

УДК 546.72.73.76.22

МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 1$)

© 2025 г. Г. Г. Шабунина¹, Е. В. Бушева^{1,*}, П. Н. Васильев¹,
А. Д. Денищенко¹, Н. Н. Ефимов¹

¹Институт 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 04.07.2024 г.

После доработки 20.08.2024 г.

Принята к публикации 20.08.2024 г.

Измерены магнитные свойства твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 1$) в интервале температур 5–300 К в переменном магнитном поле. Динамические свойства измерялись при частотах 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде, увеличенной до 15 Э, что позволило четко отследить температуры переходов, а также определить характер магнитных переходов при пониженных температурах. На основании измеренных динамических свойств построена магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – CoCr_2S_4 . Показано, что основное поле занимают парамагнетик, ферримагнетик и обратное спиновое стекло. Найдено, что все образцы являются ферримагнетиками с температурами Кюри, увеличивающимися от 185 К ($x = 0$) до 223 К ($x = 1$) с ростом концентрации вводимого кобальта.

Ключевые слова: халькогенидная шпинель, спиновое стекло, магнитная диаграмма

DOI: 10.31857/S0002337X25010015, **EDN:** KEJVQM

ВВЕДЕНИЕ

Задачей нашего исследования было изучение магнитных свойств твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в системе FeCr_2S_4 – CoCr_2S_4 динамическими методами, а также построение магнитно-фазовой диаграммы.

Оба граничных соединения являются ферримагнетиками с температурами Кюри $T_C = 223$ К (CoCr_2S_4) [1–3], 177–185 К (FeCr_2S_4) [1, 4] и имеют структуру нормальной шпинели.

Интерес к хромхалькогенидным шпинелям обусловлен тем, что соединения обладают уникальными свойствами, такими как колossalное магнитосопротивление [5, 6], высокие магнитоэлектрические параметры [7–10], гигантское вращение Керра [11, 12]. FeCr_2S_4 обнаруживает при низких температурах необычное магнитное поведение, известное как комплексное орбитальное состояние [7–10, 13–16]. Указанные свойства частично присущи и твердым растворам на основе FeCr_2S_4 [17–19].

По своим свойствам тетрасульфид дихрома железа (FeCr_2S_4) является ферримагнетиком ($T_C = 177$ –185 К) со структурой нормальной

шпинели, пр. гр. $Fd\bar{3}m$. Магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} в FeCr_2S_4 при $T = 4.2$ К равны 4.2 и $2.9 \mu_B$ [1, 20]. Величина магнитного момента на молекулу FeCr_2S_4 , равная $1.6 \mu_B$, хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферримагнитной структуры [1, 21, 22]. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также указывает на ферримагнитный характер упорядочения.

Ниже температуры Кюри, при $T < 100$ К, в FeCr_2S_4 наблюдается необратимый ход намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$, $\sigma(T)_{FC}$ и аномалии $\sigma(T)$ в районе $T = 70$ К из-за резкого увеличения константы магнитной анизотропии. Со снижением температуры при $T < 70$ К обнаруживается спад и последующий разнонаправленный ход ZFC- и FC-кривых намагниченности — структурный переход при $T = 9$ К, связанный с орбитальным упорядочением [13, 14, 23].

Существование в FeCr_2S_4 фазового перехода при температуре, близкой к 60 К, подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии, измерениями статической и динамической магнитной восприимчивости [17–19, 21–24].

Второй крайний состав исследуемых твердых растворов, ферримагнитный тиохромит CoCr_2S_4 , имеет структуру нормальной шпинели [3] с ионом Co^{2+} в тетраэдрическом узле. Его семь d -электронов в $e_g^4 t_{2g}^3$ -состоянии обеспечивают чисто спиновое значение магнитного момента, равное $3 \mu_B$. Так как магнитный момент иона Cr^{3+} с d^3 -электронной конфигурацией тоже равен $3 \mu_B$, то при наличии двух ионов хрома чисто спиновое значение магнитного момента молекулы CoCr_2S_4 в результате ферримагнитного упорядочения моментов А- и В-подрешеток также будет составлять $3 \mu_B$. Эксперимент для магнитного момента CoCr_2S_4 дает значение $\sim 2.02 - 2.55 \mu_B/\text{ф.ед.}$

CoCr_2S_4 характеризуется гигантскими эффектами Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [11, 12, 25], обусловленными внутрицентровыми переходами в ионе Co^{2+} в поле лигандов тетраэдрической симметрии. Пики вращения магнетика при $T = 80$ К равны $F \approx 10^6$ град/см и по величине сравнимы с фарадеевским вращением для EuO . Это говорит о перспективности использования CoCr_2S_4 в качестве ИК-модулятора или среды для магнитооптической записи информации [12].

Ранее [4, 26–28] были изучены некоторые кристаллографические, магнитные и электрические свойства, а также мессбауэровская спектроскопия ряда образцов $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Показано, что между FeCr_2S_4 и CoCr_2S_4 образуется непрерывный ряд твердых растворов. При этом все образцы являются ферримагнетиками.

Однако исследование магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{CoCr}_2\text{S}_4 - \text{FeCr}_2\text{S}_4$), выполненное в [28] только в рамках статического метода, столкнулось с рядом проблем, связанных с тем, что переход, отвечающий за состояние спинового стекла при пониженных температурах, был обнаружен лишь в ограниченном интервале концентраций $x = 0 - 0.5$ и не наблюдался в области, прилегающей к составу CoCr_2S_4 .

В нашей работе изучение динамических свойств и построение магнитной диаграммы твердых растворов в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4 - \text{CoCr}_2\text{S}_4$ проводили в три этапа с учетом особенностей составляющих ее компонентов. Причем вначале измеряли свойства образцов, составы которых прилегают к граничным соединениям.

На первом этапе статическим и динамическим методами были изучены магнитные свойства твердого раствора ($x = 0 - 0.5$) со стороны шпинели FeCr_2S_4 [29]. Были определены температура Кюри (T_C) для этих образцов, которая росла с увеличением концентрации кобальта

от 185 К ($x = 0$) до 218 К ($x = 0.5$), а также температура каспа (T_f), отвечающая за существование условно возвратного спинового стекла, уменьшающаяся от 75 К ($x = 0$) до 50 К ($x = 0.5$). Также для составов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0 - 0.5$) обнаружен переход при температуре $T_{00} \approx 12$ К, которая для нелегированного тетрасульфида дихрома железа считается температурой дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода [13–16].

На втором этапе исследована магнитная восприимчивость ферримагнетика $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6 - 1$) для составов, прилегающих к CoCr_2S_4 [30]. Определены температуры и природа магнитных превращений в системе. Впервые динамическими методами для составов с $x = 0.6 - 1$ обнаружено существование фрустрированного состояния в виде локального спинового стекла, подтвержденное сдвигом максимумов на кривых температурной зависимости мнимой части динамической восприимчивости. До этого, при исследовании магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ [28] в рамках статического метода, наличие перехода, отвечающего за состояние спинового стекла при пониженных температурах, было обнаружено лишь в ограниченном интервале концентраций $x = 0 - 0.5$ и не наблюдалось в области, прилегающей к составу CoCr_2S_4 .

Как на первом, так и на втором этапах динамическую восприимчивость твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ измеряли в нулевом постоянном магнитном поле $H_{DC} = 0$ Э в температурном интервале 4–300 К при амплитуде $H_{AC} = 1$ Э и частотах переменного поля — $v = 10, 100, 1000$ и 10 000 Гц.

В работе [31] было отмечено, что при исследовании магнитных свойств хромхалькогенидных шпинелей значение T_f , полученное из $\chi''(T)$, больше, чем полученное из статических зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$. Это объясняется тем, что величина и положение пика магнитных потерь подвержены влиянию не только внешнего постоянного, но и переменного модулирующего поля. Ранее в основном измерения проводили при амплитуде 1 Э, и увеличение амплитуды переменного поля от 1 до 15 Э позволило бы значительно сблизить эти значения T_f . При этом температуры переходов парамагнетик–ферримагнетик остаются прежними. Поэтому на третьем этапе в целях построения магнитно-фазовой диаграммы мы измеряли динамические свойства при тех же условиях, что и раньше, т.е. в нулевом постоянном магнитном поле $H_{DC} = 0$ Э в температурном интервале 4–300 К и частотах переменного поля $v = 100, 1000$ и 10 000 Гц, но при амплитуде $H_{AC} = 15$ Э.

Данная работа посвящена изучению магнитной фазовой диаграммы шпинельных твердых растворов, образованных ферримагнетиками FeCr_2S_4 (185 K) и CoCr_2S_4 ($T_C = 223$ K), построенной при использовании динамической магнитной восприимчивости, позволяющей в отличие от статического метода наблюдать магнитные превращения не только для составов, прилегающих к тиохромиту железа ($x < 0.5$), но и во всей области концентраций вплоть до $x = 1$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили порошкообразные Co (99.99%), Fe (99.99%) и Cr (99.8%) производства Koch Light и S (“ос. ч.”) с содержанием серы не менее 99.999%. Образцы получали методом твердофазных реакций по схеме, приведенной в [30].

Рентгенограммы снимали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, $2\theta = 10^\circ$ – 100° , шаг 0.02°) в центре коллективного пользования ИОНХ РАН. Полученные данные сравнивали со спектрами из базы данных картотеки JCPDS для подтверждения фазового состава. Обсчет спектров однофазных образцов проводили с помощью программы ORIGIN. Параметр решетки для кубической сингонии определяли методом наименьших квадратов при помощи специальной программы с точностью 0.001 – 0.003 Å.

Магнитные измерения однофазных образцов проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5–300 K по преимуществу в переменном (100, 1000 и 10 000 Гц) магнитном поле. ZFC-охлаждение вели до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, затем, медленно поднимая температуру, измеряли динамическую восприимчивость образца при различных частотах переменного магнитного поля. Температуру ферримагнитного упорядочения находили по максимуму производной намагниченности, а температуру замораживания спинов — по каспу на температурной зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования были синтезированы образцы твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ во всем интервале концентраций с шагом $x = 0.1$.

Дифрактограммы всех изученных в данной работе образцов приведены ранее [29, 30]. Все они, по данным рентгенофазового анализа, были

однофазными. С ростом концентрации кобальта параметр элементарной ячейки уменьшался, подчиняясь правилу Вегарда (рис. 1), от 9.993 ($x = 0$) до 9.924 Å ($x = 1$), поскольку $r_{\text{Co}}^{2+} < r_{\text{Fe}}^{2+}$.

На рис. 2а–8а приведены температурные зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ и 1 в интервале от 300 до 5 K при частотах 100, 1000 и 10 000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H_{\text{AC}} = 15$ Э. Из рис. 1а–7а видно, что резкие изломы на кривых действительной части восприимчивости для этих образцов наблюдаются практически при тех же температурах, что и на $\sigma(T)$ в постоянном магнитном поле [29], а именно: при $T_C = 185$ ($x = 0$), 177 ($x = 0.2$), 184 ($x = 0.4$), 195 ($x = 0.5$), 198 ($x = 0.6$), 212 ($x = 0.8$), 221 K ($x = 1$) (табл. 1). Приведенные на $\chi'(T)$ изломы типичны для магнетиков, претерпевающих переход из парамагнитного состояния в упорядоченное (ферримагнитное).

Для этих же составов на $\chi'(T)$ при $T \approx 50$ – 70 K, в отличие от $\chi'(T)$, измеренных при $H_{\text{AC}} = 1$ Э [29, 30], просматривается уже не только выраженный перегиб, но и явный сдвиг $\chi'(T)$ (вставка на рис. 2а–8а), зависящий от частоты, который свидетельствует о присутствии магнитоактивной фазы, похожей на спиновое стекло. При этом температура точки перегиба на $\chi'(T)$ с увеличением частоты (рис. 2а–8а, вставки) сдвигается в сторону более высоких температур, как это можно наблюдать в случае кластерных спиновых стекол [32].

На рис. 2б–8б приведены температурные зависимости мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для образцов с $x = 0$ – 1 при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде $H_{\text{AC}} = 15$ Э.

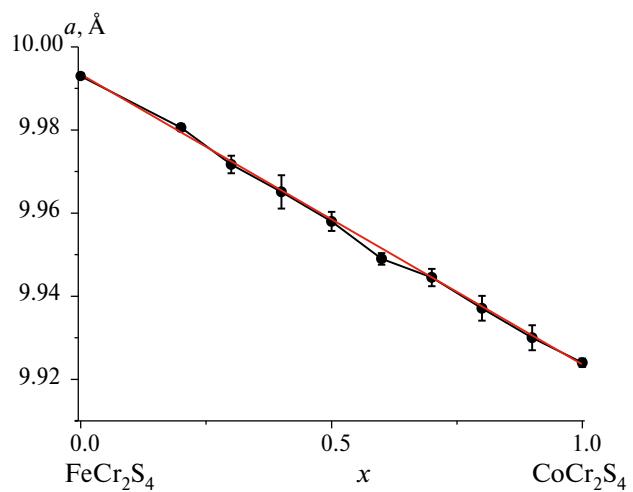


Рис. 1. Зависимость параметра решетки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ от состава.

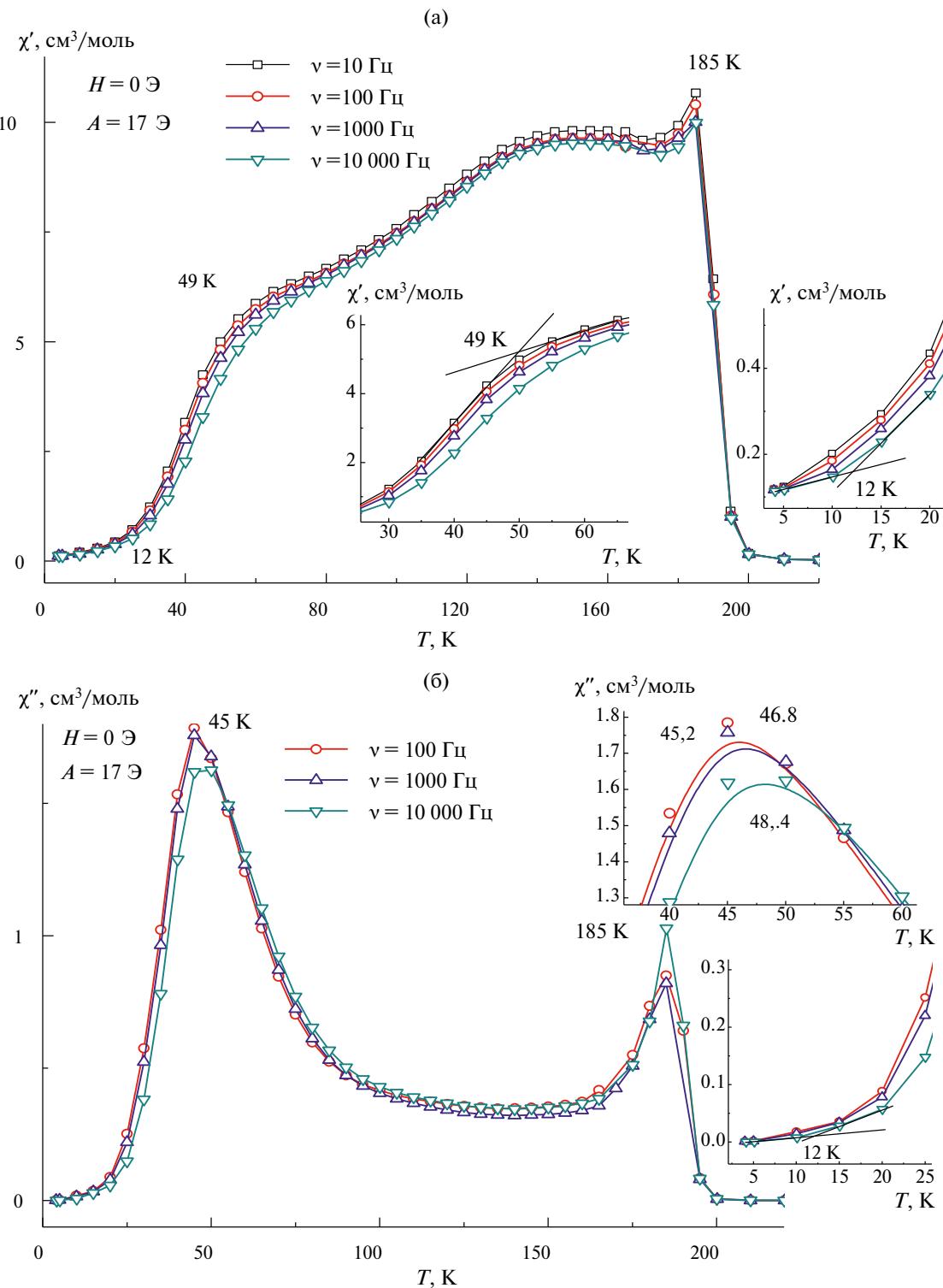


Рис. 2. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ для FeCr_2S_4 при частотах переменного магнитного поля 10, 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 17 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для FeCr_2S_4 при частотах 10–10 000 Гц и амплитуде 17 Э, на вставках — выделенные области возле T_{oo} и T_f (б).

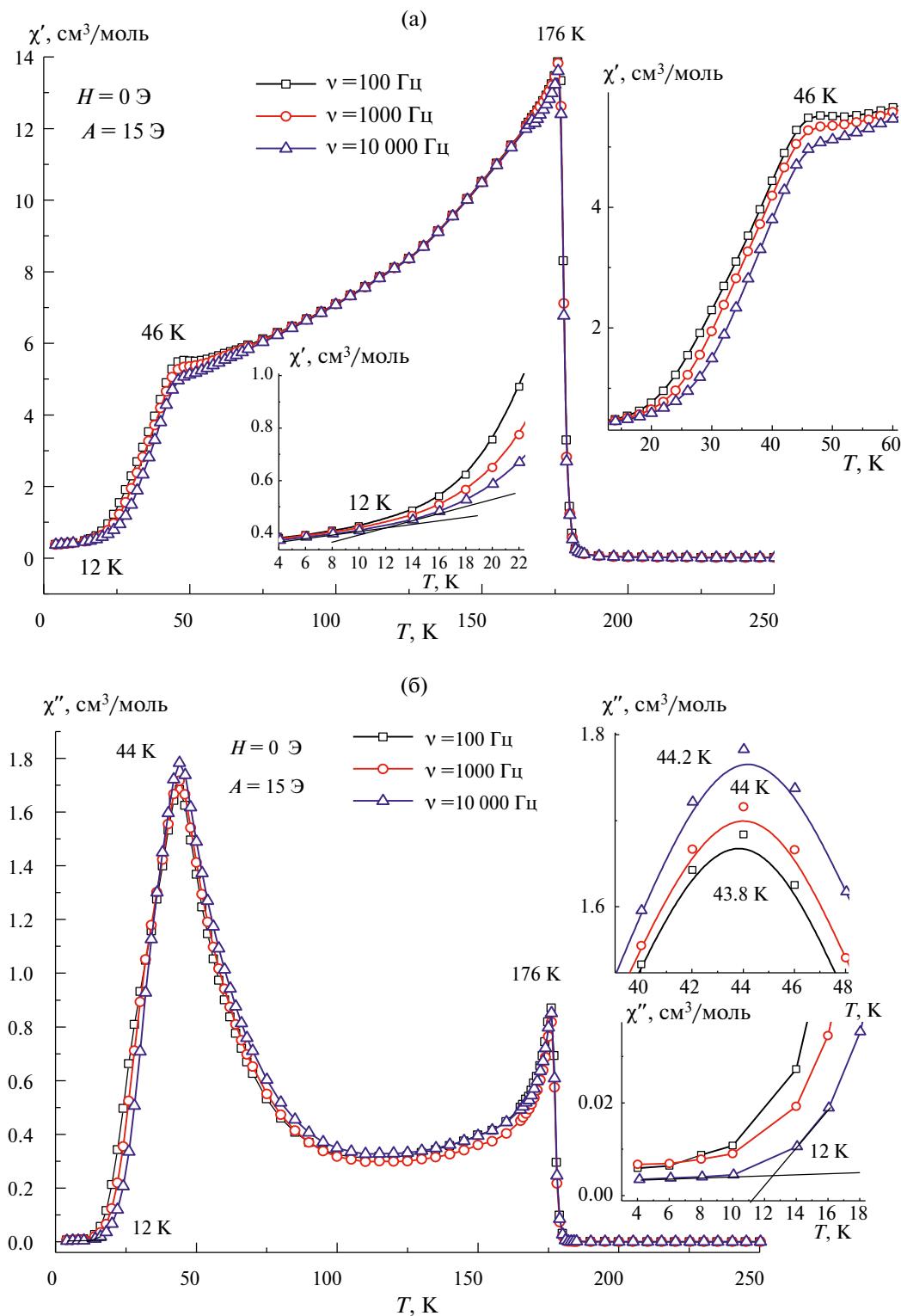


Рис. 3. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.2$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.2$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставках — выделенные области при низких температурах и возле T_f (б).

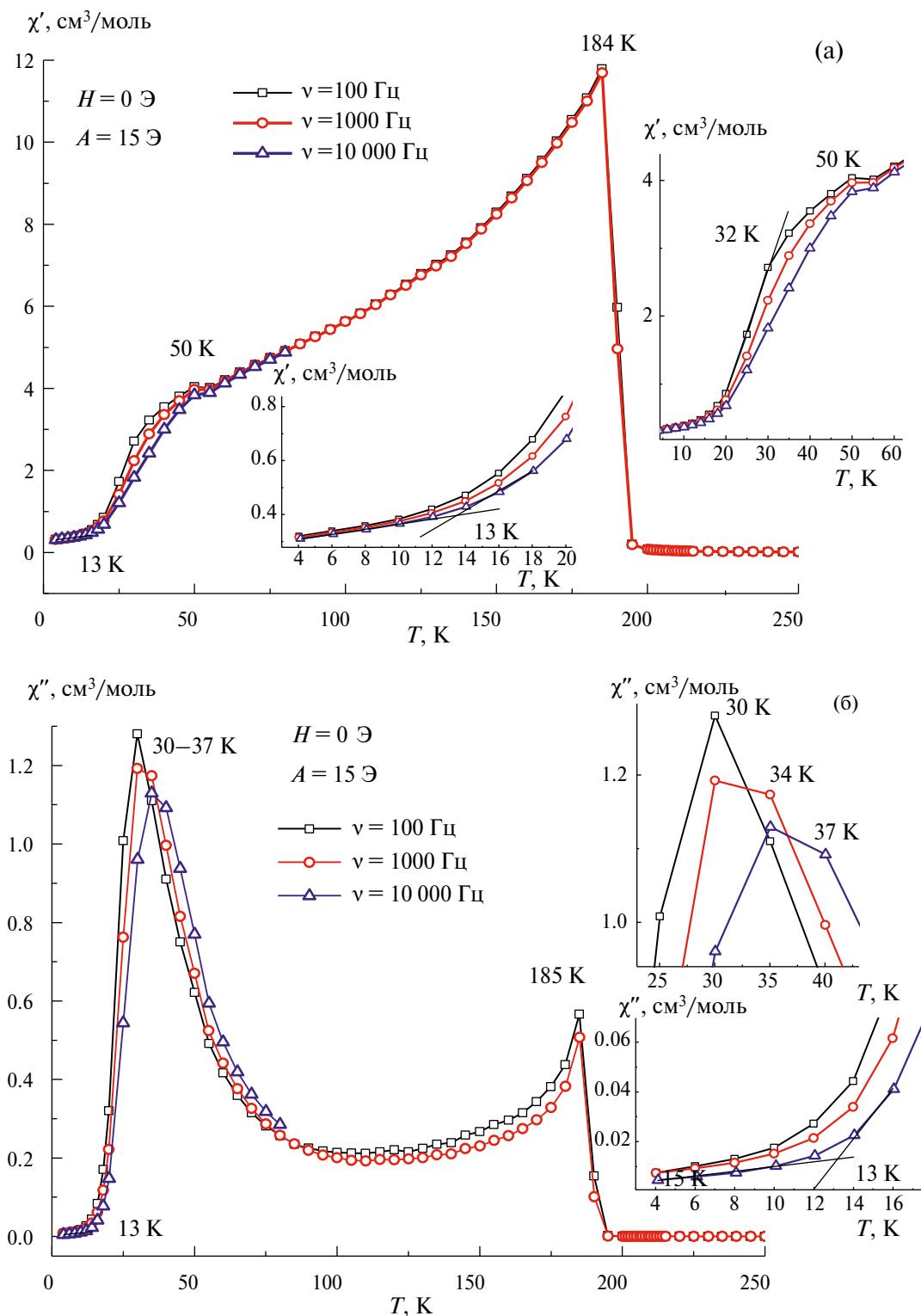


Рис. 4. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.4$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.4$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставках — выделенные области при низких температурах и возле T_f (б).

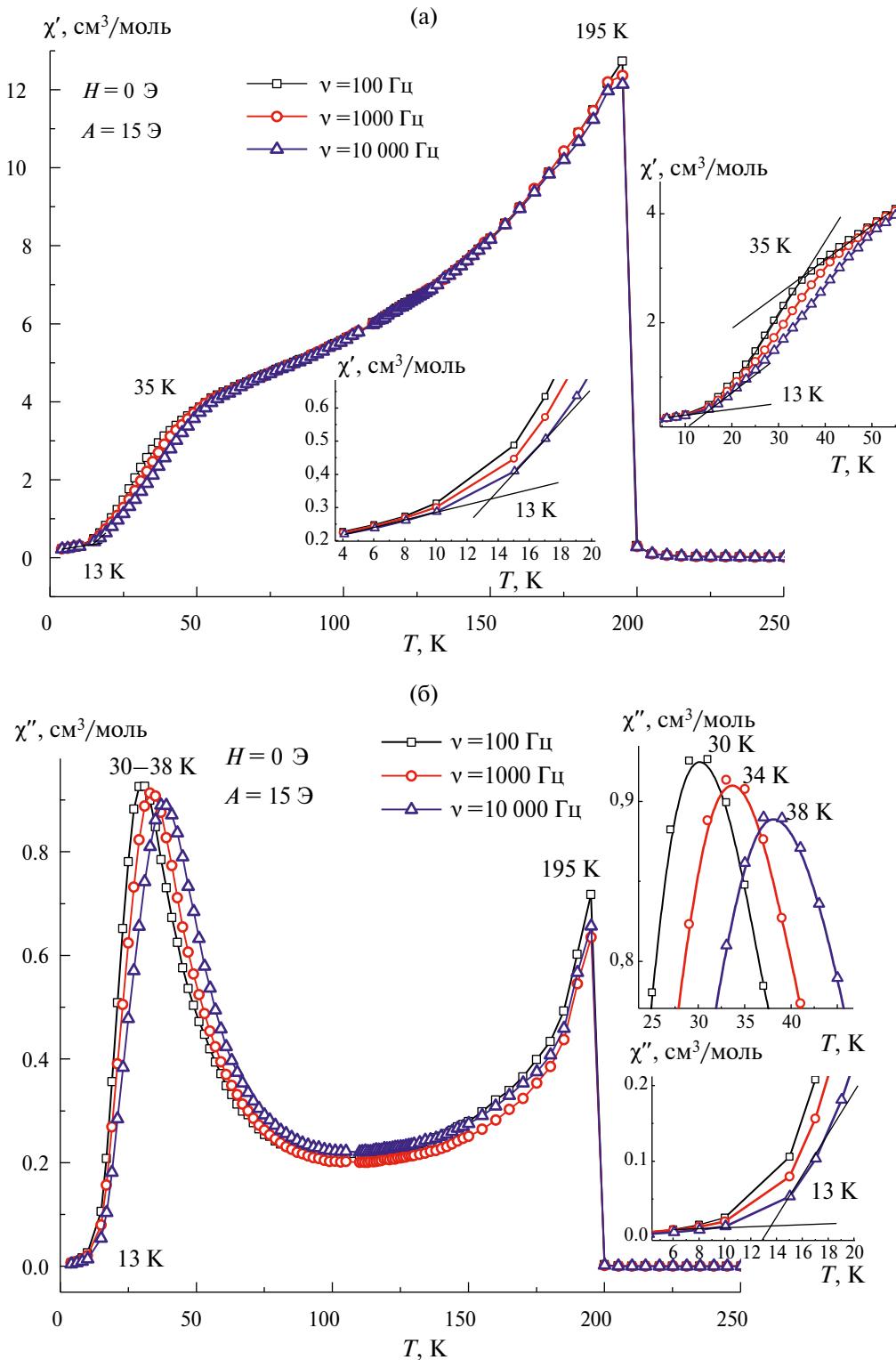


Рис. 5. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.5$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.5$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставках — выделенные области при низких температурах возле T_f (б).

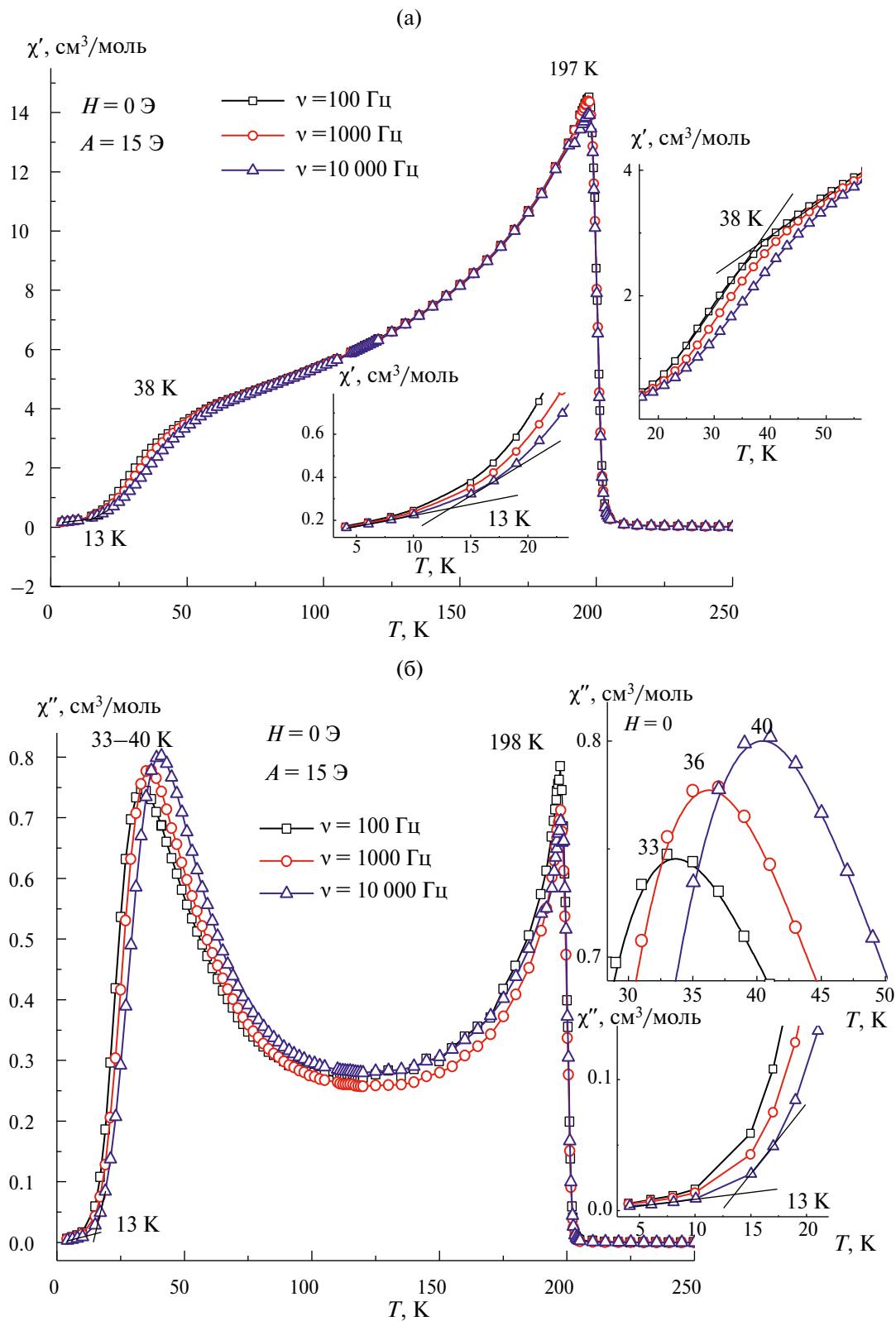


Рис. 6. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.6$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.6$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставках — выделенные области при низких температурах и возле T_f (б).

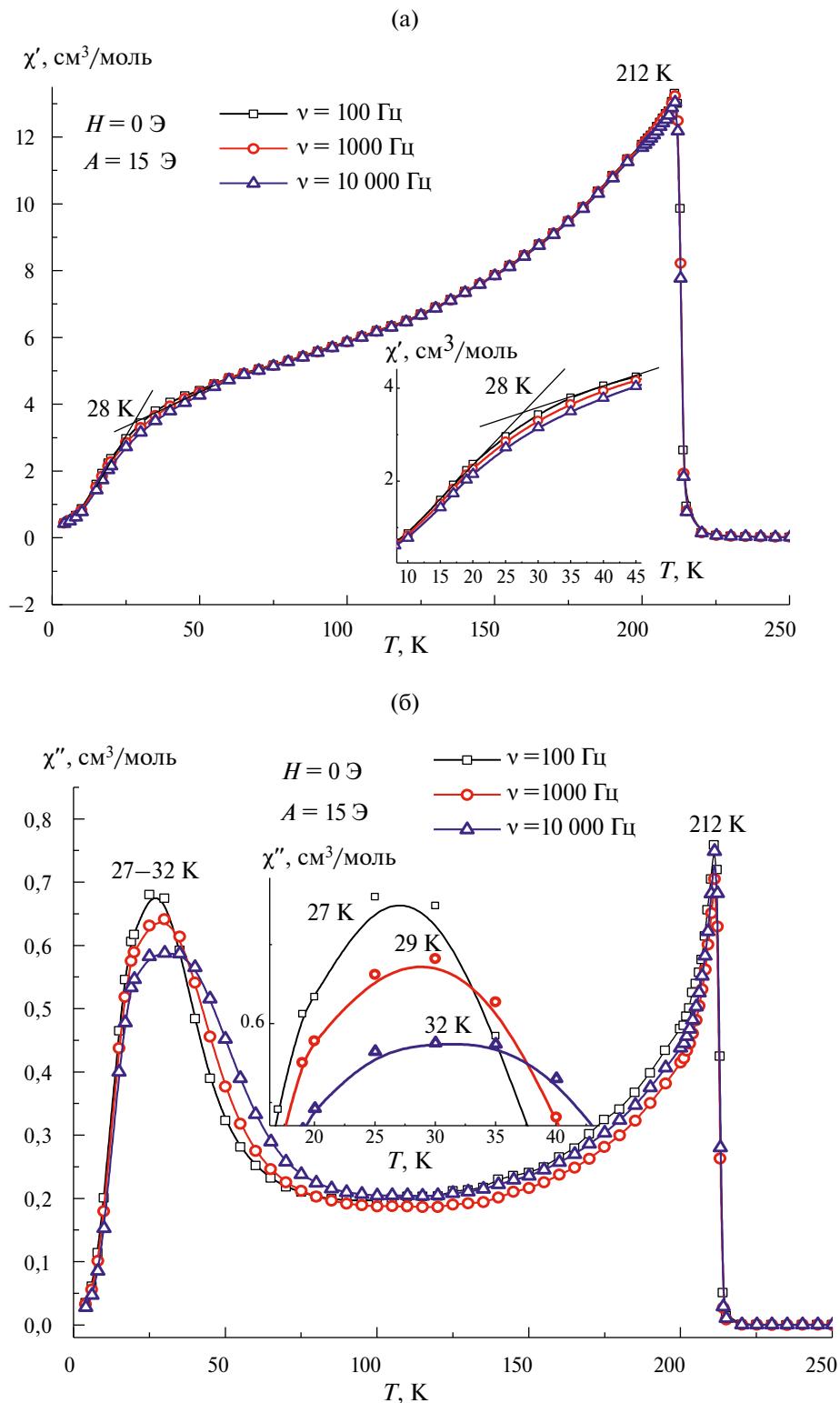


Рис. 7. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.8$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.8$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (б).

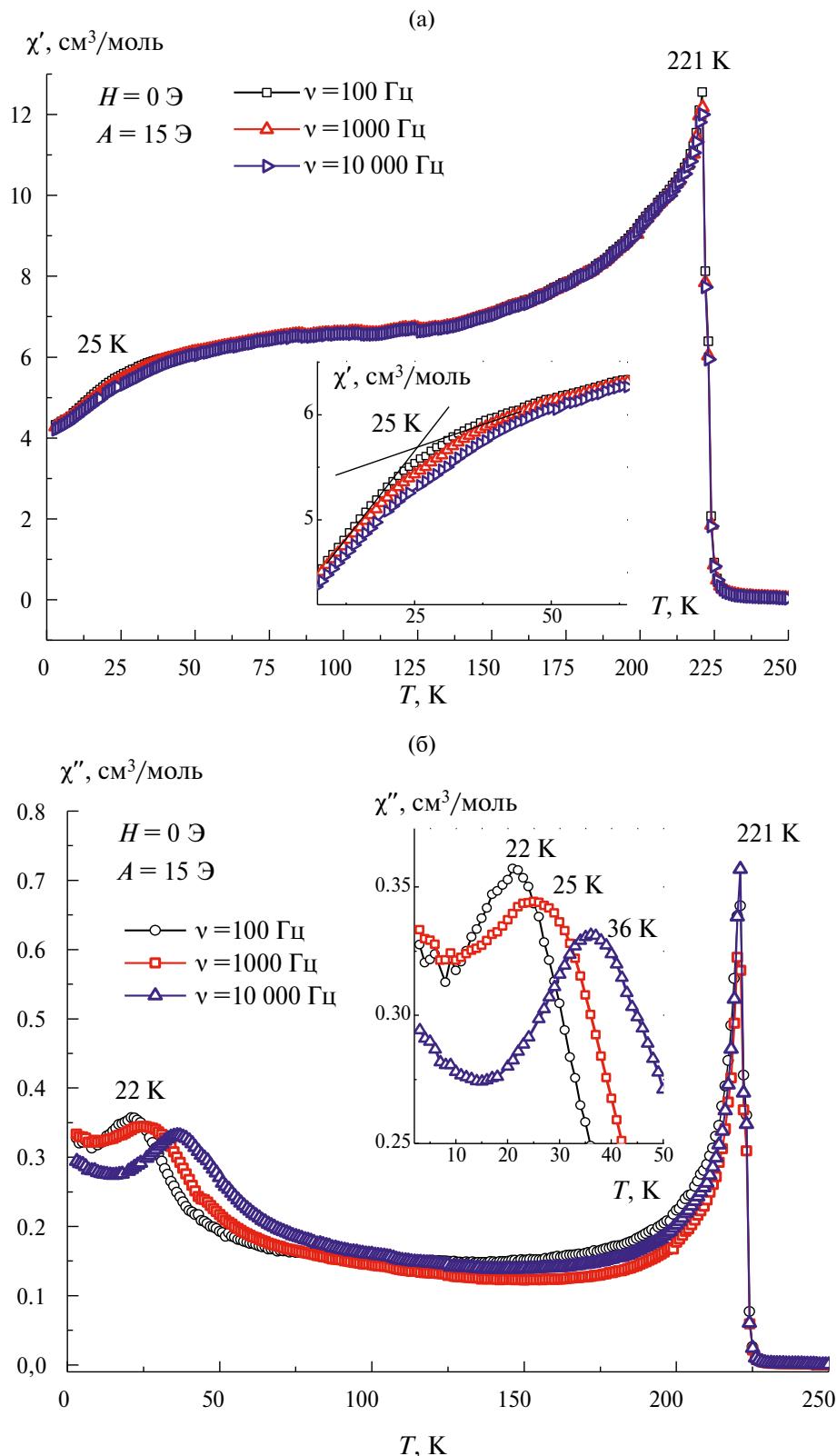


Рис. 8. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 1$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (а); температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 1$ при частотах 100–10 000 Гц и амплитуде 15 Э, на вставке — выделенная область возле T_f (б).

Таблица 1. Магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

x	$a, \text{\AA}$	T_C, K	$T_{\text{касп}, \text{K}}$ FC	T_{oo}, K	$T_{\text{касп}, \text{K}}$	ϕ 1 Э 100–10 000 Гц	$T_{\text{касп}, \text{K}}$	ϕ 15 Э 100–10 000 Гц
					AC		AC	
					1 Э		15 Э	
0	9.990	185	45	12	75	0.0058	45.2	0.0076
0.2	9.9806	176	40	12	70	0.012	43.8	0.0015
0.3	9.9717	180	30	13	77	0.011	34	0.0319
0.4	9.9651	185	29	13	65	0.013	30	0.0507
0.5	9.958	195	17	13	59	0.011	30	0.0579
0.6	9.9475	197	—	13	51	0.051	33	0.0461
0.8	9.9375	204	—		36	0.084	27	0.0402
0.9	9.935	213	—		30	0.098	25	0.087
1.0	9.924	221	22		36	0.078	22	0.098

Для каждого образца, помимо перехода при T_C , наблюдался касп, отвечающий, как предполагается, за спин-стекольный переход. На вставках к рис. 2а–8а в увеличенном виде показаны положения максимумов на зависимости мнимой части восприимчивости $\chi''(T)$. Как видно, максимумы в спиновых стеклах обнаруживают сильную частотную зависимость, смещающуюся с частотой в сторону более высоких температур, что может служить подтверждением вероятного существования спинового стекла. Такая частотная зависимость, проявляющаяся для всех приведенных образцов твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, указывает на то, что спиновые стекла образуются не отдельными спинами, а кластерами ферромагнитного типа. При этом размеры ферромагнитных кластеров, которые в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ образуют возвратное спиновое стекло, увеличиваются с увеличением частоты. Температуры максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ находятся в том же самом температурном интервале, что и перегибы на кривых действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$, подтверждая реальность существования последних.

Температура каспа уменьшалась с увеличением концентрации введенного кобальта от 45 ($x = 0$), 44 ($x = 0.2$), 34 ($x = 0.3$), 30 К ($x = 0.4$) до 30 ($x = 0.5$), 33 ($x = 0.6$), 27 ($x = 0.8$), 22 К ($x = 1$) (рис. 2б–8б и табл. 1).

Рассмотрим более подробно изменение температуры $T_{\text{касп}}$ при действии увеличенной амплитуды для изученных образцов сначала на примере FeCr_2S_4 .

На рис. 2а и 2б показаны температурные зависимости действительной χ' (а) и мнимой χ'' (б) частей динамической магнитной восприимчивости FeCr_2S_4 при частотах 10, 100, 1000 и 10 000 Гц

переменного магнитного поля с амплитудой $H_{\text{AC}} = 17$ Э. Авторы [23] отмечают, что отличие в поведении динамической восприимчивости при разных амплитудах может зависеть от пиннинга доменной стенки. Тогда, сопоставляя данные [24] для $\chi' \text{FeCr}_2\text{S}_4$, измеренные при тех же частотах, но при меньшей амплитуде $H_{\text{AC}} = 1$ Э, и данные для χ' при $H_{\text{AC}} = 17$ Э (рис. 2а), можно наблюдать, как переменное поле при увеличенной до $H_{\text{AC}} = 17$ Э амплитуде преодолевает эффект пиннинга, практически приближая значение $T_{\text{касп}}$, полученное при измерении динамической восприимчивости, к значению, полученному в постоянном магнитном поле.

Этот результат согласуется с поведением динамической магнитной восприимчивости мнимой части χ'' , поскольку для более сильных модулирующих полей блокировка доменных стенок происходит при более низких температурах. С увеличением амплитуды переменного поля от $H_{\text{AC}} = 1$ Э ($T_{\text{касп}} = 75$ К) до $H_{\text{AC}} = 17$ Э максимум восприимчивости χ'' (рис. 2б) для каспа смещается в сторону понижения температуры, достигая $T_{\text{касп}} = 45$ К (табл. 1).

Таким образом, из рис. 2а видно, что касп на $\chi'(T)$ в действительности существует, но в работах [24, 29, 30] при динамических измерениях восприимчивости с $H_{\text{AC}} = 1$ Э для его наблюдения не было достаточной амплитуды. И только когда амплитуда переменного поля была увеличена и достигла $H_{\text{AC}} = 17$ Э, касп на рис. 2а уже стал отчетливо виден при практически той же самой температуре 45 К, где он ранее наблюдался при статических измерениях намагниченности (табл. 1, столбцы 4 и 8) [29].

На рис. 2б данному переходу соответствует пик магнитных потерь, величина и положе-

ние которого подвержены влиянию не только внешнего постоянного, но и переменного модулирующего поля. Рис. 2б и данные для $\chi''(T)$ (табл. 1) показывают, что пик на зависимости $\chi''(T)$, располагавшийся ранее при амплитуде $H_{AC} = 1$ Э при значении $T_{\text{касп}} = 75$ К [24, 29], смещается на 30 К и находится при $T_{\text{касп}} = 45$ К в случае увеличения амплитуды переменного поля до $H_{AC} = 17$ Э.

Аналогичные смещения температуры каспа на $\chi''(T)$ при воздействии повышенной амплитуды происходили и для остальных образцов твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (рис. 2–8). При этом температура каспа уменьшалась с увеличением концентрации введенногоcobальта от 45 (x = 0) до 22 К (x = 1).

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

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

Измерения в переменном поле при частотах $f_{low} = 100$ Гц и $f_{high} = 10\,000$ Гц для $T_g = T_{\text{касп}}$ на наших образцах показали, что значения параметра Мидоша (приведенные в табл. 1) в основном находятся в интервале $0.01 < \phi < 0.1$, и это подтверждает вывод о том, что обнаруженный переход в фрустрированную фазу для образцов с $x > 0.2$ является переходом из ферромагнитной фазы в фазу кластерного спинового стекла. Образцы FeCr_2S_4 и $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$, судя по параметру Мидоша, скорее всего, проявляют свойства идеального спинового стекла, т.к. для них значения ϕ меньше 0.01.

Значения восприимчивости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ в области низких температур почти не изменяются, но начиная с температур выше 13 К происходит достаточно заметное их увеличение. Температура перегиба на этих зависимостях соответствовала T_{oo} — температуре дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода.

Такой перегиб в низкотемпературной области ниже $T_{\text{касп}}$ наблюдался как на $\chi'(T)$, так и на $\chi''(T)$ для части исследуемых образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Этот эффект, присутствовавший в нелегированном FeCr_2S_4 ($x = 0$) [24], распро-

странился в интервале $x = 0$ –0.6 и на образцы твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ (вставки для низкотемпературной области в интервале 2–15 К на рис. 2б–8б).

На основании измеренных в данной работе динамических свойств и опубликованных ранее измерений в постоянном магнитном поле (табл. 1) построена магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – CoCr_2S_4 (рис. 9), согласно которой имеются четыре магнитно активные области: парамагнитная, ферромагнитная, условная область возвратного спин-стекольного состояния и ограниченная область орбитально-упорядоченного спинового состояния. Ферромагнитные составы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ занимают наибольшую после парамагнитной области площадь. С понижением температуры здесь наблюдаются возвратный спин-стекольный переход, а также переход при $T_{oo} = 12$ –13 К в новую орбитально-упорядоченную фазу.

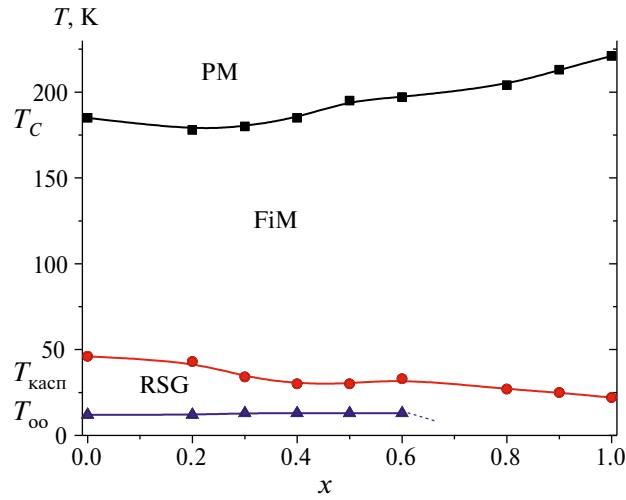


Рис. 9. Магнитная фазовая диаграмма системы FeCr_2S_4 – CoCr_2S_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для образцов твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ были сняты температурные зависимости действительной и мнимой частей динамической магнитной восприимчивости в интервале от 300 до 5 К при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10 000 Гц с амплитудой $H_{AC} = 15$ Э.

Показано, что с понижением температуры происходят переходы парамагнетик–ферромагнетик и вероятный переход в фрустрированное состояние ферромагнетик–возвратное спиновое стекло. Также для исследованных составов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x < 0.6$) обнаружен переход при $T_{oo} = 12$ –13 К. Эта температура, присущая граничному соединению FeCr_2S_4 , считается тем-

пературой дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода и проявляется в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{CoCr}_2\text{S}_4$ вплоть до $x < 0.6$.

При измерении статической и динамической магнитной восприимчивости в ранее исследованных нами твердых растворах на основе FeCr_2S_4 в системах $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{Cu}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($\text{A} = \text{Ga}, \text{In}$), в исследованиях [4, 5] по массивному FeCr_2S_4 , а также спин-резонансных исследованиях [19], ультразвуковом зондировании [20] и просвечивающей электронной микроскопии [21] было получено экспериментальное доказательство существования в нелегированном поликристаллическом FeCr_2S_4 фазового перехода при температуре, близкой к 60 К ($T_{\text{касп}}$). Чтобы объяснить наблюдаемые необычные свойства FeCr_2S_4 , были предложены разные модели, в том числе модель понижения симметрии соединения от кубической до триклинической, существования возвратного спин-стекольного поведения или же переориентации магнитных доменов.

Магнитный спин-переориентационный переход при $T_{\text{касп}}$, обусловленный наличием в FeCr_2S_4 конкурирующих спин-орбитального и ян-теллеровского взаимодействий, сейчас отождествляется с началом ближнего орбитального порядка. Следует заметить, что как CoCr_2S_4 , так и FeCr_2S_4 , а также их твердые растворы при понижении температуры начиная от T_c и до температуры около 80–90 К соответствуют коллинеарной ферримагнитной структуре, хотя и с некоторым спиновым беспорядком. Однако ниже ~50–60 К для твердых растворов на основе FeCr_2S_4 , вероятно, при T_f ($T_{\text{касп}}$) начинает реализовываться процесс образования ближнего орбитального порядка, который заменяет собой дальний спиновый порядок, существующий ниже точки Кюри.

Возникновение каспа (магнитной аномалии) при T_{oo} в FeCr_2S_4 в настоящее время чаще всего связывают с низкотемпературной структурной аномалией, поскольку считают его результатом перехода системы в орбитально упорядоченное состояние из-за статического кооперативного эффекта Яна–Теллера. А для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ этот структурный переход простирается в глубь системы вплоть до $x < 0.6$. Однако такое предположение можно было распространить только на часть магнитной фазовой диаграммы, поскольку мы практически не видим вероятного структурного перехода в области, прилегающей к тиохромиту кобальта.

В [33] при изучении структурных свойств CoCr_2S_4 (граничного состава в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{CoCr}_2\text{S}_4$) методом синхротронной рентгенографии показано, что изменения симметрии при понижении температуры в области 300–15 К

не наблюдается в отличие от FeCr_2S_4 , однако происходит неравномерное изменение расстояний $d_{\text{Cr-S}}$ и $d_{\text{Co-S}}$. При этом $d_{\text{Cr-S}}$ ниже 100 К становится не зависимым от температуры и резко уменьшается ниже температуры сегнетоэлектрического перехода (28 К), в то время как $d_{\text{Co-S}}$ сначала практически не зависит от температуры, но аномально быстро увеличивается ниже 80 К.

Такое значительное структурное искажение предположительно согласуется с наличием спин-орбитальной связи в CoCr_2S_4 . И в этом смысле эффект при $T_{\text{касп}}$, охарактеризованный нами как возвратное спиновое стекло, в CoCr_2S_4 мог бы трактоваться, вероятно, как спин-орбитальный переход. Правда в отличие от FeCr_2S_4 для CoCr_2S_4 установлено, что в температурном интервале 300–15 К он не связан со структурным переходом, а только с изоструктурным искажением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование вероятного возвратного спинового стекла для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ подтверждается сдвигом максимумов на кривых температурной зависимости мнимой части динамической восприимчивости, а также существенным смещением точки перегиба на $\chi'(\bar{T})$ в сторону более высокой частоты.

На основании измеренных динамических свойств построена магнитная фазовая диаграмма системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{CoCr}_2\text{S}_4$. В ней отражены характер магнитных превращений, протекающих в исследуемой системе, а также температурные интервалы, в рамках которых они происходят. Помимо приведенных зависимостей, благодаря диаграмме существует возможность наблюдать полную картину магнитных явлений, корректно трактовать свойства синтезируемых образцов, устанавливать новые физико-химические закономерности.

Показано, что основное поле занимают четыре магнитные области: парамагнитная, ферримагнитная, условно область “возвратного спинового стекла” и область орбитального спинового упорядочения. Найдено, что все образцы являются ферримагнетиками с температурами Кюри, увеличивающимися от 185 (x = 0) до 223 К (x = 1) с ростом концентрации введенного кобальта. При этом температура каспа уменьшается с увеличением концентрации введенного кобальта от $T_{\text{касп}} = 45$ К (x = 0) до $T_{\text{касп}} = 22$ К (x = 1). Температура орбитального замораживания T_{oo} в системе мало изменяется (12–13 К), она соответствует температуре структурного перехода, которая в свою очередь может зависеть от концентрации введенного кобальта. Но для каждого

состава образца T_{oo} будет одинаковой независимо от амплитуды, при которой она измерялась. Она не будет зависеть от амплитуды модулирующего поля ($H_{AC} = 1$ или 15 Э), поскольку при T_{oo} происходит структурный переход, который не подвержен влиянию внешнего магнитного поля.

Изучение магнитной фазовой диаграммы шпинельных твердых растворов, образованных ферримагнетиками FeCr_2S_4 и CoCr_2S_4 , построенной при использовании динамической магнитной восприимчивости, позволило в отличие от статического метода наблюдать магнитные превращения для образцов всех составов вплоть до $x = 1$, а не только для составов, прилегающих непосредственно к тиохромиту железа, как в [29].

Результаты, полученные в данной работе по магнитным свойствам и особенностям указанной системы, восполняют пробел, оставленный после измерений магнитных свойств только статическими методами, поскольку являются более полными из-за использования динамического метода измерения восприимчивости в переменном магнитном поле.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibart P., Dормann I.L., Pellerin Y.* Magnetic properties of FeCr_2S_4 and CoCr_2S_4 // Phys. Status Solidi. 1969. V. 36. № 2. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19690360120>
2. 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>
3. *Sagredo V., Moron M.C., Delgado G.E.* Magnetic properties of CoCr_2S_4 // Physica B. 2006. V. 384. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2006.05.156>
4. *Kim C.S., Ha M.Y., Ko H.M.* 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>
5. *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>
6. *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)
7. *Weber S., Lunkenheimer P., Fichtl R., Hemberger I. et al.* Colossal magnetocapacitance and colossal magnetoresistance in HgCr_2S_4 // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 157202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.157202>
8. *Sushkov A.B., Tchernyshov O., Ratcliff W., Cheong S.W., Drew H.D.* Probing spin correlations with phonons in the strongly frustrated magnet ZnCr_2O_4 // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 137202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.137202>
9. *Bergman D., Alicea J., Gull E., Trebst S., Balents L.* Order-by-disorder and spiral spin-liquid in frustrated diamond-lattice antiferromagnets // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 487.
<https://doi.org/10.1038/nphys622>
10. *Fritsch V., Hemberger J., Buttgen N., Scheidt E.-W. et al.* Spin and orbital frustration in MnSc_2S_4 and FeSc_2S_4 // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 116401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.116401>
11. *Ahrenkiel R.K., Coburn T.J., Carnall E.Jr.* Magneto-optical properties of ferrimagnetic CoCr_2S_4 in the near infrared // IEEE Trans. Magn. 1974. V. 10. № 1. P. 2–7.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.1974.1058280>
12. *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>
13. *Tsurkan V., Zaharko O., Schrettle F., Kant Ch. et al.* Structural anomalies and the orbital ground state in FeCr_2S_4 // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 184426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184426>
14. *Shen C., Yang Z., Tong R., Li G. et al.* Magnetic anomaly around orbital ordering in FeCr_2S_4 // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07E144.
<https://doi.org/10.1063/1.3562449>
15. *Fichtl R., Fritsch V., Krug von Nidda H.-A., Scheidt E.-W. et al.* Orbital freezing and orbital glass state in FeCr_2S_4 // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 027601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.027601>
16. *Maurer D., Tsurkan V., Horn S., Tidecks R.* Ultrasonic study of ferrimagnetic FeCr_2S_4 : evidence for low temperature structural transformation // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 9173–9176.
<https://doi.org/10.1063/1.1570930>
17. *Shabunina G.G., Busheva E.V., Vasilev P.N., Efimov N.N.* Magnetic properties of solid solution $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 10. P. 112.
<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8100112>

18. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1557–1569.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14110038>
19. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Ефимов Н.Н. Магнитная диаграмма твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 931–942.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20090018>
20. Shirane G., Cox D.E., Pickart S.J. Magnetic Structures in FeCr_2S_4 and FeCr_2O_4 // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 3. P. 954–955.
<https://doi.org/10.1063/1.1713556>
21. Lotgering F.K., Van-Stapele R.P., Van Der Steen J.H.A.M. et al. 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. № 4. P. 799–804.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90274-1)
22. 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>
23. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H., Ti-decks 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)
24. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. Динамическая восприимчивость тиохромита FeCr_2S_4 // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 197–203.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20020026>
25. 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)
26. 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>
27. 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)
28. Chul Sung Kim, Min Yong Ha, Heung Moon Ko. 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>
29. Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Васильев П.Н., Денищенко А.Д., Ефимов Н.Н. Магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в области, прилегающей к FeCr_2S_4 // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 11. С. 1222–1233.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23110131>
30. Shabunina G.G., Busheva E.V., Vasilev P.N., Denishchenko A.D., Golodukhina S.V., Efimov N.N. Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0–0.4$) solid solutions // Phys. B: Condens. Matter. 2024. V. 691. P. 416361.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416361>
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. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 482–490.
33. Dey K., Karmakar A., Indra A., Majumdar S. et al. Thermally assisted and magnetic field driven isostructural distortion of spinel structure and occurrence of polar order in CoCr_2S_4 // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 024401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.024401>