обнаруживаются явления необрати-

мости, напоминающие спин-стекольное состояние [3].

Кроме того, в FeCr_2S_4 при $T > 10$ К существует динамический эффект Яна–Теллера [17, 18], который при дальнейшем понижении температуры переходит в статический. Предполагается, что упорядочение искажений локальной симметрии для ионов Fe^{2+} при этом носит антиферродисторсионный характер. Насыщение намагниченности для FeCr_2S_4 достигается лишь в больших полях ($H > 120$ кЭ) или при низких температурах ($T = 4.2$ и 20 К) из-за роста кристаллографической анизотропии при низких температурах [19]. Однако вплоть до температуры жидкого гелия в FeCr_2S_4 не обнаружен переход от кубической к тетрагональной симметрии.

Крайние составы исследуемых твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ – ферромагнитные титохромиты CoCr_2S_4 и FeCr_2S_4 – имеют структуру нормальной шпинели [20–22].

CoCr_2S_4 характеризуется гигантскими эффектами Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [23, 24]. Пики вращения магнетика при $T = 80$ К равны $F \approx 10^6$ град/см и по величине сравнимы с фарадеевским вращением для оксида европия EuO . Это говорит о перспективности использования CoCr_2S_4 в качестве ИК-мо-

дулятора или среды для магнитооптической записи информации.

Высокая точка Кюри в CoCr_2S_4 ($T_C = 220\text{--}235\text{ K}$) объясняется наличием сильного $A\text{--}S\text{--}B$ -сверхобменного взаимодействия, равного $\sim 17\text{ K}$. Парамагнитная восприимчивость вещества следует закону Нееля с большим отрицательным значением константы Кюри–Вейса $\theta_p = -390\text{--}480\text{ K}$ [15].

В отличие от FeCr_2S_4 , методы мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии в CoCr_2S_4 не обнаруживают никаких искажений решетки вплоть до 4.2 K [17, 25]. Изучение магнитокристаллической анизотропии для монокристаллов CoCr_2S_4 выявило наличие только кубической магнитной анизотропии с константой K_v , равной $3.45 \times 10^5\text{ эрг/см}^3$ при $T = 77\text{ K}$ [26].

Ранее [27–29] были изучены кристаллографические, магнитные и электрические свойства, а также мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Показано, что в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--FeCr}_2\text{S}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, проявляющих ферромагнитные свойства с T_C , убывающей по мере увеличения концентрации введенного железа.

Однако исследование магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, выполненное в [28] в рамках статического метода, показало, что переход, отвечающий, как предполагается, за состояние возвратного спинового стекла при пониженных температурах, имеет место лишь в ограниченном интервале концентраций $0 < x < 0.5$ и не наблюдается в области, прилегающей к составу CoCr_2S_4 . Помимо этого, ранее не было проведено исследование динамических свойств твердых растворов, что позволило бы подтвердить вероятное существование спинового стекла в исследуемой температурной и концентрационной области их существования.

Интерес к системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--FeCr}_2\text{S}_4$ связан с особенностями и своеобразием исходных компонентов. С целью уточнения роли и влияния последних с учетом их низкотемпературных свойств, а также подробного изучения магнитных свойств образуемых ими твердых растворов были синтезированы и исследованы поликристаллические образцы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в области, прилегающей к титохромиту железа ($0 < x < 0.5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили элементы: S (99.999%), Fe (99.9%), порошкообразный Cr (99.8%) производства Koch Light и Co (99.9%). Навеска составляла 2–3 г. Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па , температуру медлен-

но, в течение 2–3 сут, поднимали до 600°C , выдерживали 1–2 сут, затем так же медленно повышали до 900°C и выдерживали в течение 7–10 дней при этой температуре, после чего медленно охлаждали. Для получения однофазных образцов требовалось провести две серии отжига с промежуточным перетиранием.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) при $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 0.013° . Полученные спектры сравнивали со спектрами из базы данных PDF2 для подтверждения фазового состава. Обработку спектров однофазных образцов выполняли с помощью опции Index&Refine программы WinXpow (STOE). Точность определения параметра решетки составляла $0.001\text{--}0.003\text{ \AA}$.

Магнитные измерения проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5–300 K в постоянном (50 Э) и/или переменном (10, 100, 1000 и 10000 Гц) магнитных полях. В первом случае охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения ZFC (Zero Field Cooling) намагниченности, после чего в этом же поле образцы охлаждали, регистрируя значения FC (Field Cooling) намагниченности. Во втором случае методика отличалась тем, что после охлаждения до температуры жидкого гелия измеряли динамическую восприимчивость образца при различных частотах переменного измерительного магнитного поля. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до напряженности магнитного поля $H = 45\text{ кЭ}$. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле, а также по каспу на температурной зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости. Температуру T_{oo} (температура дальнего орбитального упорядочения) находили по резкому перегибу на зависимости $\chi''(T)$ в области 4–20 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы образцы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$. На рис. 1 приведены дифрактограммы этих образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что все они однофазны. Зависимость параметра решетки от состава $a(x)$ подчинялась закону Вегарда (вставка на рис. 1) по уравнению $a = 9.993 - 0.070x$. В соответствии с соотношением $r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Co}^{2+}}$ параметр a закономерно уменьшался при увеличении в твердом растворе концентрации ионов кобальта.

В задачу настоящей работы входило изучение низкотемпературных магнитных аномалий

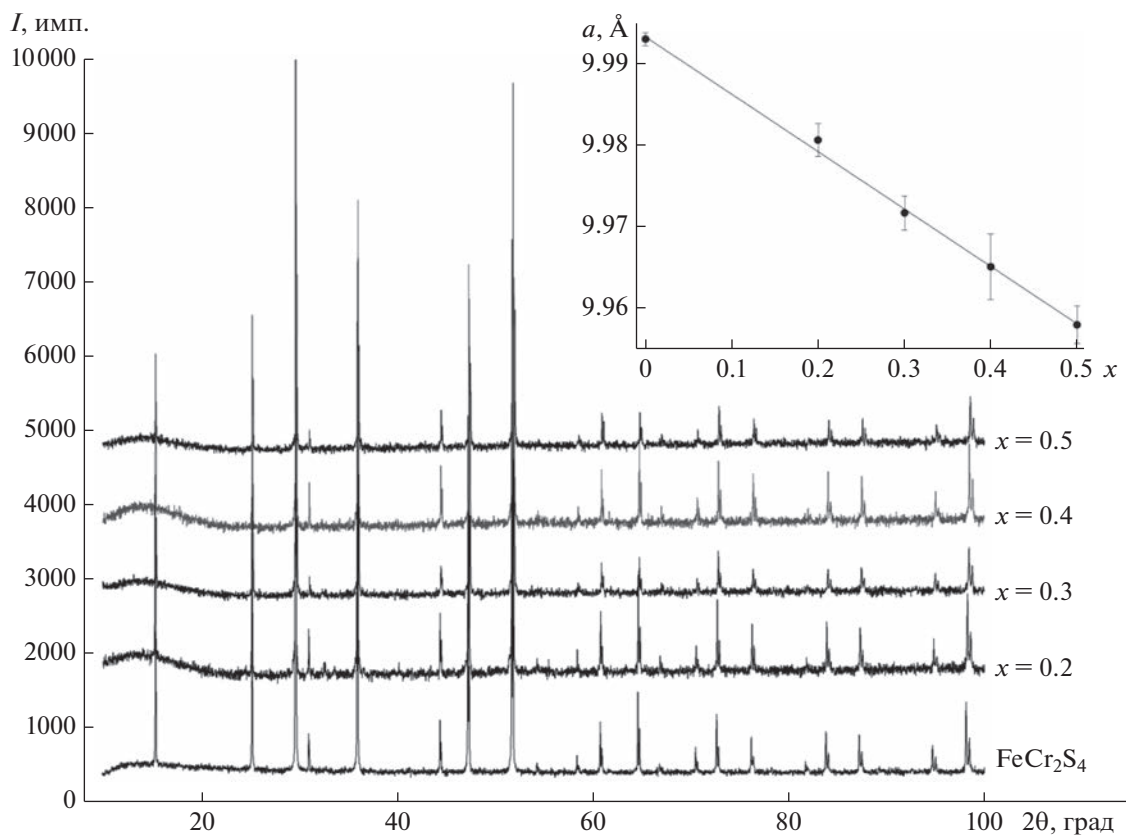


Рис. 1. Диффрактограммы образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$; на вставке — зависимость параметра решетки a от состава x .

в FeCr_2S_4 и прилегающих к нему составах твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) в интервале до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 50$ Э. Как видно из рис. 2, твердый раствор характеризуется температурами перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние, при этом T_C увеличивается от 185 К ($x = 0$) до 195 К ($x = 0.5$). Одновременно на этих же кривых присутствуют подъемы с максимумами (каспы), отвечающие, как будет показано позже, за состояние, близкое к спинстеклольному. Температуры перехода T_f уменьшаются с увеличением концентрации кобальта от 50 К ($x = 0$) до 20 К ($x = 0.5$). При больших концентрациях кобальта ($x > 0.5$) эффекты, связанные с T_f на $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ не проявляются, что скорее всего связано с увеличением разбавления FeCr_2S_4 .

На рис. 3а–7а приведены температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ в интервале температур от 5 до 250 К при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э. Видно, что резкие изло-

мы (пики) на кривых действительной части восприимчивости для образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ наблюдаются практически при тех же температурах, что и на зависимости $\sigma(T)$, а именно: при $T_C = 185$ К ($x = 0$), 177 К ($x = 0.2$), 180 К ($x = 0.3$), 185 К ($x = 0.4$) и 195 К ($x = 0.5$). Приведенные на $\chi'(T)$ пики являются типичными для магнетиков, претерпевающих переход из парамагнитного состояния в упорядоченное (ферромагнитное).

Действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости FeCr_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в интервале температур 30–90 К обнаруживают выраженную частотную зависимость для частот 100–10000 Гц. Такую же частотную зависимость намагниченности обычно демонстрируют либо кластерные спиновые стекла, либо суперпарамагнетики. Однако для граничного соединения FeCr_2S_4 и твердых растворов системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{—CoCr}_2\text{S}_4$ мы все же имеем дело с более сложным состоянием, которое проявляет признаки кластерного спинового стекла. И если природа низкотемпературных аномалий крайнего соединения FeCr_2S_4 достаточно изучена, то на его твердые растворы мы можем лишь распространить вероятность аналогичного поведения,

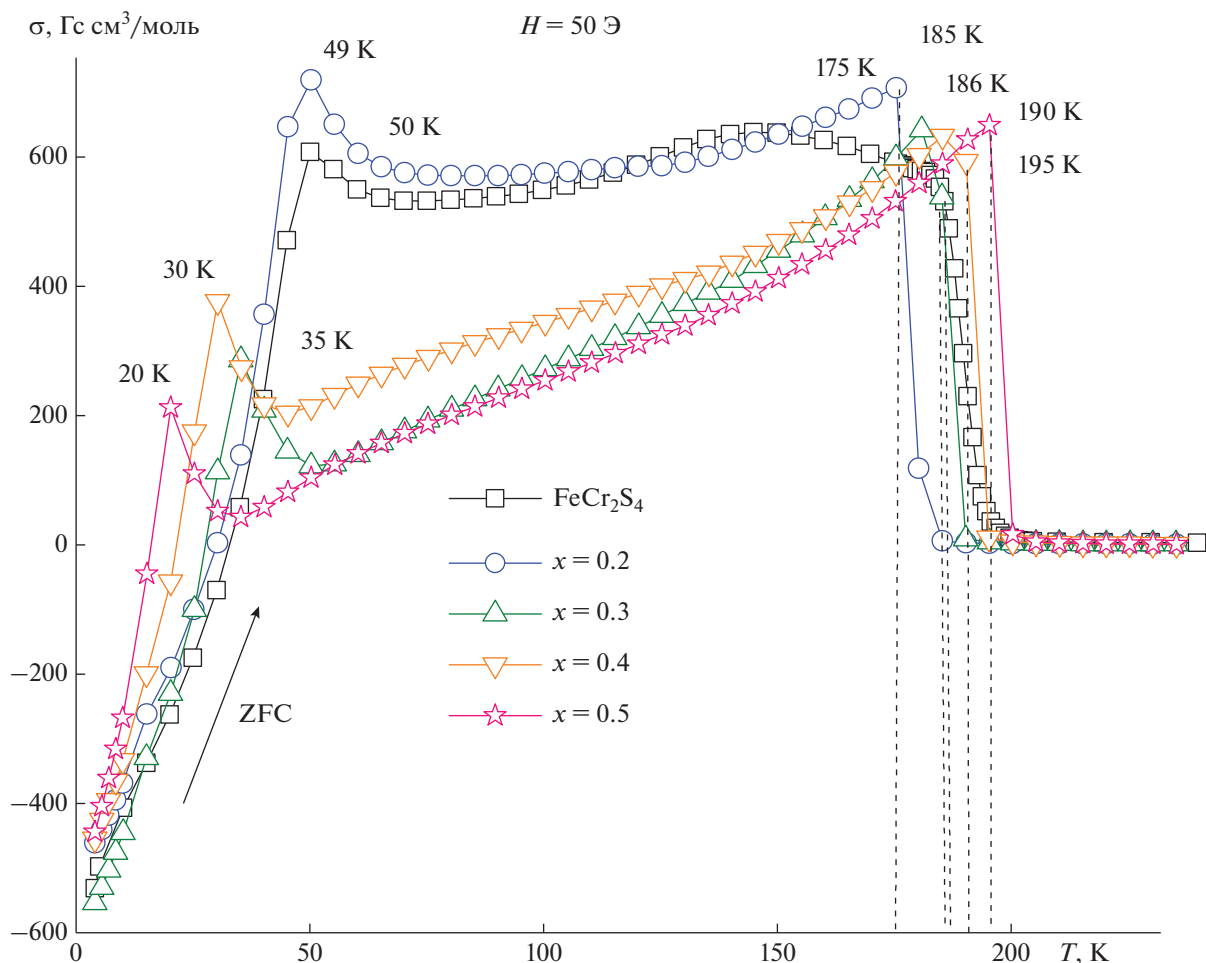


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) в магнитном поле $H = 50$ Э.

особенно учитывая введение не диамагнитных, а парамагнитных катионов. Выяснение природы низкотемпературных аномалий в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ не входило в задачу нашего исследования. Поэтому полученные образцы, проявляющие частотную зависимость намагниченности, будут рассматриваться как условно спинстекольные.

Для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ характерен немонотонный ход зависимости $\chi'(T)$: вначале кривая охлаждения начиная от T_C быстро падает почти по линейному закону до температуры порядка 90–100 К, а потом процесс замедляется вплоть до ~20–30 К, после чего ход зависимости $\chi'(T)$ уже мало меняется.

В то же время для образцов с $x = 0.2–0.5$ (рис. 4а–7а) на зависимостях $\chi'(T)$ вблизи ~60–80 К просматриваются слабо выраженные перегибы, которые могут свидетельствовать о присутствии следовых количеств магнитоактивной фазы, похожей на спиновое стекло. Для каждого из этих

образцов точка перегиба на $\chi'(T)$ с увеличением частоты немного сдвигается в сторону более высоких температур, как это можно наблюдать в случае кластерных спиновых стекол. Также температуры, полученные для этих перегибов путем пересечения прямых отрезков до и после места перегиба, хорошо коррелируют со значениями максимумов на температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$: $T = 75$ К ($x = 0$), $T = 74$ К ($x = 0.2$), $T = 78$ К ($x = 0.3$), $T = 70$ К ($x = 0.4$), $T = 65$ К ($x = 0.5$) (вставки на рис. 4а–7а); температуры приведены для частоты 100 Гц.

Уменьшение наклона зависимости $\chi'(T)$ вплоть до $T \approx 30$ К связано с образованием спинстекольной фазы, которая в свою очередь явно проявляется на зависимости $\chi''(T)$ в виде максимума (рис. 3б–7б).

На рис. 3б–7б приведены температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0–0.5$ при частотах 100–10000 Гц и амплитуде 1 Э.

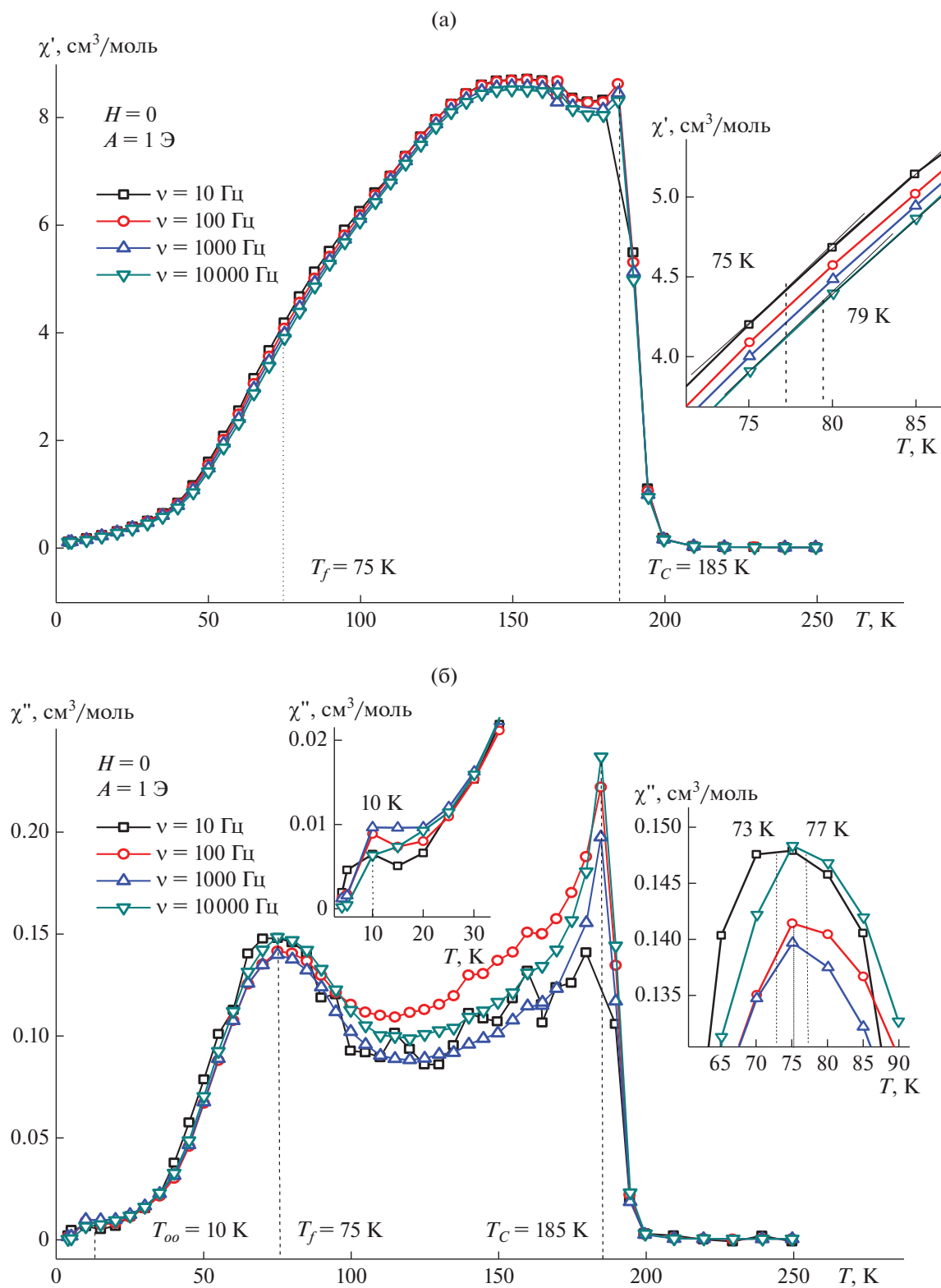


Рис. 3. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости для FeCr_2S_4 при частотах переменного магнитного поля 10, 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде $A = 1$ Э; на вставках – выделенные области возле T_j (а), возле T_{00} и T_j (б).

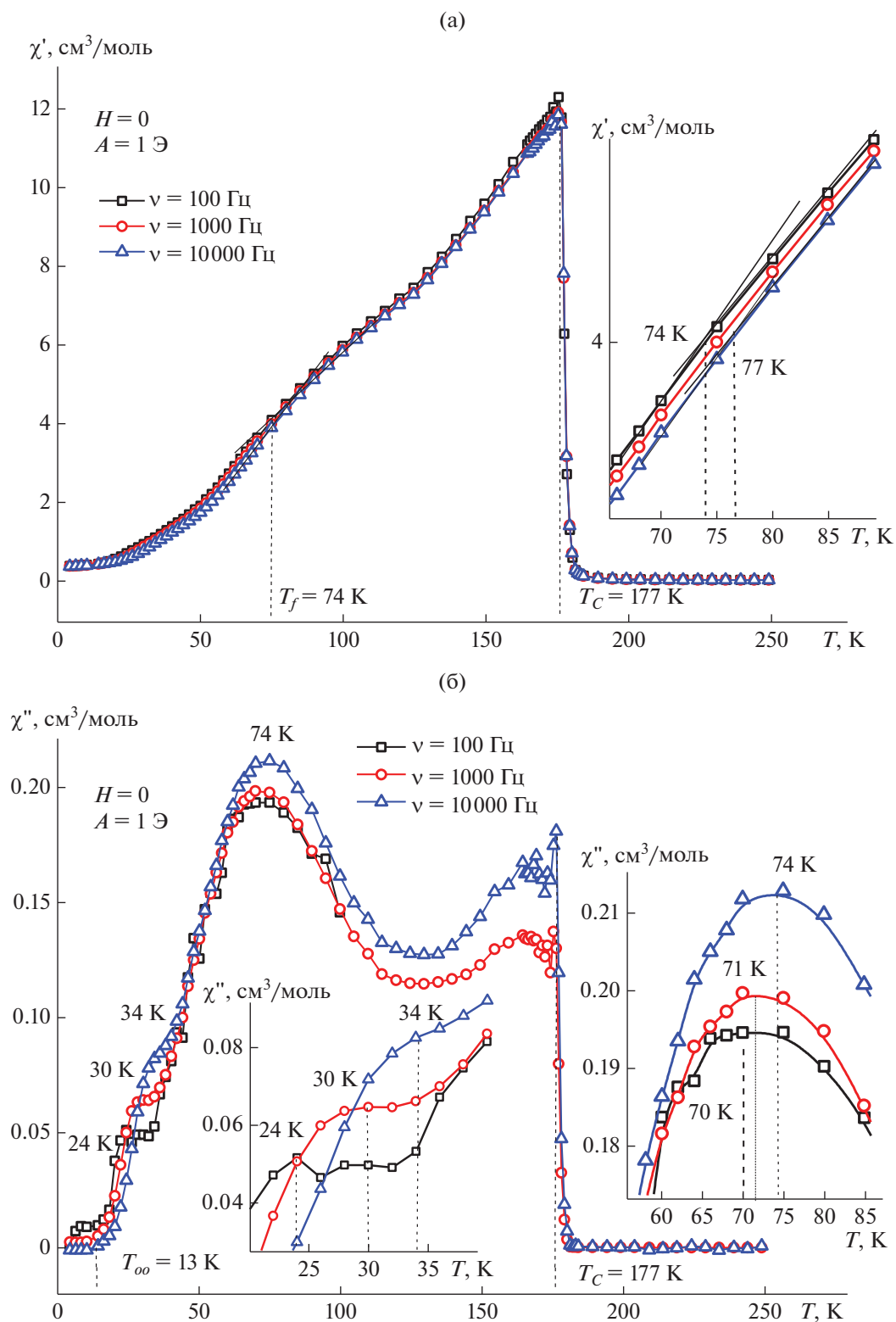


Рис. 4. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.2$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках – выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

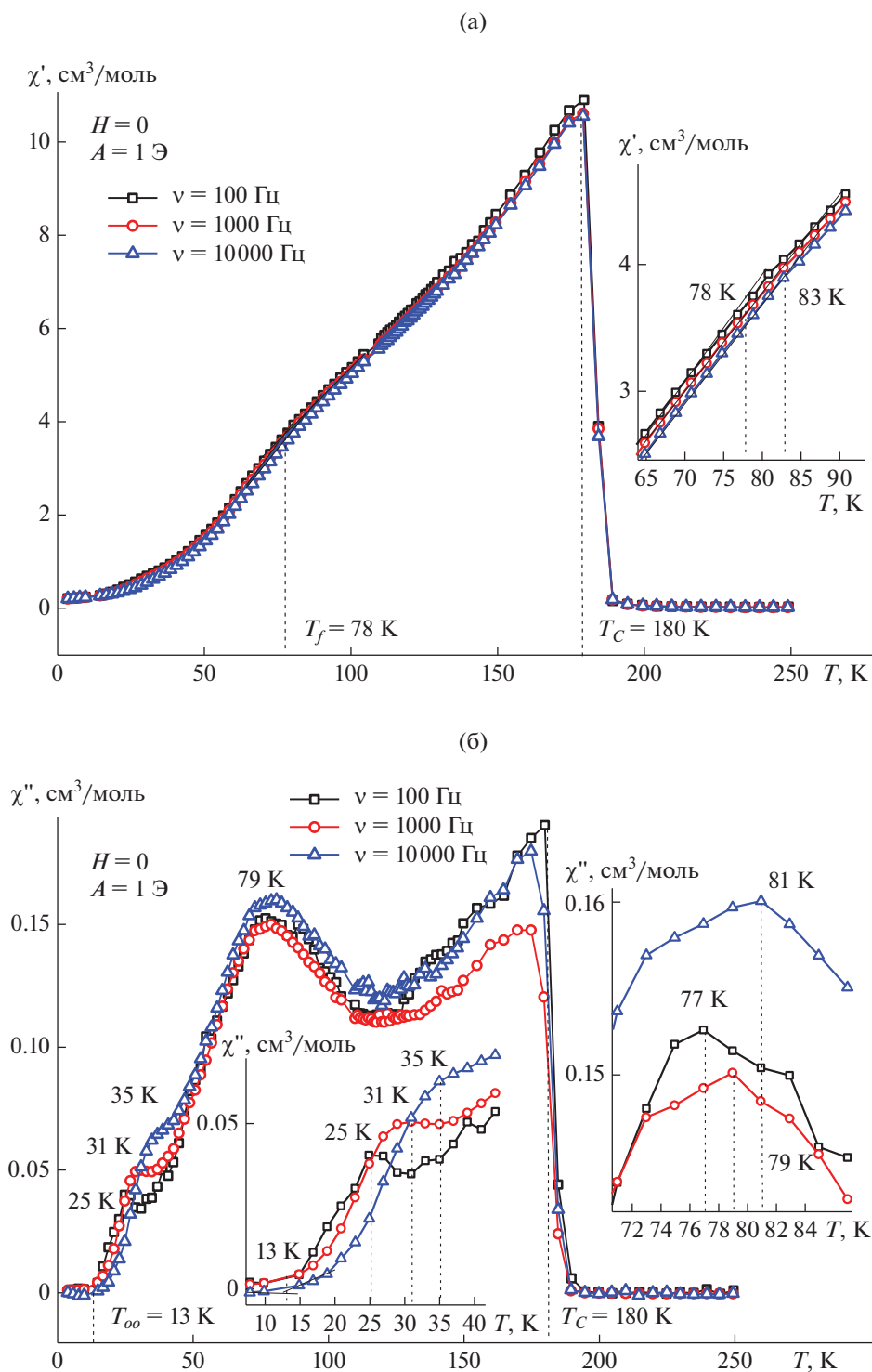


Рис. 5. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.3$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках — выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

Для каждого образца, помимо перехода при T_C , наблюдался касп, отвечающий за спин-стекольный переход. Подтверждением существования спинового стекла может служить присутствие на темпе-

ратурных зависимостях мнимой части магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, отвечающей за магнитные потери, широких максимумов в районе 50–75 К (вставки на рис. 36–76). На вставках к

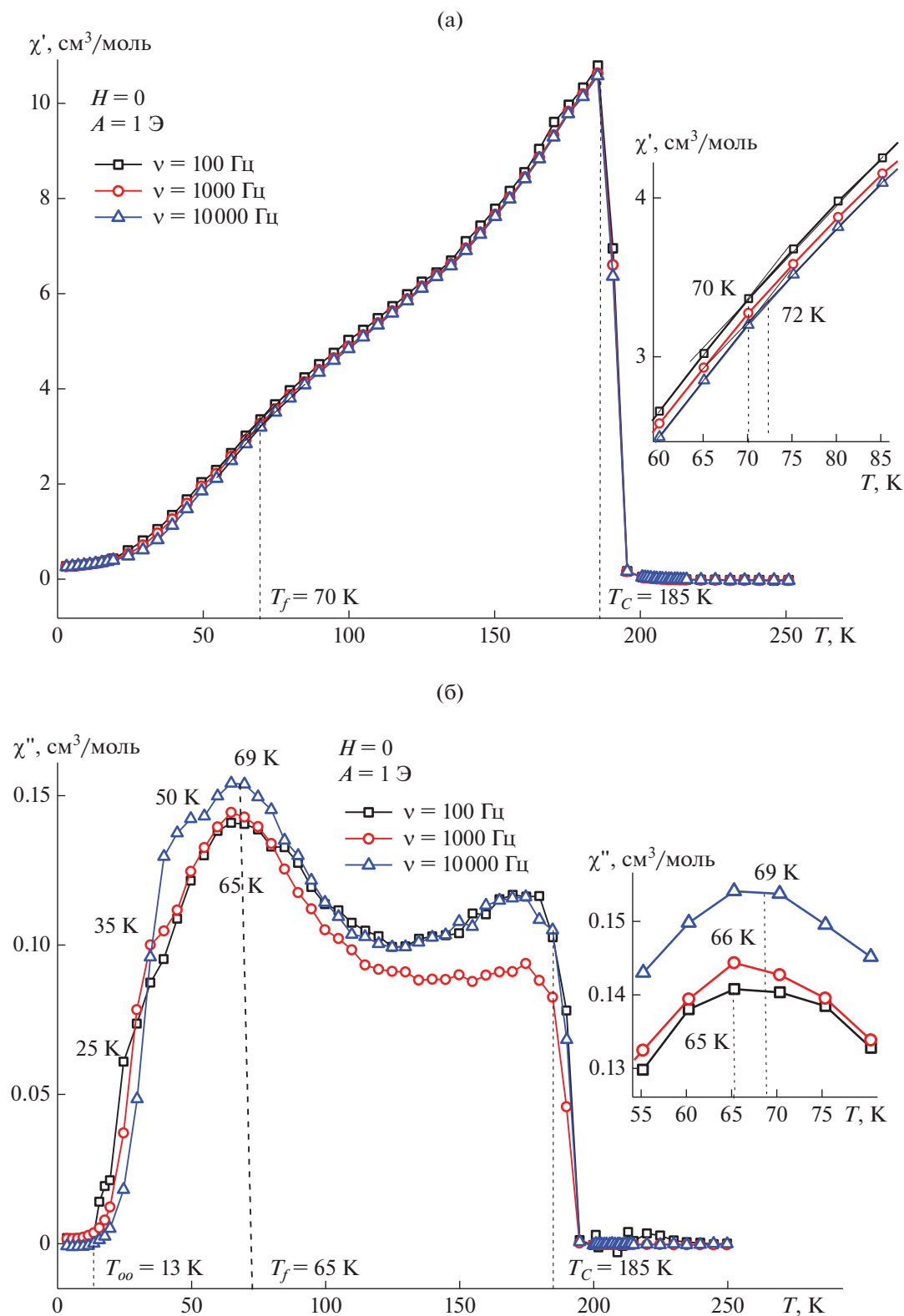


Рис. 6. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.4$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках – выделенные области возле T_j .

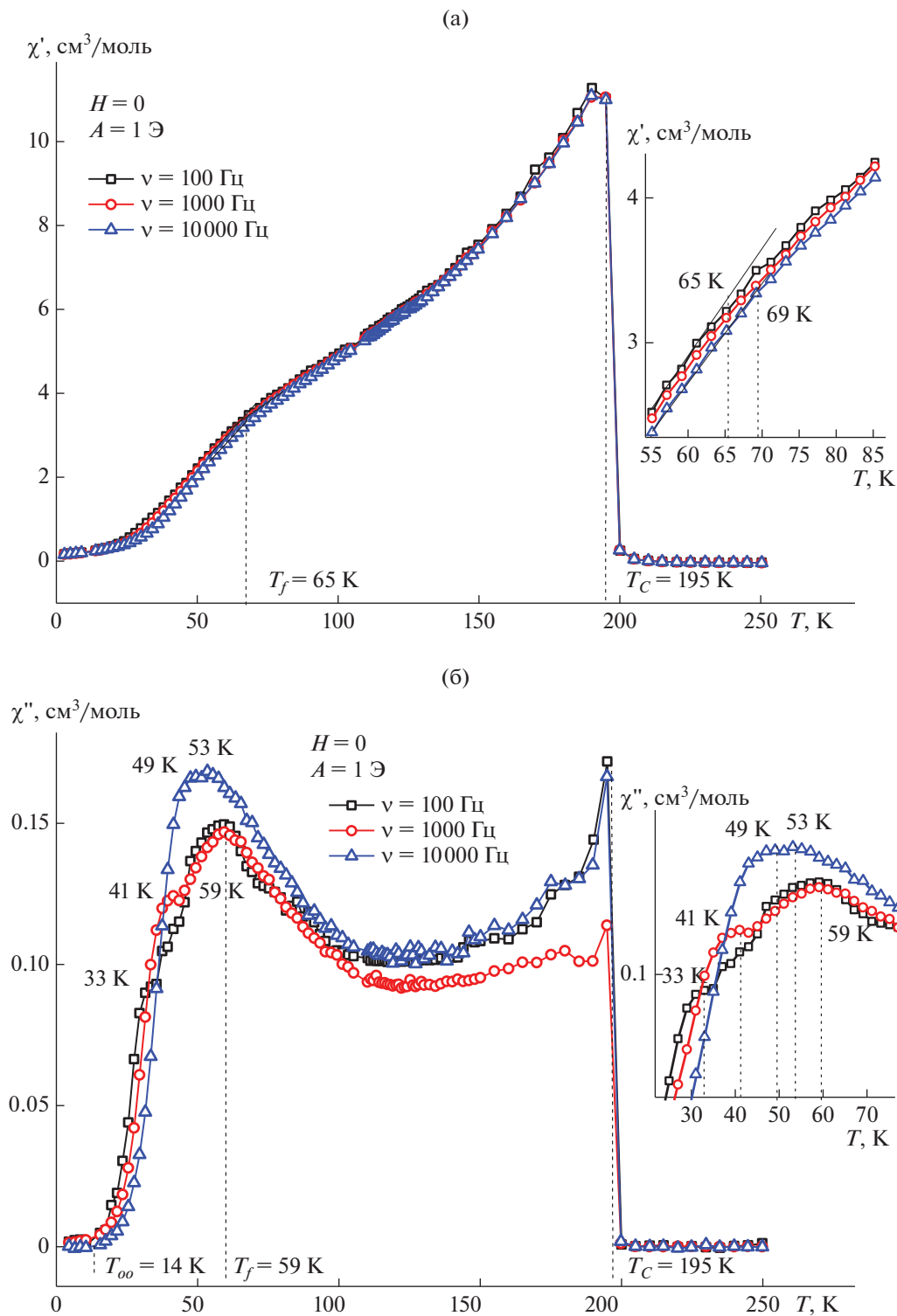


Рис. 7. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.5$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках — выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

рис. 3б—7б в увеличенном виде показаны положения максимумов на $\chi''(T)$, снятые при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц.

Как видно, максимумы обнаруживают сильную частотную зависимость, смещаясь с частотой в сторону более высоких температур, что является при-

знаком спиновых стекол. Такая частотная зависимость, характерная для всех приведенных образцов, может указывать на то, что спиновые стекла образуются не отдельными спинами, а кластерами ферромагнитного типа. Помимо этого, она может свидетельствовать об увеличении с частотой размеров ферромагнитных кластеров, которые в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ образуют спиновое стекло. Температуры максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ находятся в том же самом температурном интервале, что и перегибы на кривых $\chi'(T)$, подтверждая реальность существования последних.

При этом температура каспа уменьшалась с увеличением концентрации введенного кобальта от $T_f = 73$ К ($x = 0$), 70 К ($x = 0.2$), 77 К ($x = 0.3$), 65 К ($x = 0.4$) до $T_f = 59$ К ($x = 0.5$). Оказалось, что T_f , полученная из $\chi''(T)$, больше, чем T_f , полученная из статических зависимостей $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$.

Такое отличие может быть объяснено тем, что величина и положение пика магнитных потерь подвержены влиянию не только внешнего постоянного, но и переменного модулирующего поля. Из-за этого пик на зависимости мнимой части динамической восприимчивости $\chi''(T)$, ранее располагавшийся при амплитуде $H_{\text{AC}} = 1$ Э, при определенном значении T_f может сместиться и, как показали исследования [3, 30], действительно смещается в сторону уменьшения T_f при увеличении амплитуды переменного поля до 15–20 Э, приближаясь к значениям, полученным из $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$. Измерения динамических свойств в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при тех же частотах, но с увеличенной амплитудой, будут продолжены в следующей работе.

Анализ сдвига максимума на зависимостях $\chi''(T)$, соответствующего переходу, дает информацию о микроскопической природе поведения спинового стекла. Одним из методов, позволяющих проанализировать зависимость максимума χ'' от частоты является параметр Мидоша [31, 32]. Этот параметр является эмпирическим и рассчитывается по формуле

$$\phi = \left[\frac{T_g(f_{\text{high}})}{T_g(f_{\text{low}})} - 1 \right] \frac{1}{\ln \left(\frac{f_{\text{high}}}{f_{\text{low}}} \right)}.$$

Для наших образцов при измерении в переменном поле при частотах $f_{\text{low}} = 100$ Гц и $f_{\text{high}} = 10000$ Гц получены следующие значения параметра Мидоша: при $x = 0.2$ $\phi = 0.0124$, при $x = 0.3$ $\phi = 0.0113$, при $x = 0.4$ $\phi = 0.0134$, при $x = 0.5$ $\phi = 0.0328$.

Для истинных/канонических спиновых стекол типичное значение параметра Мидоша меньше 0.01, для кластерных спиновых стекол больше 0.01 и меньше 0.1. При $\phi > 0.1$ наблюдается суперпарамагнитное состояние. По полученным значениям параметра Мидоша для исследуемых образцов можно сделать вывод о том, что обнаруженный пе-

реход в фрустрированную фазу является переходом из ферромагнитной фазы в фазу кластерного спинового стекла, поскольку все полученные значения находятся в интервале $0.01 < \phi < 0.1$.

Кроме того, при вхождении ионов кобальта в структуру железной хромхалькогенидной шпинели на температурных зависимостях $\chi''(T)$ наблюдаются изгибы при температурах порядка 25–50 К, имеющие явно выраженную зависимость от частоты. С увеличением частоты поля температура изгиба повышается, что свидетельствует в пользу спин-стекольной природы этих эффектов. Однако эти слабые эффекты проявляются при относительно невысоких концентрациях кобальта, постепенно нивелируются с увеличением концентрации кобальта и исчезают при $x > 0.5$. Мы предполагаем, что появление таких эффектов, вероятнее всего, связано с некоторой незначительной неоднородностью распределения легирующего компонента (кобальта) в матрице FeCr_2S_4 , что может происходить при введении небольших количеств легирующей добавки. Также, вследствие небольшой концентрации ионов кобальта, вероятно, еще окончательно не сформирована магнитная подрешетка, образованная ионами кобальта, и вследствие этого магнитная структура фрустрирована. Кроме того, и это будет показано в следующей работе, измерение $\chi''(T)$ при амплитуде 15 Э уже показало отсутствие этих эффектов для всех приведенных концентраций. Увеличение амплитуды в принципе действует как увеличение приложенного поля, и тогда вполне объяснимо исчезновение этих эффектов, отвечающих за локальное спиновое примесное состояние, под действием увеличенной амплитуды.

Также на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исследуемых образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.5$) наблюдался эффект при температурах около 13 К, присутствующий в нелегированном FeCr_2S_4 ($x = 0$) и распространившийся на все исследованные составы твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Низкотемпературный рентгеновский анализ в [5] показал, что для FeCr_2S_4 наблюдаются уширения всех брэгговских рефлексов. Причем максимум уширения практически совпадал с температурой около 10 К, отвечающей орбитальному переходу. Такая структурная аномалия при температуре орбитального упорядочения говорит о сжатии кристаллической решетки для FeCr_2S_4 в соответствии с антиферродисторсионным расположением FeS_4 -тетраэдров в основном состоянии. Таким образом, для синтезированных образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.5$) обнаружен переход при температуре $T_{oo} = 10-14$ К, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статическим и, в основном, динамическим методами исследована магнитная восприимчивость $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ для составов $x = 0-0.5$, прилегающих к составу тioxромита железа. Определены температуры и природа магнитных превращений в системе. Показано, что с понижением температуры происходят переходы парамагнетик–ферри-магнетик и ферримагнетик–возвратное спиновое стекло. Существование возвратного кластерного спинового стекла подтверждается сдвигом максимумов на температурных зависимостях мнимой части динамической восприимчивости и расчетом параметра Мидоша, а также смещением точки перегиба для $\chi'(T)$ в сторону более высокой частоты.

Показано, что температуры T_C и T_f зависят от концентрации введенного кобальта. При этом T_C увеличивается, а T_f уменьшается с увеличением концентрации введенного кобальта.

Полученные результаты по магнитным (свойствам) аномалиям и особенностям указанной системы восполняют пробел, оставленный измерениями магнитных свойств только статическими методами, поскольку являются более полными из-за использования динамического метода измерения восприимчивости в переменном магнитном поле. Также для исследованных образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ обнаружен переход при $T_{oo} = 13-14$ К, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения, происходящего за счет ян-теллеровского перехода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal Magnetoresistance in Cr-based Chalcogenide Spinels // *Nature*. 1997. V. 386. P. 156–159. <https://doi.org/10.1038/386156a0>
2. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal Magnetoresistive Magnetites // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00352-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2)
3. Tsurkan V., Hemberger J., Klemm M., Klimm S., Loidl A., Horn S., Tidecks R. Ac Susceptibility Studies of Ferrimagnetic FeCr_2S_4 Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 9. P. 4636–4644. <https://doi.org/10.1063/1.1405827>
4. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H., Tidecks R. Spin-Glass Like States in the Ferrimagnet FeCr_2S_4 // *Physica B*. 2001. V. 296. P. 301–305. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00760-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00760-2)
5. Maurer D., Tsurkan V., Horn S., Tidecks R. Ultrasonic Study of Ferrimagnetic FeCr_2S_4 : Evidence for Low Temperature Structural Transformations // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 9173–9176. <https://doi.org/10.1063/1.1570930>
6. Tsurkan V., Zaharko O., Schrettle F., Kant C., Deisenhofer J., Krug Von Nidda H.A., Felea V., Lemmens P., Groza J.R., Quach D. V. et al. Structural Anomalies and the Orbital Ground State in FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 81. P. 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184426>
7. Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Sun Y., Zhang Y. Magnetic Anisotropy-Induced Spin-Reorientation in Spinel FeCr_2S_4 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 3090–3092. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.009>
8. Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Sun Y., Zhang Y., Zi Z., Song W., Pi L. Magnetic Anomaly around Orbital Ordering in FeCr_2S_4 // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 07E144. <https://doi.org/10.1063/1.3562449>
9. Yang Z.R., Tan S., Zhang Y.H. Abnormal Temperature Dependence of Low-Field Magnetization of $\text{FeCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{S}_4$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 22. P. 3645–3647. <https://doi.org/10.1063/1.1419031>
10. Tsurkan V., Lochmann M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Horn S., Tidecks R. Electron-Spin-Resonance Studies of the Ferrimagnetic Semiconductor FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 125209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125209>
11. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов на основе FeCr_2S_4 в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{CdCr}_2\text{S}_4$ // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 3. С. 236–248. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030035>
12. Shirane G., Cox D.E., Pickart S.J. Magnetic Structures in FeCr_2S_4 and FeCr_2O_4 // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. P. 954–955. <https://doi.org/10.1063/1.1713556>
13. Lotgering F.K., Van Stapele R.P., Van Der Steen G.H.A.M., Van Wieringen J.S. Magnetic Properties, Conductivity and Ionic Ordering in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30. P. 799–804. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90274-1)
14. Krupička S. Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. Prague: Vieweg+Teubner, 1973.
15. Gibart P., Dormann I.L., Pellerin Y. Magnetic Properties of FeCr_2S_4 and CoCr_2S_4 // *Phys. Status. Solid.* 1969. V. 36. № 2. P. 187–194. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690360120>
16. Palmer H.M., Greaves C. Structural, Magnetic and Electronic Properties of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 637–640. <https://doi.org/10.1039/A809032G>
17. Spender M.S., Morrish L.E. Mössbauer Study of the Ferrimagnetic Spinel FeCr_2S_4 // *Can. J. Phys.* 1972. V. 50. № 1. P. 1125–1138. <https://doi.org/10.1139/p72-155>

18. *Van Diepen A.M., Van Staple R.P.* Ordered Local Distortions in Cubic FeCr_2S_4 // *Solid. State Commun.* 1973. V. 13. № 10. P. 1651–1653.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90258-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90258-5)
19. *Ито М., Наги Y., Каддо N., Уракawa S. et al.* Magnetic Properties of Spinel FeCr_2S_4 in High Magnetic Field // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 3290–3293.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.041>
20. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 4. С. 487–494.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040141>
21. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0\text{--}0.3$) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 10. С. 1055–1065.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X181100019>
22. *Delgado G.E., Sagredo V.* Structural Analysis of the Chalcogenide Spinel System $\text{CoIn}_{(2-2x)}\text{Cr}_{(2x)}\text{S}_4$ // *Chalcogen. Lett.* 2009. V. 6. № 12. P. 641–645.
https://chalcogen.ro/641_Delgado.pdf
23. *Ahrenkiel R.K., Lee T.H., Lyu S.L., Moser F.* Giant Magneto-Reflectance of CoCr_2S_4 // *Solid. State Commun.* 1973. V. 12. P. 1113–1115.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90124-5)
24. *Ahrenkiel R.K., Coburn T.J.* Hot-pressed CoCr_2S_4 : a Magneto-Optical Memory Material // *Appl. Phys. Lett.* 1973. V. 22. № 7. P. 340.
<https://doi.org/10.1063/1.1654663>
25. *Feiner F.* Unified Description of the Cooperative Jahn-Teller Effect in FeCr_2S_4 and Impurity Jahn-Teller Effect in $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—Fe}$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. № 7. P. 1515–1524.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/7/017>
26. *Marais A., Porte M., Goldstein I., Gibart P.* Magnetocrystalline Anisotropy of the Ferrimagnetic Semiconductor CoCr_2S_4 // *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. V. 15–18. Part 3. P. 1287–1288.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90292-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90292-9)
27. *Kim C.S., Ha M.Y., Ko H.M., Oh Y.J., Lee S.Y., Lee H.S., Sur J.C., Park J.Y.* Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 6078–6080.
<https://doi.org/10.1063/1.355463>
28. *Noda R., Kamihara Y., Matoba M.* Magnetic Properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08F712.
<https://doi.org/10.1063/1.2177413>
29. *Tretinger L., Gobel H., Pink H.* Magnetic Semiconducting Spinel in the Mixed System $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 1375–1379.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90048-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90048-9)
30. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В.* Динамическая восприимчивость тioxромита FeCr_2S_4 // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 2. С. 197–203.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20020026>
31. *Mydosh J.A.* Spin Glasses: Redux: an Updated Experimental/Materials Survey // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. P. 052501.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/5/052501>
32. *Benka G., Bauer A., Schmakat P., Säubert S., Seifert M., Jorba P. et al.* Interplay of Itinerant Magnetism and Spin-Glass Behavior in $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ // *Phys. Rev. Mater.* 2022. V. 6. P. 044407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.044407>