НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 3, с. 236–248

УДК 546.48.72.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $FeCr_2S_4$ В СИСТЕМЕ $FeCr_2S_4$–$CdCr_2S_4$

© 2019 г. Т. Г. Аминов[1, *], Г. Г. Шабунина[1], Н. Н. Ефимов[1], Е. В. Бушева[1], В. М. Новоторцев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

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

Поступила в редакцию 16.05.2018 г.
После доработки 13.09.2018 г.
Принята к публикации 15.10.2018 г.

Изучены магнитные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ в системе $FeCr_2S_4$–$CdCr_2S_4$ в области $0.6 \le x < 1$. Измерения проводили в температурном интервале 5–300 K в постоянном (до 7960 А/м) и переменном (10, 100 и 1000 Гц) магнитных полях амплитудой 79.60 А/м. Во всех образцах обнаружены низкотемпературные магнитные аномалии как результат влияния орбитального упорядочения (ОУ) в базовом компоненте $FeCr_2S_4$ при $T_{ОУ} = 10$ K.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, халькогенидная шпинель

DOI: 10.1134/S0002337X19030035

ВВЕДЕНИЕ

В [1] изучены магнитные свойства твердых растворов на основе ферромагнетика $CdCr_2S_4$ в системе $FeCr_2S_4$–$CdCr_2S_4$. Настоящая работа посвящена изучению твердых растворов на основе ферримагнетика $FeCr_2S_4$в той же системе. Многочисленными исследованиями установлено, что $FeCr_2S_4$ обладает уникальными свойствами типа колоссального магнитосопротивления, гигантского вращения Керра, обнаруживает ряд аномалий или необычное магнитное поведение, которое может быть классифицировано как сложное орбитальное состояние [2–5].

Орбитальным степеням свободы в формировании физических свойств коррелированных электронных систем сейчас уделяется большое внимание. Сильная связь “орбиты” со спиновой, зарядовой и решеточной степенями свободы нередко приводит к новым интересным эффектам и явлениям. Шпинель $FeCr_2S_4$ – типичный пример такого соединения, которому свойственны вышеназванные взаимодействия [6–8].

С точки зрения целей настоящей работы наиболее актуальны сведения по низкотемпературным магнитным аномалиям в $FeCr_2S_4$. Согласно [4, 9], в интервале температур от точки Кюри ($T_C = 170$ K) до $T = 100$ K действительная и мнимая части динамической восприимчивости в $FeCr_2S_4$ слабо зависят от частоты, но ниже $T = 90$ K действительная часть динамической восприимчивости начинает резко уменьшаться и обнаруживает выраженную частотную зависимость. Мнимая часть динамической восприимчивости проявляет такие же свойства в интервале температур от 90 до 20 K. Точка перегиба на этой зависимости с увеличением частоты измерения сдвигается в сторону более высоких температур подобно тому, как это наблюдается в случае кластерных спиновых стекол. В пользу спиновых стекол свидетельствуют: пик при $T \approx 75$ K на температурной зависимости мнимой части динамической восприимчивости $FeCr_2S_4$, различный ход кривых статической магнитной восприимчивости $\chi(T)_{ZFC}$ и $\chi(T)_{FC}$, явления магнитной необратимости [10–16].

В работах [6, 7, 15] с целью получения более полных сведений путем измерений структурных, магнитных и термодинамических свойств $FeCr_2S_4$ изучены явление орбитального упорядочения (**ОУ**) при температурах, близких к 10 K, магнитный переход при $T \approx 60$ K и некоторые другие. Низкотемпературный рентгеновский анализ с высоким разрешением показал для $FeCr_2S_4$ факт уширения всех брэгговских рефлексов. Начало этого уширения совпало со спин-ориентационным переходом при $T \approx 60$ K, а максимум уширения был близок к $T = 10$ K, отвечающей орбитальному переходу. Данная структурная аномалия при температуре ОУ говорит о сжатии кристаллической решетки $FeCr_2S_4$ в соответствии с JT-антиферродисторсионным расположением FeS_4-тетраэдров в основном состоянии [17, 18].

О переходе $FeCr_2S_4$ в ОУ-состояние свидетельствует также λ-аномалия на температурной зависимости удельной теплоемкости вблизи $T = 10$ K. Важно, что при $T \approx 60$ K подобная аномалия не обнаружена, т.е. при этой температуре не существует перехода типа порядок–беспорядок. Однако возможно, что вблизи $T \approx 60$ K ОУ, начинающееся как ближний порядок, разрушает существующее при этой температуре спиновое упорядочение с дальним порядком, вызывая уменьшение намагниченности образца.

Внешнее поле напряженностью до 3.98×10^6 А/м не оказывает заметного влияния на λ-аномалию в $FeCr_2S_4$, что говорит об инертности ОУ по отношению к магнитному полю [19]. С другой стороны, ОУ оказалось весьма чувствительным к изменению давления, что свидетельствует о его связи с кристаллической решеткой, ее сжатием. Результатом этого сжатия может быть изменение магнитокристаллической симметрии, ответственной в $FeCr_2S_4$ за смещение доменных границ и ориентацию спинов.

Исследование $FeCr_2S_4$ с помощью метода спиновой релаксации положительных мюонов (μSR) поставило вопрос о существовании соединения при $T = 50$ K в виде несоизмеримой модулированной неколлинеарной спиновой структуры, сходной с геликоидальной спиновой структурой. По [19], выше $T = 50$ K спектры μSR совместимы с коллинеарным ферримагнетизмом, в котором имеется существенный спиновый беспорядок на протяжении нескольких постоянных решетки. Размеры этих областей с искаженной спиновой решеткой особенно возрастают при $T = 150$ K, здесь магнитное состояние материала можно представить в виде быстро флуктуирующих ферронов – микрообластей ближнего порядка с упорядоченными спинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были синтезированы твердые растворы $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ в области ($0.6 \le x < 1$) базового соединения – тиохромита железа $FeCr_2S_4$. Исходными веществами для получения твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ служили элементы: S (99.999%), Fe (99.9%), порошкообразный Cr (99.8%) производства Koch Light и CdS ("ос. ч."). Синтез проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па, при температуре 900°C в течение 7–10 дней. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазны. Зависимость параметра решетки от состава $a(x)$ подчинялась закону Вегарда. В соответствии с соотношением радиусов $r_{Cd^{2+}} > r_{Fe^{2+}}$ значение a закономерно уменьшалось при увеличении в твердом растворе концентрации железа.

Магнитные измерения проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5–300 K в постоянном (3980 А/м) и/или переменном (10, 100, 1000 и 10000 Гц) магнитных полях амплитудой 79.6 А/м. В первом случае – ZFC – охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью не выше 7960 А/м и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае – FC – после охлаждения до температуры жидкого гелия измеряли динамическую восприимчивость образцов при различных частотах переменного магнитного поля напряженностью 79.6 А/м. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 3.98 \times 10^6$ А/м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.4}Fe_{0.6}Cr_2S_4$ ($x = 0.6$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м, а на вставке к рис. 1а – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$, пропорциональные, как предполагается, константе магнитокристаллической анизотропии образца. Согласно рис. 1а, твердый раствор $Cd_{0.4}Fe_{0.6}Cr_2S_4$ характеризуется температурой перехода из парамагнитного в ферримагнитное состояние, равной $T_C = 144$ K, и температурой необратимости (T_H) кривых $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$, которая в данном случае практически совпадает с температурой Кюри образца. В отличие от T_C температура необратимости не является характеристическим параметром материала, и ее величина может зависеть от многих трудно прогнозируемых причин. Например, по [6], она зависит от степени стехиометричности материала, его дисперсности (моно- или поликристалл), наличия или отсутствия неконтролируемых примесей. Поскольку во всех образцах, исследованных в данной работе, значения T_C и T_H очень близки и практически совпадают друг с другом, можно предположить, что это явление имеет общие причины. Наиболее вероятными из них являются значение константы магнитокристаллической анизотропии K_1 и пининг магнитных доменных стенок.

Первое предположение базируется на том, что для $FeCr_2S_4$ величина K_1 является одной из самых больших среди шпинелей. Согласно [16], она в магнитно упорядоченном соединении имеет положительный знак и при $T = 4.2$ K составляет $K_1 = (3–6) \times 10^6$ эрг/см^3 [20]. С этим фактом также связывают то, что кривые намагниченности $FeCr_2S_4$ насыщаются лишь в больших полях ($H \approx$

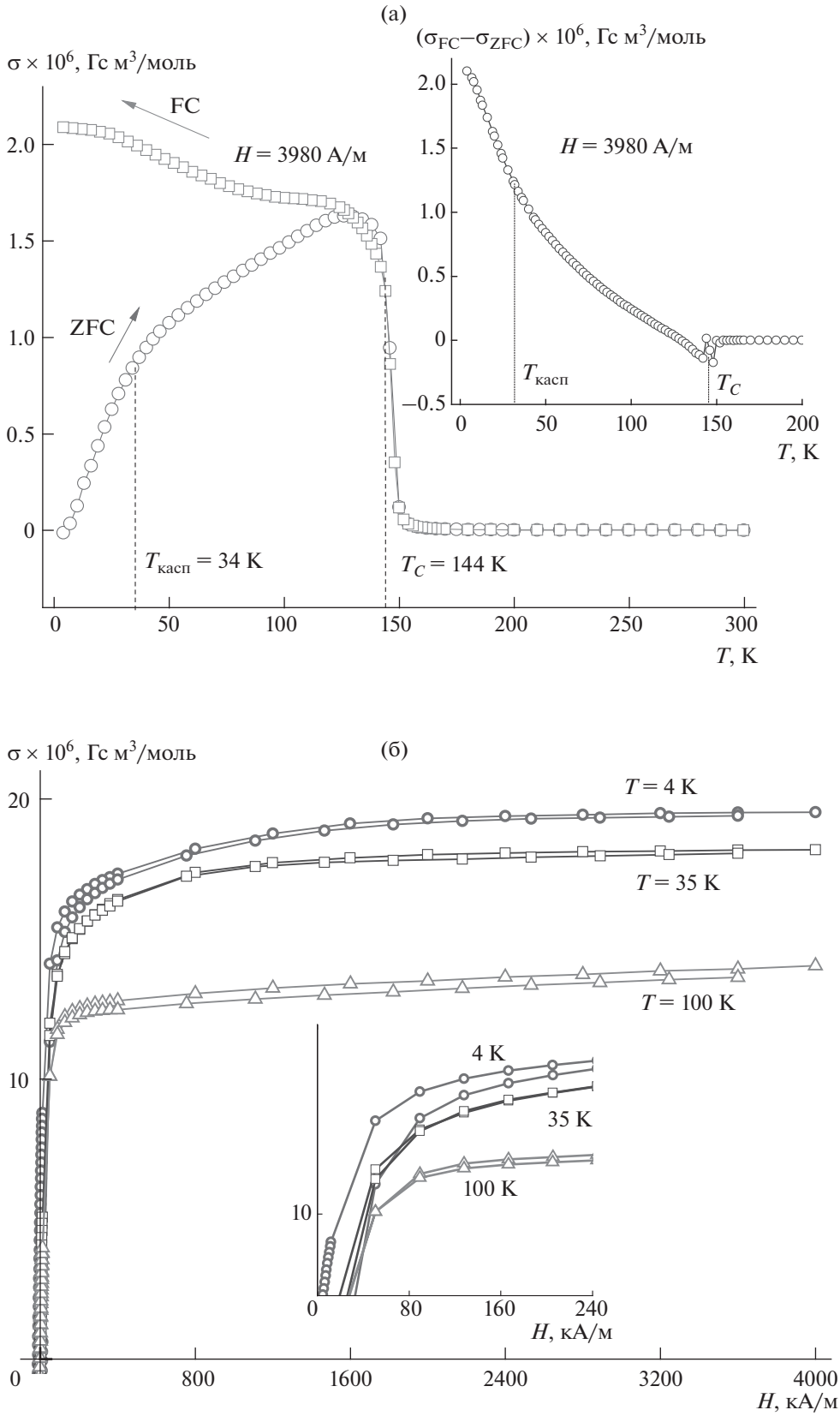

Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.4}Fe_{0.6}Cr_2S_4$ ($x = 0.6$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м; на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$ (а) и полевые зависимости намагниченности этого же образца (б).

≈ 1.1 × 10^7 А/м) и при низких температурах (T = = 4.2 и 20 K) [9, 18]. Необходимость сильных полей для насыщения намагниченности объясняют быстрым возрастанием при низких температурах магнитокристаллической анизотропии соединения [5].

Подтверждением сказанного могут служить кривые намагничивания для $x = 0.6–1.0$, показанные на рис. 1б, 2б, 3б и 4б. Здесь до резкого возрастания константы анизотропии со снижением температуры (при $T < 60$ K) полевые зависимости намагниченности, например при $T = 100$ K, идут почти параллельно оси абсцисс (т.е. близки к насыщению) по сравнению с аналогичными зависимостями при температуре жидкого гелия. При максимальных напряженностях магнитного поля $H = 1.1 \times 10^7$ А/м все кривые $\sigma(H)$ достигают технического насыщения.

На рис. 2а представлены температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.3}Fe_{0.7}Cr_2S_4$ ($x = 0.7$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м, а на вставке к рис. 2а – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$. Как видно, рис. 1а и 2а внешне похожи друг на друга, хотя в последнем случае температура перехода образца из парамагнитного в ферримагнитное состояние увеличилась от $T_C = 144$ до $T_C = 155$ K, что говорит об укрупнении в образце ферромагнитных кластеров. Сходство кривых на рис. 1а и 2а проистекает в первую очередь из близкого хода кривых $\sigma(T)$ в низкотемпературной области, где обычно по каспу на ZFC-зависимости считывается температура спин-стекольного перехода. Однако в данном случае этот подход нельзя считать правильным, так как гладкий ход кривых $\sigma(T)$ со снижением температуры, скорее всего, обусловлен пинингом доменных стенок немагнитными ионами кадмия.

Наряду с магнитной анизотропией коэрцитивная сила материала преимущественно определяется пинингом магнитных доменных стенок. Хотя в случае $FeCr_2S_4$ доминирует магнитокристаллическая анизотропия, введение в шпинель немагнитных ионов кадмия может создавать для доменных стенок новые пининговые центры, которые уширяют магнитный переход, вызванный низкотемпературным скачком константы K_1.

На рис. 3а приведены температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$ ($x = 0.8$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м, а на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$. Переход в этом образце из парамагнитного в ферримагнитное состояние происходит при $T_C = 162$ K. Рис. 3а отличается от предыдущих тем, что в данном случае при $T = 32$ K на кривой $\sigma(T)_{ZFC}$ наблюдается касп, возникновение которого, согласно вставке к рис. 3а, тесно коррелирует с резким ростом температурной зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$, пропорциональной, как предполагается, константе магнитокристаллической анизотропии образца.

Происхождение каспа на рис. 3а можно объяснить следующим образом. При охлаждении образца в нулевом магнитном поле его домены ориентируются произвольным образом в соответствии с направлениями осей легкого намагничивания зерен, образующих поликристалл. Если к такому образцу, охлажденному от комнатной до гелиевой температуры, приложить слабое магнитное поле, то его результирующая намагниченность будет очень малой из-за сильно возросшей коэрцитивной силы и связанной с этим малой подвижностью доменных стенок. С другой стороны, при нагреве образца, сопровождающемся резким уменьшением коэрцитивной силы, движение доменов в данной температурной области значительно ускорится. Измеряемая намагниченность будет быстро расти, обнаруживая касп при $T = 32$ K.

Отсутствие каспа на рис. 1а и 2а обусловлено тем, что здесь, наряду с магнитной анизотропией, коэрцитивная сила материала определяется пинингом магнитных доменных стенок: введение в $FeCr_2S_4$ немагнитных ионов кадмия создает во всей области температур дополнительные пининговые центры, которые уширяют магнитный переход, обусловленный резким низкотемпературным ростом магнитокристаллической анизотропии.

На рис. 4а показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$ ($x = 0.9$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м, а на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$. Как и на всех предыдущих рисунках, здесь в первую очередь обращает на себя внимание необратимый ход намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ начиная от температуры ферримагнитного перехода T_C. По [3], вышеуказанное полное расхождение зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ считается характерным для поликристаллических образцов, а в случае монокристаллов расхождение, аналогично спиновым стеклам, начинается в конце демагнетизационного плато.

Согласно [21], для магнитных наночастиц зависимости $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$, совпадая при повышенных температурах, расщепляются ниже температуры необратимости T_H. При этом кривая $\sigma(T)_{ZFC}$ часто характеризуется максимумом типа каспа, а кривая $\sigma(T)_{FC}$ монотонно возрастает вплоть до са-

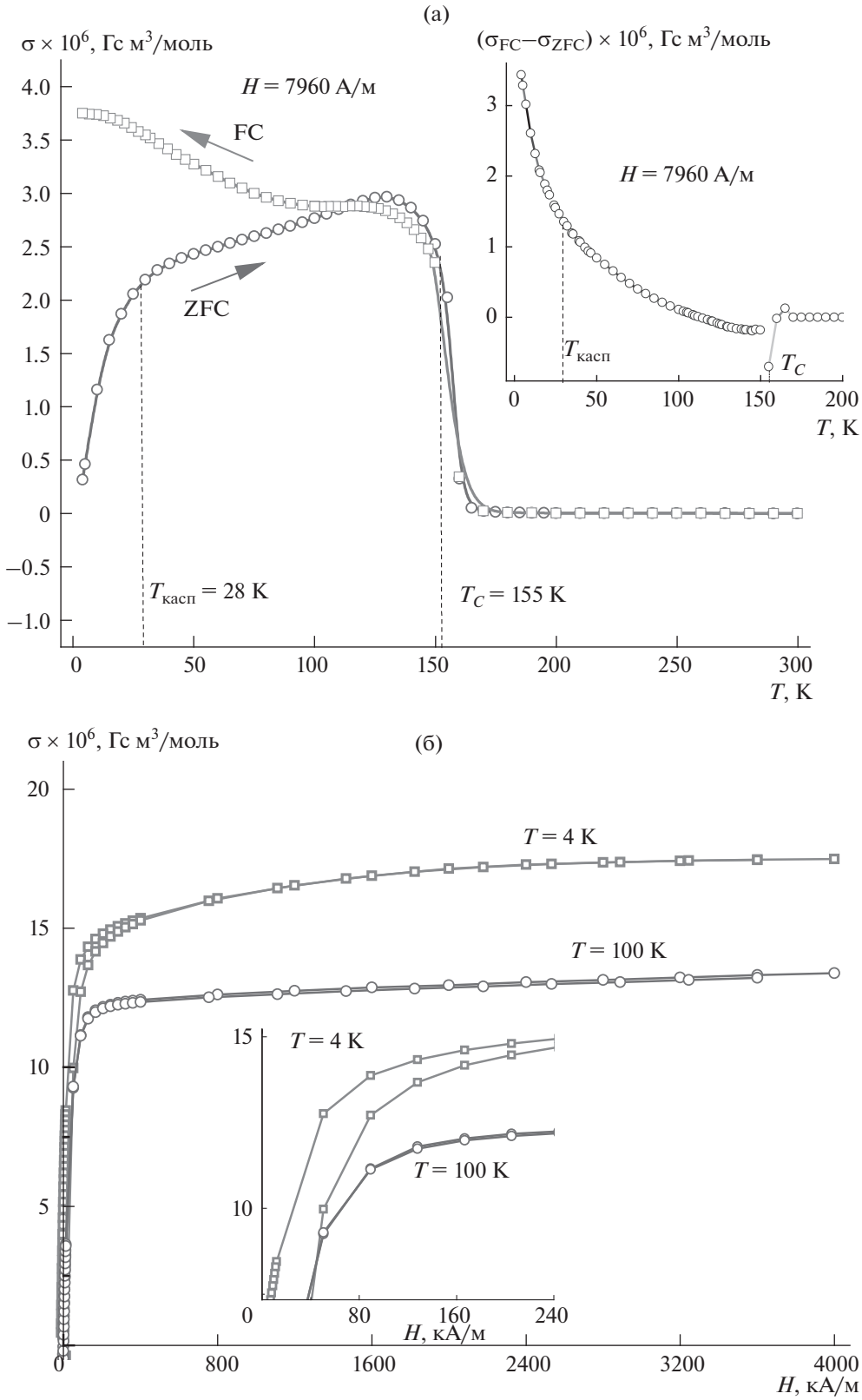

Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.3}Fe_{0.7}Cr_2S_4$ ($x = 0.7$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м; на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$ (а) и полевые зависимости намагниченности этого же образца (б).

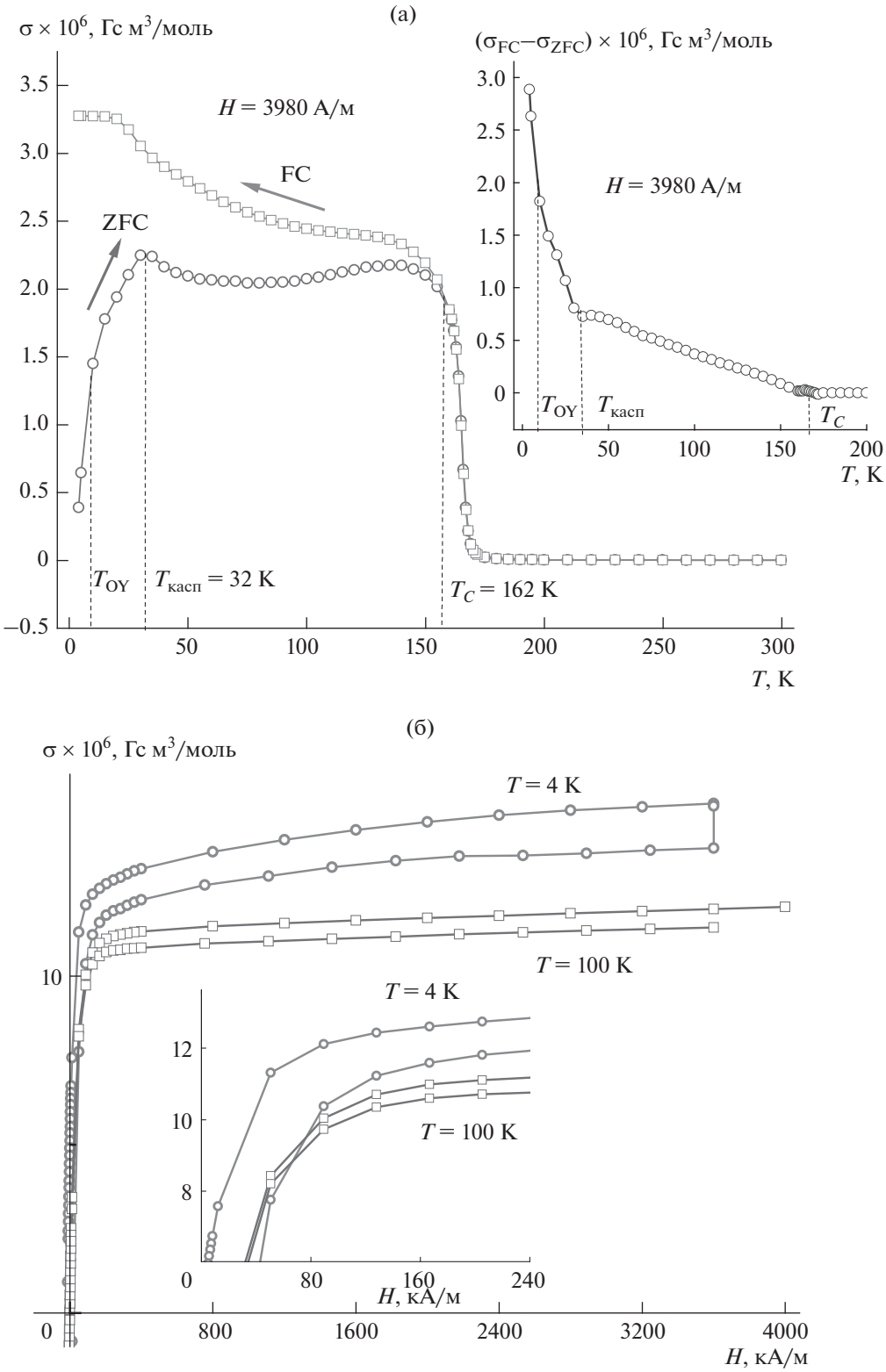

Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$ ($x = 0.8$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м; на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$ (а) и полевые зависимости намагниченности этого же образца (б).

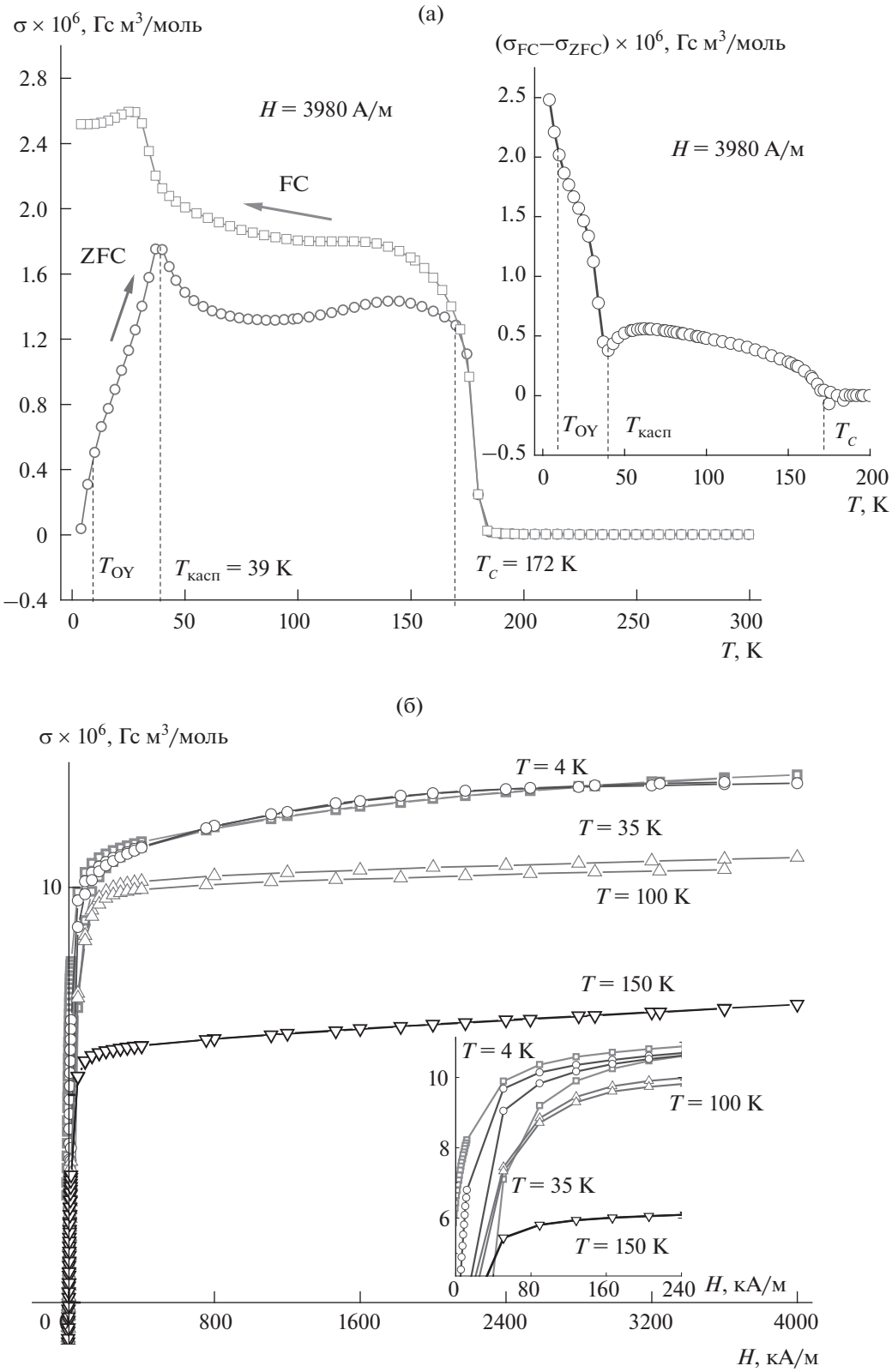

Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Cd_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$ ($x = 0.9$) в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м; на вставке – температурные зависимости разности намагниченностей $\sigma(T)_{FC}$ и $\sigma(T)_{ZFC}$ (а) и полевые зависимости намагниченности этого же образца (б).

мых низких температур. Отметим, что подобные различия между кривыми $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ наблюдаются также в макроскопических магнетиках с элементами неупорядоченности (фрустрацией обменных связей, топологическим беспорядком, дефектами структуры) и даже в упорядоченных магнетиках со значительной магнитной анизотропией [20].

Как видно из рис. 4а, с уменьшением температуры ниже точки Кюри в образце $Cd_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$ сразу наблюдается необратимое поведение кривых намагниченностей ZFC и FC, затем при $T \approx 39$ K возникает аномалия в виде каспа, вызванная резким ростом магнитной анизотропии и связанной с этим спиновой переориентацией доменов. При дальнейшем снижении температуры образца обнаруживается еще одна аномалия. А именно, при $T \approx 10$ K происходит ступенчатый переход – спад (ZFC) или подъем (FC) намагниченностей, связанный с началом ОУ при температуре $T_{ОУ}$.

Последняя магнитная аномалия $FeCr_2S_4$ первоначально была установлена при низкотемпературных измерениях удельной теплоемкости и эффекта Мессбауэра [7, 16, 22]. В согласии со ступенчатым ходом намагниченности в нулевом поле удельная теплоемкость при $T = 10$ K показывает четкую аномалию λ-типа, которую считают признаком перехода к ОУ. Магнитное поле силой до 3.98×10^6 А/м практически не влияет на наблюдаемую λ-аномалию. Будучи инертным в отношении магнитного поля, ОУ чувствительно к изменениям внешнего давления, возрастая вместе с ним. Это означает, что ОУ больше связано со структурой кристалла, так как решетка под давлением претерпевает сжатие, а микроструктура зависит от давления [14].

Согласно рентгеновским исследованиям на синхротроне, при $T = T_{ОУ}$ брэгговские рефлексы максимально уширены из-за структурной аномалии, связанной с переходом к орбитальному порядку. Понижение геометрической симметрии влечет за собой изменение магнитокристаллической симметрии. Последняя влияет на движение доменных стенок и ориентацию спинов, т.е. намагниченность [7].

На рис. 5–8 представлены температурные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ") частей динамической магнитной восприимчивости твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ ($x = 0.6$, 0.7, 0.8 и 0.9) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H = 79.6$ А/м. На вставках в увеличенном виде показаны участки кривых $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ в области магнитного фазового перехода. Все зависимости на рис. 5–8 сходны друг с другом в том отношении, что они имеют близкую частотную зависимость, наиболее выраженную в районе температуры Кюри. По этой причине при обсуждении результатов иногда говорят о совпадении температур ферримагнитного и спин-стекольного переходов. Кроме простой констатации, это утверждение не содержит какого-либо физического смысла хотя бы потому, что само существование в образцах $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ спиновых стекол в общепринятом значении не очевидно.

Вместе с тем, как факт можно отметить, что протяженность областей частотной зависимости не является одинаковой для монокристаллического и поликристаллического образцов $FeCr_2S_4$ [1, 4]. К примеру, для поликристаллов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ этот интервал, начавшись вблизи точки Кюри, заканчивается при неопределенной температуре из-за размытости конца кривой $\chi'(T)$. В то же время о монокристаллическом образце $FeCr_2S_4$ известно следующее [4]: восприимчивости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ в интервале температур от T_C до 100 K очень слабо зависят от частоты. Однако ниже 90 K, когда действительная часть восприимчивости $\chi'(T)$ начинает резко уменьшаться с понижением температуры, образец проявляет четкую частотную зависимость вплоть $T = 20$ K. Далее $\chi'(T)$ опять не зависит от частоты. Аналогичное поведение показывает и мнимая часть $\chi''(T)$ магнитной восприимчивости соединения.

Наиболее вероятным объяснением [4] упомянутой выше частотной зависимости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ для $FeCr_2S_4$ является то, что ОУ вблизи каспа $T \approx 60$ K, начинающееся как ближний порядок, разрушает существующее при этой температуре спиновое упорядочение с дальним порядком, вызывая уменьшение намагниченности образца. В случае твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ представляется логичным данную модель ближнего порядка распространить на весь температурный интервал вплоть до точки Кюри.

В [19] исследование $FeCr_2S_4$ с помощью метода спиновой релаксации положительных мюонов (μSR) поставило вопрос о существовании соединения при $T = 50$ K в виде несоизмеримой модулированной неколлинеарной спиновой структуры. Это важный результат для осмысления, тем более что речь идет о той самой области температур, где, как говорилось выше, образец $FeCr_2S_4$ проявляет выраженную частотную зависимость, свидетельствуя о наличии ближнего спинового порядка, напоминающего спиновое стекло. Выбор в пользу того или иного варианта из этих двух возможностей определяется характером магнитных взаимодействий в образце, вернее, наличием или отсутствием таких взаимодействий. Вообще, в случае, когда магнитные частицы располагаются нерегулярно, взаимодействия между ними при некоторой температуре должны перевести систему в состояние спинового стекла [20, 21]. Однако проблема состоит в том, что ZFC- и FC-кривые температурных зависимостей намагниченности для системы как невзаимодействующих, так и для

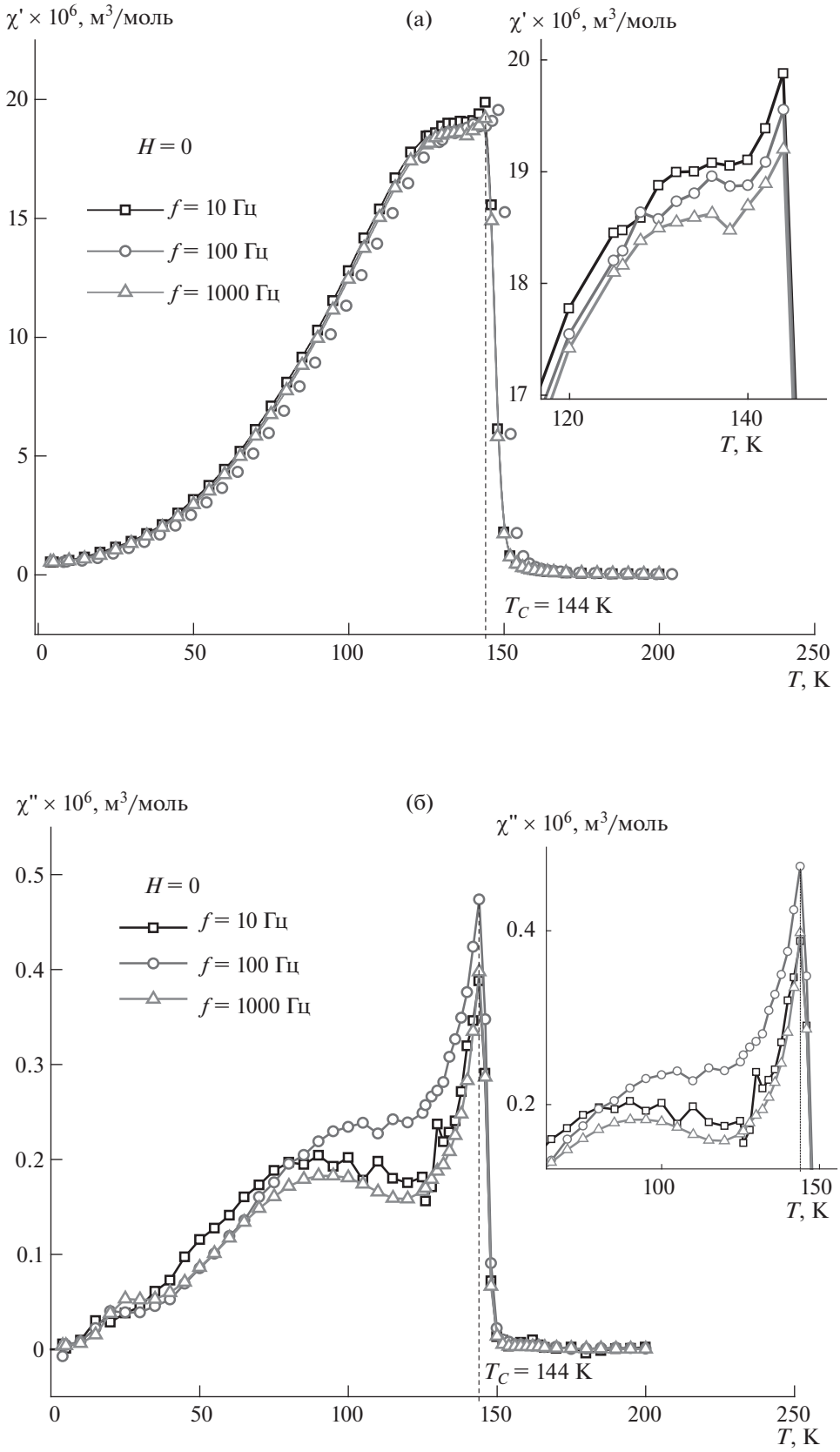

Рис. 5. Температурные зависимости действительной (χ') (а) и мнимой (χ'') части (б) магнитной восприимчивости твердого раствора $Cd_{0.4}Fe_{0.6}Cr_2S_4$ ($x = 0.6$) при частотах 10, 100 и 1000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H = 79.6$ А/м; на вставке – участок кривой в области магнитного фазового перехода в увеличенном виде.

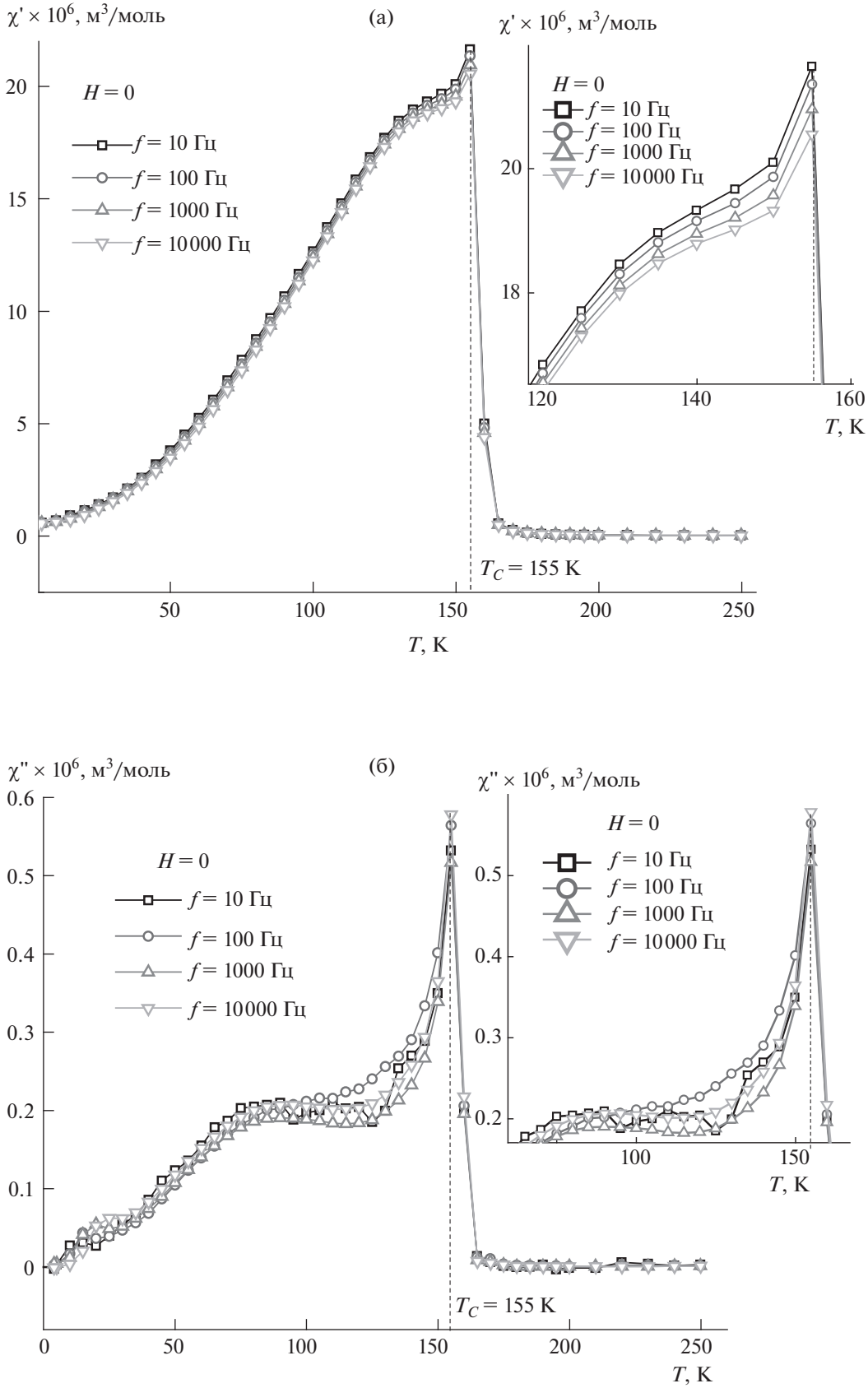

Рис. 6. Температурные зависимости действительной (χ') (а) и мнимой (χ'') части (б) магнитной восприимчивости твердого раствора $Cd_{0.3}Fe_{0.7}Cr_2S_4$ ($x = 0.7$) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H = 79.6$ А/м; на вставке – участок кривой в области магнитного фазового перехода в увеличенном виде.

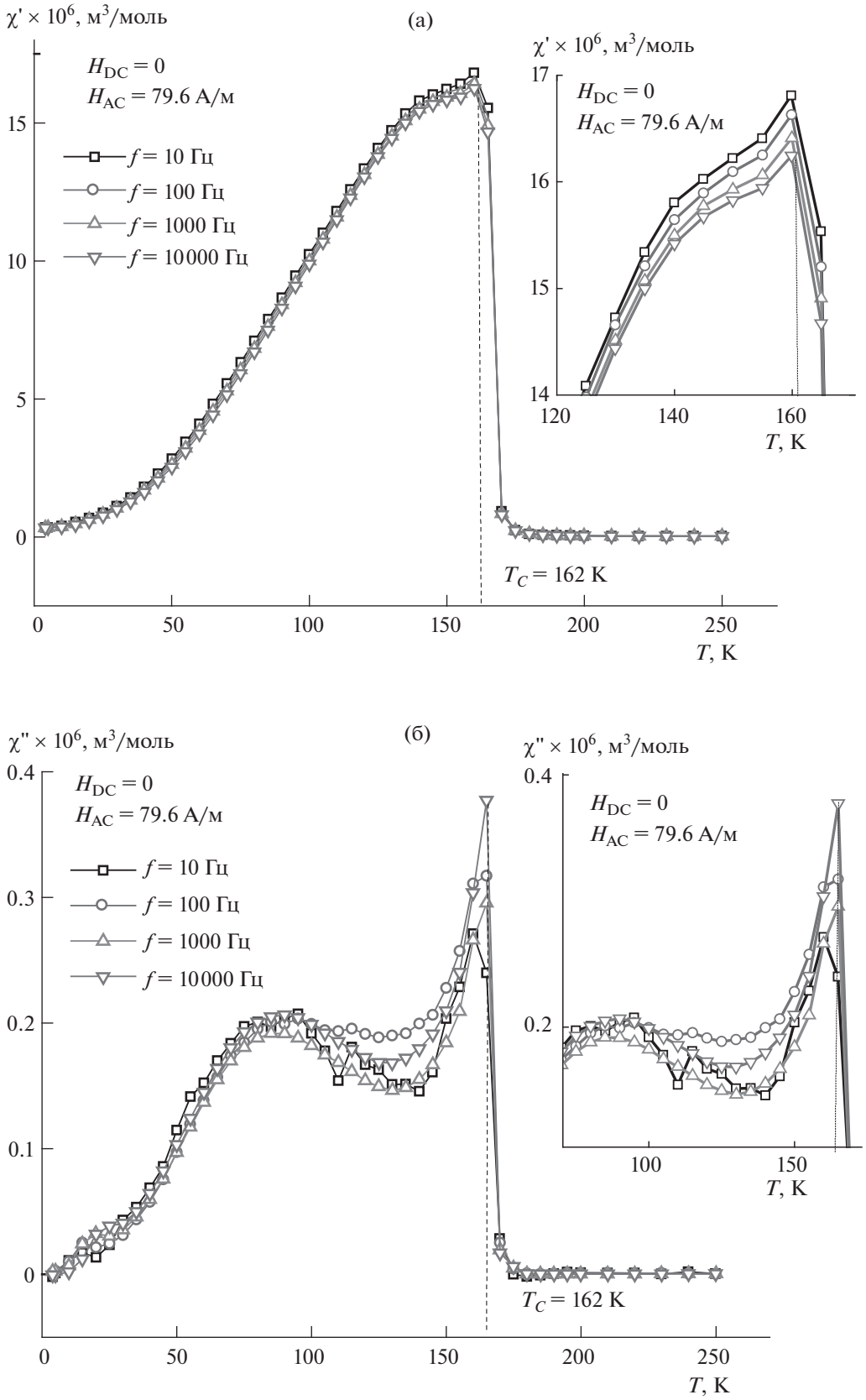

Рис. 7. Температурные зависимости действительной (χ') (а) и мнимой (χ'') части (б) магнитной восприимчивости твердого раствора $Cd_{0.2}Fe_{0.8}Cr_2S_4$ ($x = 0.8$) при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H = 79.6$ А/м; на вставке – участок кривой в области магнитного фазового перехода в увеличенном виде.

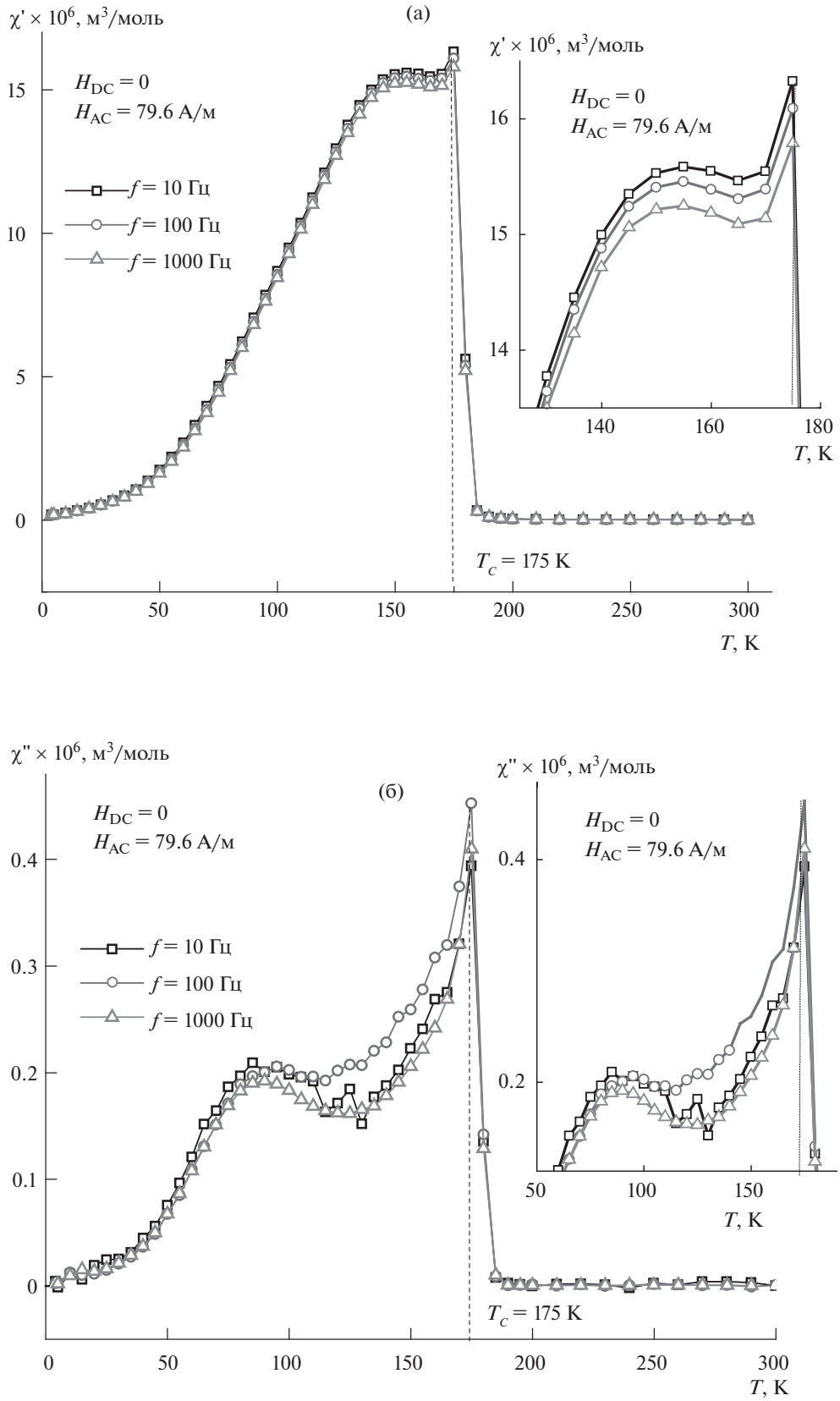

Рис. 8. Температурные зависимости действительной (χ') (а) и мнимой (χ'') части (б) магнитной восприимчивости твердого раствора $Cd_{0.1}Fe_{0.9}Cr_2S_4$ ($x = 0.9$) при частотах 10, 100 и 1000 Гц переменного магнитного поля напряженностью $H = 79.6$ А/м; на вставке – участок кривой в области магнитного фазового перехода в увеличенном виде.

взаимодействующих частиц (спиновых стекол) сходны, потому однозначное определение природы магнитного перехода представляет собой непростую задачу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены магнитные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ на основе соединения $FeCr_2S_4$, которое отличает сильная связь "орбиты" со спиновой, зарядовой и решеточной степенями свободы, обусловливающая новые интересные эффекты и явления. Магнитные аномалии, выявленные при исследовании полученных образцов, обсуждаются на основе модели, учитывающей доминирующее влияние на их свойства орбитального упорядочения в базовом компоненте $FeCr_2S_4$ при $T_{OY} = 10$ K.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-03-01114, а также при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 35 "Научные основы создания новых функциональных материалов".

Часть работы выполнена в рамках государственного задания № 0088-2014-0003 ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ ($x = 0.5–0.8$) // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1173–1180.

2. *Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J.* Colossal Magnetoresistance in Cr-based Chalcogenide Spinels // Nature.1997. V. 386. P. 156–159.

3. *Tokura Y., Tomioka Y.* Colossal Magnetoresistive Manganites // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 1–23.

4. *Tsurkan V., Hemberger J., Klem M., Klim 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.

5. *Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H., Tidecks R.* Spin-Glass-Like States in the Ferrimagnet $FeCr_2S_4$ // Physica . 2001. V. 296. P. 301–305.

6. *Tsurkan V., Zaharko O., Schrettle F., Kant Ch., Deisenhofer J., Krug von Nidda et al.* Structural Anomalies and the Orbital Ground State in $FeCr_2S_4$ // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 184426.

7. *Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Y. Sun Y. et al.* Magnetic Anomaly around Orbital Ordering in $FeCr_2S_4$ // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07E144.

8. *Fichtl R., Fritsch V., Krug von Nidda H.-A., Scheiht E-W., Tsurkan V. et al.* Orbital Freezing and Orbital Glass State in $FeCr_2S_4$ // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 027601.

9. *Suguru Kitani, Makoto Tashibana, Hidoshi Rawaji.* Spin-Glass-Like Behavior in Ferromagnetic Phase of $CdCr_2S_4$ // Solid State Commun. 2014. V. 179. P. 16–19.

10. *Yang, Z., Tan S.* Magnetic Polaron Conductivity in $FeCr_2S_4$ with the Colossal Magnetoresistance Effect // Phys. Rev. B: Condens. Mater. Phys. 2000. V. 62. № 21. P. 13872–13875.

11. *Aminov T.G., Kirdyankin D.I., Shabunina G.G., Novotortsev V.M.* The Study of Magnetic Phase Diagram of $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ Solid Solutions // J. Solid State Chem. 2013. V. 204. P. 123–127.

12. *Аминов Т.Г., Кирдянкин Д.И., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов на основе $Cu_{0.5}Fe_{0.5}Cr_2S_4$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 136–143.

13. *Andrianov A.V., Saveleva O.A., Lyubutin I.S., Aminov T.G.* A Simple Phenomenological Model Formagnetoresistive Properties of $FeCr_2S_4$ and Related Compounds // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 310. № 2. P. 1984–1985.

14. *Bertinshow J., Ulrich C., Gunther A., Schrettle F., Wohlauer M., Krohns S.et al.* $FeCr_2S_4$ in Magnetic Fields: Possible Evidence for a Multyferroic Ground State // Sci. Rep. 2014. 4: 6079. doi 10.1038/srep06079

15. Magnetic Nanoparticles / Ed. Gubin S. Weinheim: Wiley–VCH, 2009. P. 197–254.

16. *Spender M.S., Morrish L.E.* Mossbauer Study of the Ferrimagnetic Spinel $FeCr_2S_4$ // Can. J. Phys. 1972. V. 50. № 1. P. 1125–1138.

17. *Van Diepen A.M., Van Stapele R.P.* Ordered Local Distortions in Cubic $FeCr_2S_4$ // Solid. State Common. 1973. V. 13. № 10. P. I65I–I653.

18. *Ito M., Nagi Y., Kado N., Urakawa S. et al.* Magnetic Properties of Spinel $FeCr_2S_4$ in High Magnetic Field // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 3290–3293.

19. *Kalvius G.M., Krimmel A., Hartmann O., Wapping R.* Low Temperature Incommensurately Modulated and Noncollinear Spin Structure in $FeCr_2S_4$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 052205.

20. *Krupicka S.* Physik der Ferrite und der Verwandten Magnetishen Oxide. Prague: Academia, 1973.

21. *Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф.* Спиновые стекла и неэргодичность // Успехи физ. наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 267–310.

22. *Tsurkan V., Fritsch V., Hemberger J., Krug von Nidda H.A. et al.* Orbital Fluctuations and Orbital Order in $FeCr_2S_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 2036–2039.