

УДК 546.56.73.682.76.22

ПАРАМАГНЕТИЗМ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ © 2020 г. Т. Г. Аминов^{1, *}, Е. В. Бушева¹, Г. Г. Шабунина¹, Н. Н. Ефимов¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 02.06.2020 г.

Синтезированы твердые растворы $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и измерены их магнитные свойства в интервале температур 4–300 К в постоянном поле 0.1 и 45 кЭ. Определены основные магнитостатические параметры полученных образцов, такие как намагниченности насыщения, спиновые и эффективные магнитные моменты, температуры Кюри и Нееля, постоянные Кюри, константы Кюри–Вейсса. Полученные результаты, включая свойства магнитных кластеров и концентрационную зависимость асимптотической температуры Кюри, интерпретируются с учетом изученной нами магнитной диаграммы твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, отражающей характер протекающих в ней фазовых превращений.

Ключевые слова: халькогенидная шпинель, магнитный полупроводник

DOI: 10.31857/S0002337X20100012

ВВЕДЕНИЕ

В работе синтезированы твердые растворы $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, образуемые между ферримагнетиком FeCr_2S_4 ($T_C = 170\text{--}185$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 35$ К), и измерены их парамагнитные свойства в интервале температур 4.2–300 К и постоянном поле 0.1 и 45 кЭ.

В тетрасульфиде дихрома железа FeCr_2S_4 со структурой нормальной шпинели, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} при $T = 4.2$ К равны $4.2 \mu_B$ и $2.9 \mu_B$ [1–4]. Величина магнитного момента на молекулу FeCr_2S_4 , равная $1.6 \mu_B$, хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферримагнитной структуры [5–9]. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также указывает на ферримагнитный характер упорядочения. Закон Кюри–Вейсса при этом выполняется с асимптотической температурой Кюри $\Theta_p = -(260 \pm 40)$ К [10].

Другой крайний состав исследуемых твердых растворов, $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, тоже относится к классу шпинельных соединений, характеризуется тетраэдрическими А-узлами, занятыми равными количествами одно- и трехвалентных катионов. По данным нейтронной дифракции, $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ – антиферромагнетик ($T_N = 35$ К) с четырьмя магнитными подрешетками, намагниченности кото-

рых направлены вдоль пространственных диагоналей куба из ионов Cr^{3+} [11–16].

В твердых растворах $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ по преимуществу реализуется статистическое замещение парамагнитных ионов Fe^{2+} , расположенных в тетраэдрических А-узлах шпинели FeCr_2S_4 , на диамагнитные А-ионы структурно упорядоченного соединения-разбавителя $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, что находит отражение в виде концентрационных магнитных переходов типа ферримагнетик–антиферромагнетик, наблюдаемых экспериментально [17–22]. Указанные переходы, как правило, реализуются через промежуточное состояние спинового стекла.

С учетом температур магнитного упорядочения указанных базовых соединений исследуемые твердые растворы $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ можно считать достаточно хорошими объектами для изучения парамагнитных свойств. Такое мнение основывается, во-первых, на том, что низшая температура парамагнитного измерения здесь существенно выше температуры магнитного упорядочения исследуемых образцов. Что касается верхней температуры при парамагнитном измерении, то она, будучи в принципе доступной, в нашем случае лимитирована как техническими возможностями имеющейся аппаратуры, так и термической устойчивостью исследуемого образца.

Указанные факторы несколько сужают возможности изучения парамагнитных свойств, поскольку

ку в распоряжении оказывается набор инструментов, не достаточный для проведения широкомащштабных измерений. Так, точность определения парамагнитной температуры Кюри Θ_p , одного из важнейших магнитостатических параметров, зависит обратно пропорционально от протяженности температурного отрезка ΔT , используемого для отсечки константы Θ_p экстраполяцией на ось температур функции $\chi^{-1}(T)$.

Конкретно в нашем случае возможность повысить надежность измерений в парамагнитной области температур обеспечивалась тем, что в [10] уже было выполнено измерение магнитной восприимчивости FeCr_2S_4 при высоких температурах вплоть до 1200 К с $\Theta_p = -290$ К. Данная величина в настоящей работе принята как референтная в силу того, что включена в справочники и монографии [21, 22].

Далее следует отметить, что проведению данного исследования способствовал еще один фактор – построение нами магнитной фазовой диаграммы системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [23]. Согласно полученным результатам, наибольшую площадь на диаграмме занимает поле ферромагнетика FeCr_2S_4 ($x = 0.28\text{--}1$), в котором существуют два типа возвратных спиновых стекол – RSG1 и RSG2. Следующую по размеру площадь на диаграмме занимает спиновое стекло SG1 ($x = 0.03\text{--}0.28$). Наименьшая площадь на диаграмме принадлежит составам на основе антиферромагнетика $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0\text{--}0.2$). Эти данные по магнитной диаграмме $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ помогли объяснить поведение магнитных кластеров, а также характер концентрационной зависимости асимптотической температуры Кюри в твердом растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили элементы: In-000 (99.999%), S (“ос. ч.”) с содержанием основного компонента не менее 99.999%, порошкообразные Fe (99.99%), Cu (99.99%) и Cr (99.8%) производства Koch Light. Образцы получали методом твердофазных реакций по методике, описанной в [19, 20].

Рентгенограммы снимали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 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. Определение параметра решетки для кубической сингонии выполняли методом наименьших квадратов при помощи специальной программы с точностью $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

Магнитные измерения проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 4.2–300 К в постоянном магнитном поле 0.1–40 кЭ. Для этого образец охлаждали до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью 100 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 40$ кЭ. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле.

Парамагнитную температуру Кюри (Θ_p) определяли путем экстраполяции прямолинейных частей зависимости $\chi^{-1}(T)$ к оси температур. Постоянную Кюри–Вейсса C находили по котангенсу угла наклона прямой части зависимости $\chi^{-1}(T)$, а эффективный магнитный момент на молекулу вычисляли по формуле $\mu_{\text{эф}} = \sqrt{8C} = g\sqrt{S}(S+1)\mu_B$.

Были синтезированы образцы $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0\text{--}1$ (0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.23, 0.36, 0.40, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 и 1). Все они, по данным РФА, являлись однофазными. С увеличением в образце содержания железа параметр элементарной ячейки уменьшался от 10.065 \AA ($x = 0$) до 9.995 \AA ($x = 1$), подчиняясь правилу Вегарда.

Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 1 с результатами измерений намагниченности насыщения, эффективных магнитных моментов, моментов насыщения, температуры Кюри, констант Кюри и постоянных Кюри–Вейсса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ синтезированных твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. При этом выделяется состав с $x = 0$, обладающий в качестве исходного однородного антиферромагнетика линейным ходом зависимости $\chi^{-1}(T)$ и четким минимумом при температуре Нееля. В остальных составах точка Нееля размывается.

В соответствии с магнитной фазовой диаграммой, упомянутой выше [23], образцы с $x = 0.05, 0.1$ и 0.15 относятся к спин-стекольной области составов, реализующихся в твердом растворе $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ниже температуры замораживания спинов. Парамагнитные температуры Кюри в них, аналогично антиферромагнитной матрице, имеют отрицательный знак. Он меняется на положительный для образцов с $x \approx 0.20$ в случае, когда при данной концентрации выклинивается (исчезает) возвратный антиферромаг-

Таблица 1. Магнитные данные для $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

x	T_C , К	Θ_p , К	C	$\mu_{\text{эф}}, \mu_B$	$\sigma_{\text{нас}}, \text{Гс см}^3/\text{МОЛЬ}$	μ_s, μ_B
0		-58	3.36	5.23	0	0
0.05		-29	4.16	5.77	446	0.08
0.1		-11	4.11	5.74	450	0.08
0.15		-14	3.38	5.2	670	0.12
0.2		4	3.04	4.93	2350	0.42
0.36	91	9	3.25	5.10	5010	0.897
0.4	102	12	3.15	5.02	5305	0.950
0.5	128	39	3.1	4.98	8825	1.58
0.6	144	88			9500	1.7
0.7	155	115	1.98	3.98	12570	2.25
0.8	165	-7	3.33	5.16	12120	2.17
0.9	175				11530	2.065
1.0	185	-290	6.92	7.44	10500	1.88

нетик на основе $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ и доминирующими в системе становятся ферромагнитные кластеры с положительной Θ_p .

На рис. 1 переход от одного типа магнитного упорядочения в твердом растворе $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

к другому можно также наблюдать по изменению формы кривой $\chi^{-1}(T)$: от линейной зависимости, характерной для антиферромагнетика при $x = 0$, до изогнутой горбом вверх кривой $\chi^{-1}(T)$, присущей ферримагнетику FeCr_2S_4 . Наиболее заметен

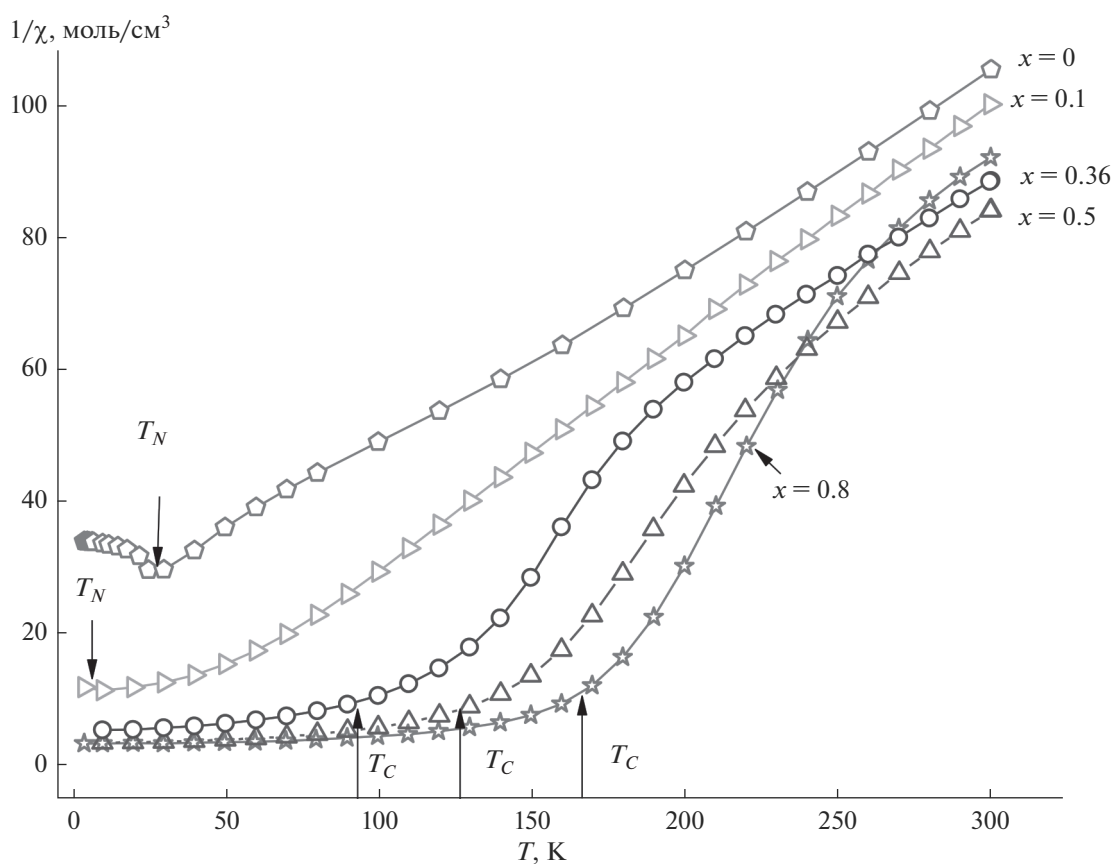


Рис. 1. Температурные зависимости обратной восприимчивости образцов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.1, 0.36, 0.5, 0.8$ в сильном поле $H = 45 \text{ кЭ}$.

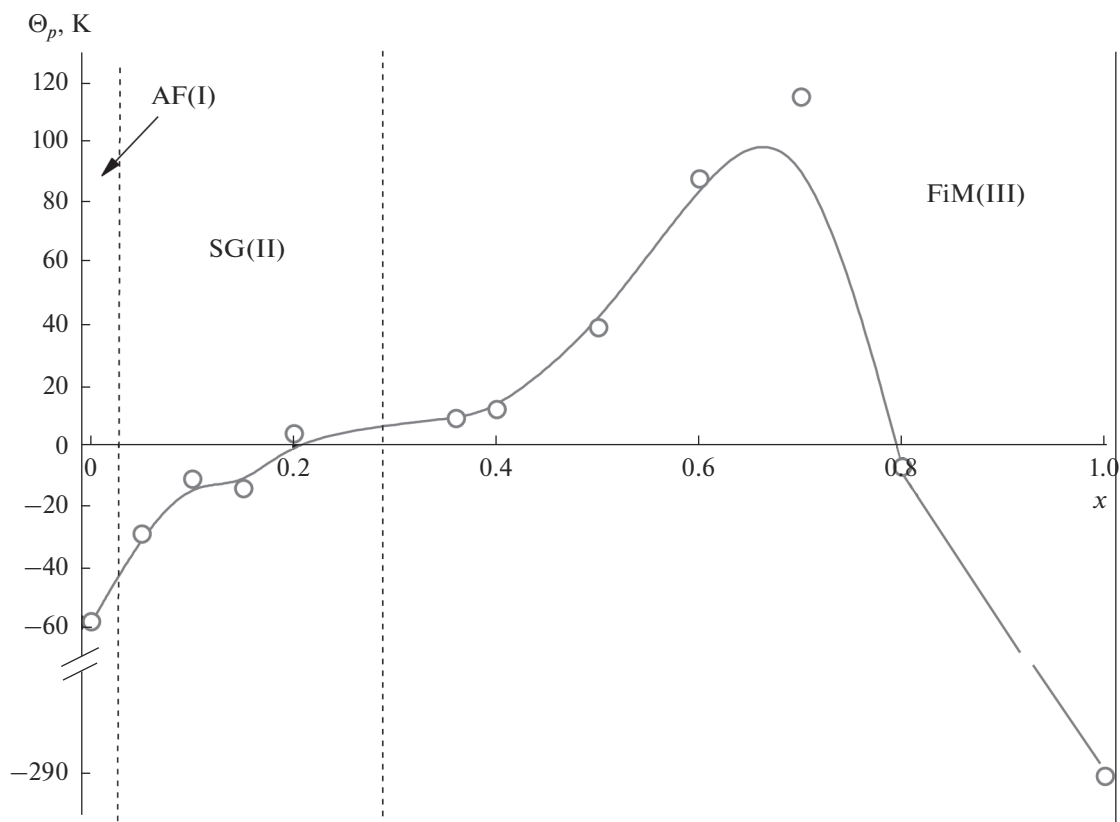


Рис. 2. Концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри.

этот переход при $x = 0.7$ и 0.8 , т.е. для составов, лежащих близко к граничному FeCr_2S_4 .

На рис. 2 приведена концентрационная зависимость парамагнитной температуры Θ_p синтезированных твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, найденная путем экстраполяции прямолинейных частей кривых $\chi^{-1}(T)$ к оси температур. Все составы в зависимости от принадлежности к определенному участку магнитной диаграммы — ферри- и антиферромагнитному или спин-стекольному — отделены друг от друга штриховыми линиями.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, с ростом содержания FeCr_2S_4 в антиферромагнетике $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ величины $\Theta_p(x)$, представляющие фактически равнодействующую обменных взаимодействий в образцах $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, растут от $\Theta_p = -58$ К для состава с $x = 0$ до $\Theta_p = +115$ К в случае $x = 0.7$ и далее в соответствии с [10] снижаются до $\Theta_p = -290$ К при $x = 1$. В итоге (рис. 2), концентрационная кривая парамагнитной температуры $\Theta_p(x)$ с ростом x дважды пересекает ось абсцисс, меняя знак сначала с отрицательного на положительный при $x \approx 0.20$, а потом с положительного на отрицательный при $x = 0.79$. В указанных составах конкурирующие отрицательные и положительные взаимодействия друг друга уравнивают,

так что образцы с $x \approx 0.20$ и $x \approx 0.8$ являются скомпенсированными по такому важному параметру, как обменное взаимодействие.

На рис. 2 участок I (антиферромагнитный) включает составы твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x < 0.03$ на основе тиошпинели $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. В пределах этого узкого участка возникают и укрупняются ферромагнитные кластеры малого размера, которые также называют суперпарамагнитными наночастицами. Преобладающий между кластерами в системе тип магнитного взаимодействия отражен в отрицательном знаке парамагнитной температуры Кюри.

Участок II (спин-стекольный) на рис. 2 в соответствии с диаграммой состояния [23] соответствует таким составам твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, в которых антиферромагнитный порядок полностью разрушен. В образцах отсутствует дальний магнитный порядок, но существует ближний антиферромагнитный порядок. Парамагнитная температура Кюри сохраняет отрицательный знак и немного растет вплоть до $x = 0.20$. В данных составах имеет место не столько рост размеров ферромагнитных кластеров, сколько увеличение их числа за счет образования зародышей. Одновременно с этим процессом размер антиферромагнитных кластеров, возникших и

связанных с разрушением $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, продолжает уменьшаться с ростом концентрации вводимого в антиферромагнетик тioxромита железа.

На участке III (ферритмагнитном) рис. 2 рост размеров и количества ферромагнитных кластеров продолжается в соответствии с магнитной фазовой диаграммой $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [23]. В системе наблюдаются кардинальные изменения: произошла перколяция ферритмагнитной жидкости с изменением спин-стекольного типа магнитного порядка матрицы на ферритмагнитный тип. В твердом растворе $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при критической концентрации $x \approx 0.28$ возник большой, практически бесконечный, ферритмагнитный кластер. Одновременно с ним в системе сосуществуют малые и средние кластеры, не включенные в большой кластер. Размеры больших кластеров с ростом x продолжают расти, достигая при $x \approx 0.6$ состояния одиночного бесконечного кластера FeCr_2S_4 . При этом образование конкретного бесконечного ферритмагнитного кластера не завершает процесса магнитной перестройки в системе, так как одновременно с ним продолжают существовать другие конечные кластеры, не связанные непосредственно с бесконечным кластером — массивным ферритом FeCr_2S_4 .

С увеличением концентрации тioxромита железа от $x = 0.6$ до $x = 0.7$ происходит дальнейшее возрастание парамагнитной температуры Кюри. Наибольший вклад здесь вносят не средние, а крупные ферромагнитные кластеры. Рост Θ_p до сих пор происходил вследствие изменения соотношения между крупными ферро- и антиферромагнитными кластерами: первые продолжали увеличиваться в размерах, а антиферромагнитные, напротив, уменьшались.

Концентрационная зависимость парамагнитной температуры $\Theta_p(x)$ на рис. 2 обнаруживает максимум в районе $x = 0.7$, что говорит о присутствии в образце наибольшего числа ферромагнитных связей. С дальнейшим ростом x $\Theta_p(x)$ начинает снижаться, что свидетельствует о выраженной тенденции к формированию массивного образца путем роста числа отрицательных взаимодействий в пределах бесконечного или особо крупных ферромагнитных кластеров. Считается, что с увеличением размера кластеров внутри них начинает преобладать тенденция к смене типа магнитного порядка с положительного на отрицательный из-за доминирующего отрицательного характера А—Сг-обмена в нормальном массивном ферритмагнетике. В результате развития такой тенденции для образца с $x \approx 0.8$, где функция $\Theta_p(x)$ меняет знак, сумма положительных обменных взаимодействий сравнивается с суммой отрицательных обменных взаимодействий. Дальнейшее изменение концентрационной зависимости парамагнитной температуры $\Theta_p(x)$ происходит в

области отрицательных температур вплоть до $\Theta_p = -290$ К для соединения FeCr_2S_4 ($x = 1$).

На рис. 3 показаны полевые зависимости намагниченности твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при $T = 4.2$ К. Наибольшей намагниченностью в этом случае обладает образец с $x = 0.7$. Объяснение этого результата, аналогично рис. 1, базируется на теоретической модели, предложенной Неелем, о встречной ориентации ферромагнитных А- и Сг-подрешеток в структуре базовой шпинели FeCr_2S_4 .

В табл. 1 представлены величины намагниченности насыщения в расчете на молекулу твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, полученные экстраполяцией зависимостей $\sigma(H)$ при $T = 4.2$ К к нулевому полю. Впоследствии эти величины были пересчитаны в значения магнитного момента насыщения μ_s на химическую формулу (рис. 4 и табл. 1). На рис. 4, помимо экспериментальной концентрационной зависимости магнитного момента насыщения μ_s (кривая 1), приведены теоретические магнитные моменты μ_s твердых растворов, рассчитанные с поправкой на магнитное разбавление исходного ферритмагнетика FeCr_2S_4 (кривая 2), а также моменты μ_s , вычисленные в соответствии с моделью Нееля по формуле $\mu_s = 6 - 4x$ в предположении для исследуемого твердого раствора катионного распределения $\text{Fe}_x^{2+}\text{Cu}_{0.5-0.5x}^+\text{In}_{0.5-0.5x}^{3+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ (кривая 3). Для данной валентной схемы зависимость $\mu_s(x)$ должна иметь линейный характер (кривая 3), возрастая от $\mu_s = 2\mu_B$ до $\mu_s = 6\mu_B$ по мере уменьшения концентрации ферритмагнетика в твердом растворе от $x = 1$ (FeCr_2S_4) до $x = 0$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$). Это связано с тем, что замещение немагнитными ионами In^{3+} и Cu^+ ионов Fe^{2+} в $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, вызывая уменьшение намагниченности тетраэдрической подрешетки, увеличивает общую намагниченность насыщения.

Как видно из рис. 4 (кривая 1), замещение железа в не слишком больших количествах ведет к увеличению суммарного магнитного момента твердого раствора. Однако при больших замещениях наблюдается уменьшение полного момента, которое вызывается ослаблением А—В-обменных взаимодействий в результате уменьшения концентрации ионов железа в тетраэдрических позициях.

Ионы In^{3+} и Cu^+ , как известно, не имеют собственного магнитного момента и потому не могут участвовать в обменном взаимодействии. В этом случае доминирующую роль начинает играть сверхобменное взаимодействие внутри В-подрешетки, которая с уменьшением x разделяется на две (точнее, четыре) подрешетки с антипараллельным расположением спиновых магнитных

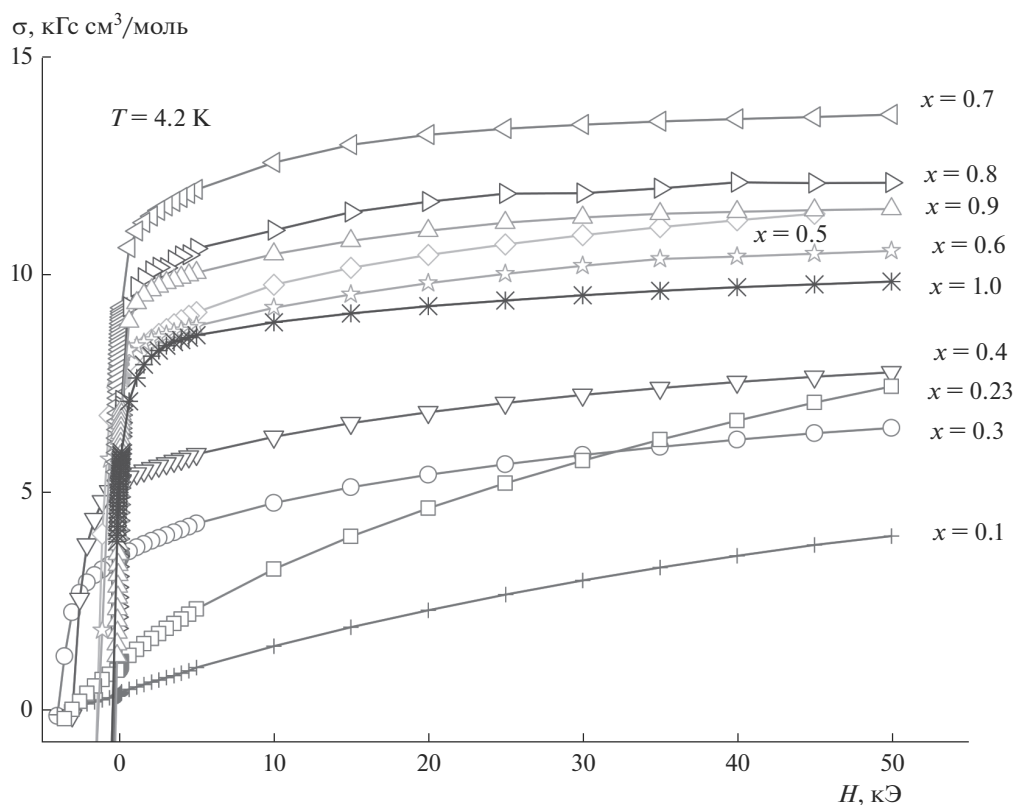


Рис. 3. Зависимости намагниченности образцов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ от приложенного магнитного поля.

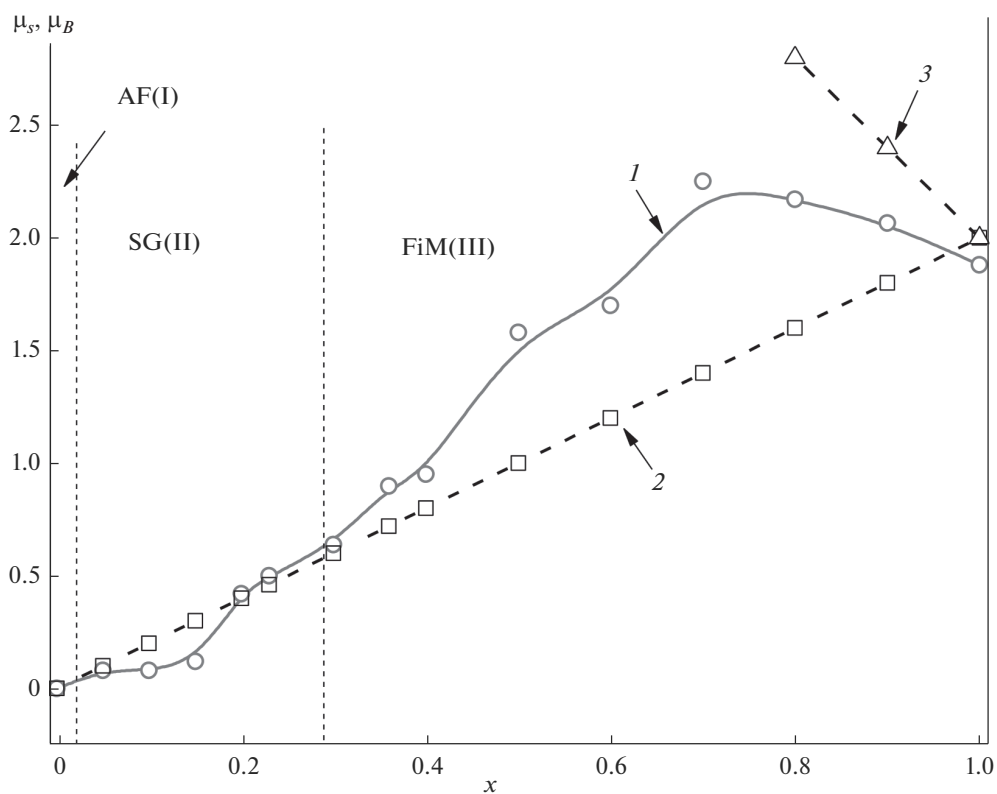


Рис. 4. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения: 1 – экспериментальная кривая, 2 – теоретическая кривая (магнитное разбавление), 3 – теоретическая кривая по Неелю.

моментов. Эти новые подрешетки будут обладать результирующей суммарной намагниченностью до тех пор, пока не произойдет полного замещения ионов Fe^{2+} ионами In^{3+} и Cu^+ . В предельном случае 100%-ного замещения $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ намагниченность равняется нулю. Нарушение на рис. 4 линейной зависимости $\mu_s(x)$ свидетельствует о том, что в системе происходит не просто статистическое изоморфное разбавление составляющих системы – ферромагнетика FeCr_2S_4 или антиферромагнетика $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$, а изменение обменных магнитных взаимодействий. Наблюдаемая склонность шпинельных соединений к образованию протяженных твердых растворов и изоморфным замещениям в катионной подрешетке позволяет варьировать соответствующие сверхобменные взаимодействия с участием отдельных магнитных подрешеток и получать новые магнитные материалы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-01070.

Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sam Jin Kim, Woo Chul Kim, Chul Sung Kim. Neutron Diffraction and Mossbauer Studies on $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.0, 0.04, 0.08$) // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 10. <https://doi.org/10.1063/1.1451884>
2. Chen Shen, Zhaorong Yang, Ran Tong, Zhenfa Zi, Wenhai Song, Yuping Sun, Li Pi, Yuheng Zhang. Magnetic Anomaly Around Orbital Ordering in FeCr_2S_4 // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. 07E144. <https://doi.org/10.1063/1.3562449>
3. Wilkinson C., Knapp B.M., Forsyth J.B. The Magnetic Structure of $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // J. Phys. C: Solid State Phys. 1976. V. 9. № 21. P. 4021. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/21/021>
4. 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>
5. 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. <https://doi.org/10.1063/1.1405827>
6. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.041>
7. Mertinat M., Tsurkan V., Samusi D., Tidecks R., Haider F. Low-Temperature Structural Transition in FeCr_2S_4 // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 100408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.100408>
8. 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)
9. Krupicka S. Physik der Ferrite und der Verwandten Magnetischen Oxide. Prague: Academia, 1973. <https://doi.org/10.1007/978-3-322-83522-2>
10. Gibart P., Dormann 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>
11. 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>
12. Plumier R., Lotgering F.K., van Staple R.P. Magnetic Properties of $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{Cr}_2\text{S}_4$ and Some Related Compounds // J. Phys. 1971. V. C1-52. Suppl. au № 2–3. P. 324–325.
13. Nauciel-Bloch M., Plumier R. Magnetic Structures in Spinel B-site Lattices with Ordered Diamagnetic Ions at the A-site // J. Solid. State Commun. 1971. V. 9. P. 223–226. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90122-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90122-0)
14. Plumier R., Sougi M., Lecomte M. Observation of an Unusual Short Range Magnetic Ordering in Spinel $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Phys. Lett. A. 1977. V. 60. № 4. P. 341–344. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(77\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(77)90121-9)
15. Plumier R., Sougi M., Lecomte M., Miedan-Gros A. High Magnetic Field Study of Sulphur Spinel $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Z. Phys. B. 1980. V. 40. P. 227–231. <https://doi.org/10.1007/BF01294532>
16. Bergman D., Alicea J., Gull E., Trebst S., Balents L. Order-by-disorder and Spiral Spin-liquid Frustrated Diamond-lattice Antiferromagnets // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 487–491. <https://doi.org/10.1038/nphys622>
17. Gobel H., Pink H., Treitinger L., Unger W.K. Magnetic and Crystallographic Properties of $\text{Fe}_{1-x}(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ spinels // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 783–786.
18. Treitinger L., Pink H., Mews H., Kopl R. The Influence of Iron Substitution on the Properties of Magnetic Semiconducting Thiospinels // J. Magn. Magn. Mater. 1976. V. 3. P. 184–188.
19. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.3$) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1055–1065. <https://doi.org/10.1134/S0002337X181100019>
20. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г. Магнитные свойства шпинели FeCr_2S_4 , легированной медью-индием // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1340–1348. <https://doi.org/10.1134/80044457X19120031>
21. Избранные труды по магнетохимии. М.: Наука, 2019. Т. 2. 475 с.
22. Королева Л.И. Магнитные полупроводники. М.: Изд-во МГУ, 2003. 312 с.
23. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н. Магнитная диаграмма твердых растворов $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 965–972. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090018>