НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 8, с. 815–822

УДК 546.72.57.76.22

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФИДА ДИХРОМА ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

© 2020 г. Т. Г. Аминов[1], *, Г. Г. Шабунина[1], Е. В. Бушева[1]

[1]*Институт 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 05.12.2019 г.
После доработки 06.03.2020 г.
Принята к публикации 25.03.2020 г.

Синтезированы твердые растворы $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ ($0 < x < 0.5$), полученные при легировании серебром тиохромита $FeCr_2S_4$. По излому на зависимости параметра элементарной ячейки образца от состава определена граница области гомогенности соединения, лежащая при $x = 0.22$. Магнитные свойства изучались в температурном интервале 4–300 K и магнитном поле $H = 3980$ А/м (50 Э). Показано, что все образцы остаются ферримагнетиками с температурами Кюри, увеличивающимися от 185 K ($x = 0$) до 203 K ($x = 0.22$) с ростом концентрации вводимого серебра. Определены магнитные моменты насыщения. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые магнитные свойства полученных образцов.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, спиновое стекло, халькогенидная шпинель

DOI: 10.31857/S0002337X20080011

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена синтезу и исследованию новых магнитоактивных фаз на основе тетрасульфида дихрома железа, легированного серебром. Интерес к хромхалькогенидным шпинелям, точнее к $FeCr_2S_4$, обусловлен тем, что соединение обладает уникальными свойствами, такими как колоссальное магнитосопротивление [1, 2], высокие магнитоэлектрические параметры [3–6], гигантское вращение Керра, и показывает при низких температурах необычное магнитное поведение, известное как комплексное орбитальное состояние [7–11]. Указанные свойства частично присущи и твердым растворам на основе $FeCr_2S_4$.

По своим свойствам тетрасульфид дихрома-железа ($FeCr_2S_4$) является ферримагнетиком (T_C = 177–185 K) со структурой нормальной шпинели, пр. гр. *Fd*3*m*. Магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} в $FeCr_2S_4$ при $T = 4.2$ K, согласно [12, 13], равны 4.2 μ_B и 2.9 μ_B. Величина магнитного момента на молекулу $FeCr_2S_4$, равная 1.6 μ_B, хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферримагнитной структуры [14–17]. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также указывает на ферримагнитный характер упорядочения.

Ниже температуры Кюри, при $T < 100$ K, в $FeCr_2S_4$ наблюдается необратимый ход намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ и аномалии $\sigma(T)$ в районе $T \sim 70$ K из-за резкого увеличения константы магнитной анизотропии. Со снижением температуры, при $T < 70$ K, обнаруживаются спад и последующий разнонаправленный ход ZFC- и FC-кривых намагниченности, что объясняют наличием структурного перехода при $T = 9$ K, связанного с орбитальным упорядочением [18–21].

Существование в $FeCr_2S_4$ фазового перехода при температуре, близкой к 60 K, подтверждено методами просвечивающей электронной микроскопии, измерениями статической и динамической магнитной восприимчивости [22–24].

В [25] при изучении релаксации спина мюонов было показано, что при $T \sim 60$ K ферримагнитная структура $FeCr_2S_4$ переходит в несоизмеримую, несинусоидальную спиновую структуру, которая остается стабильной вплоть до температур, включающих орбитально упорядоченное состояние. Чтобы объяснить свойства $FeCr_2S_4$, предложены разные модели, связанные как с изменением симметрии соединения, так и с возвратным спин-стекольным поведением или переориентацией магнитных доменов.

Способность шпинельных соединений к образованию протяженных твердых растворов при замещении в катионных и анионной подрешетках

обеспечивает большой диапазон магнитных и полупроводниковых свойств. При этом тип проводимости может изменяться от полупроводникового до металлического, а магнитное поведение – от ферри- или ферромагнитного до спин-стекольного или антиферромагнитного.

Влияние замещения в тетраэдрической подрешетке на свойства в случае тиохромита железа было изучено на системах ферримагнетик ($FeCr_2S_4$)–ферромагнетик ($CuCr_2S_4$, $CdCr_2S_4$), ферримагнетик ($FeCr_2S_4$)–ферримагнетик ($CoCr_2S_4$) [14, 26, 27]. Граничные составы в этих твердых растворах и сами твердые растворы кристаллизовались в одной и той же структуре *Fd*3*m*.

В последнее время нами изучались непрерывные твердые растворы типа ферримагнетик ($FeCr_2S_4$)–антиферромагнетик ($ZnCr_2S_4$, $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$, $Cu_{0.5}In_{0.5}Cr_2S_4$) [20, 28]. При этом в случае двух последних систем происходило двойное замещение, а именно: два катиона железа в $(Cu_{0.5}A_{0.5})_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ (A = Ga, In) замещались парой Cu–Ga или Cu–In. Для этих систем нами построены магнитные фазовые диаграммы.

Обычно увеличение температуры магнитного упорядочения твердых растворов на основе шпинели $FeCr_2S_4$ (T_C = 170–185 K) при тетраэдрическом замещении наблюдалось для тех систем, в которых второе граничное соединение имело более высокую температуру Кюри ($CuCr_2S_4$: T_C = 370 K, $CoCr_2S_4$: T_C = 223 K). Было обнаружено [29, 30], что введение ионов серебра в тетраэдрическую подрешетку некоторых халькогенидных шпинелей типа $Cd_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ и $Hg_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ также приводит к увеличению температуры Кюри, несмотря на то что соединения $AgCrS_2$ ($Ag_2Cr_2S_4$) и $AgCrSe_2$ являются антиферромагнетиками с T_N = 40 и 50 K соответственно. Методами мессбауэровской спектроскопии и ЯМР в этих твердых растворах [30, 31] подтверждено появление ионов Cr^{4+}. Для объяснения их свойств предложено катионное распределение $M^{2+}_{1-x}Ag^{+}_{x}Cr^{3+}_{2-x}Cr^{4+}_{x}X^{2-}_{4}$ (M = Cd, Hg; X = S, Se).

В данной работе, по аналогии с зонной структурой шпинелей $CdCr_2Se_4$ и $HgCr_2Se_4$, допускается, что введение одновалентного серебра в тиохромит железа $\left(Fe^{2+}Cr^{3+}_{2}S^{2-}_{4}\right)$ может привести к возникновению ионов Cr^{4+}, помимо Cr^{3+}, и к валентному распределению $Fe^{2+}_{1-x}Ag^{+}_{x}Cr^{3+}_{2-x}Cr^{4+}_{x}S^{2-}_{4}$. Возникшие ионы Cr^{4+} в свою очередь могут обусловить повышение температуры Кюри твердого раствора, будучи тождественны эквивалентному количеству дырок в широкой валентной зоне, образованной анионами. При изучении этих процессов нашими первоочередными задачами были синтез твердых растворов, определение области их существования, измерение основных магнитных свойств синтезированных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ брали элементы: Ag (99.999%), S (99.999%), Fe (99.98%) и Cr (99.8%). Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па, при температурах 850–900°C в течение недели. Для получения однофазных образцов требовалось провести две серии отжигов. Были синтезированы образцы $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ с x = 0–0.5. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) при 2θ = = 10°–100° с шагом 0.013°. Полученные спектры сравнивали со спектрами из базы данных PDF2 для подтверждения фазового состава. Обработку спектров однофазных образцов выполняли с помощью опции Index&Refine программы WinXpow (STOE). Точность определения параметра решетки составляла 0.001–0.003 Å.

Магнитные свойства измеряли в постоянном слабом H = 3980 А/м (50 Э) и сильном H = 3.184 × × 10^6 А/м (45 кЭ) магнитных полях. В первом случае – ZFC – охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали слабое измерительное поле и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае – FC – методика отличалась тем, что вышеуказанные операции проводили в постоянном слабом поле. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля H = = 3.184 × 10^6 А/м (45 кЭ). Температуру магнитных переходов находили по максимуму производной намагниченности или каспу на температурной зависимости начальной намагниченности образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом твердофазных реакций из элементов были синтезированы образцы твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ с x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.33, 0.45 и 0.50.

На рис. 1 приведены дифрактограммы ряда составов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$. По данным РФА, образцы с $0 < x \le 0.2$ были однофазными (рис. 1а–1в). Для образца с x = 0.33 (рис. 1г), помимо отражений, присущих легированной серебром шпинели $FeCr_2S_4$ (№ 76-1797 картотеки PC-PDF2), появились линии дополнительных фаз, а именно: смеси $AgCrS_2$ (№ 74-0197) и Cr_2S_3 (№ 72-1223), они помечены стрелками на рис. 1г. С увеличением концентрации вводимого серебра от x = 0.45 до x = 0.5 содержание дополнительных фаз в образцах возрастало.

Была построена зависимость параметра элементарной ячейки (a) от состава (рис. 2). Оказа-

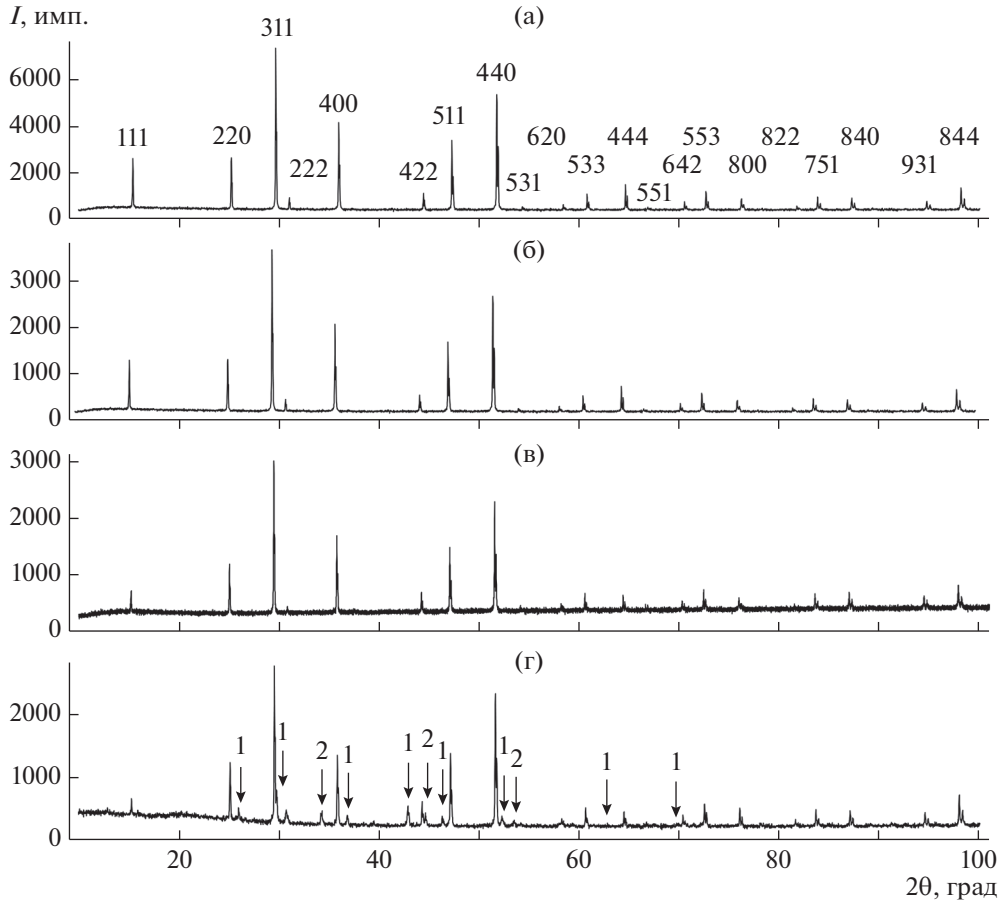

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ с $x = 0$ (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.33 (г) (стрелками указаны рефлексы фаз: 1 – $AgCrS_2$, 2 – Cr_2S_3).

лось, что зависимость $a(x)$ подчиняется закону Вегарда. При этом параметр решетки увеличивался с ростом концентрации вводимого серебра, так как не только ионный радиус серебра ($r_{Ag^+} = 1.13$ Å) превышает ионный радиус двухвалентного железа ($r_{Fe^{2+}} = 0.77$ Å), но также и разница $r_{Ag^+} - r_{Fe^{2+}} > r_{Cr^{3+}} - r_{Cr^{4+}}$ ($r_{Cr^{3+}} = 0.64$ Å, $r_{Cr^{4+}} = 0.55$ Å).

В неоднофазной области параметр решетки оставался постоянным. По излому на зависимости $a(x)$ была определена граница области гомогенности твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, равная $x = 0.22$ (рис. 2).

На рис. 3 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора с $x = 0$, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 3980$ А/м (50 Э). Максимум производной намагниченности по температуре здесь отвечает переходу твердого раствора из стохастического парамагнитного состояния в ферримагнитную упорядоченную фазу с $T_C = 185–203$ K. Температура Кюри образцов в этом интервале составов, начиная от крайнего состава $FeCr_2S_4$ ($T_C \approx 185$ K), с ростом x увеличивалась практически линейно до 203 K ($x = 0.2$) (рис. 3, вставка).

На рис. 3 обращают на себя внимание пологие максимумы (каспы) на кривых $\sigma(T)$, лежащие (в зависимости от концентрации введенного серебра) при $T = 45–120$ K (табл. 1). Происхождение этих максимумов, как показано в работе [8], связано с тиохромитом железа ($FeCr_2S_4$), крайним составом твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$. Согласно [22], температурная зависимость намагниченности в нелегированном $FeCr_2S_4$ имеет ряд особенностей, которые более характерны для кластерных спиновых стекол или суперпарамагнетиков. $FeCr_2S_4$ скорее всего имеет признаки кластерного спинового стекла, не являясь вполне таковым. Для целей настоящего исследования все составы можно рассматривать как условно спин-стекольные, так как выяснение природы низкотемпературных аномалий в $FeCr_2S_4$ и его твердых растворах не входит в задачу настоящего исследования. Подобное исследование будет осуществлено на втором эта-

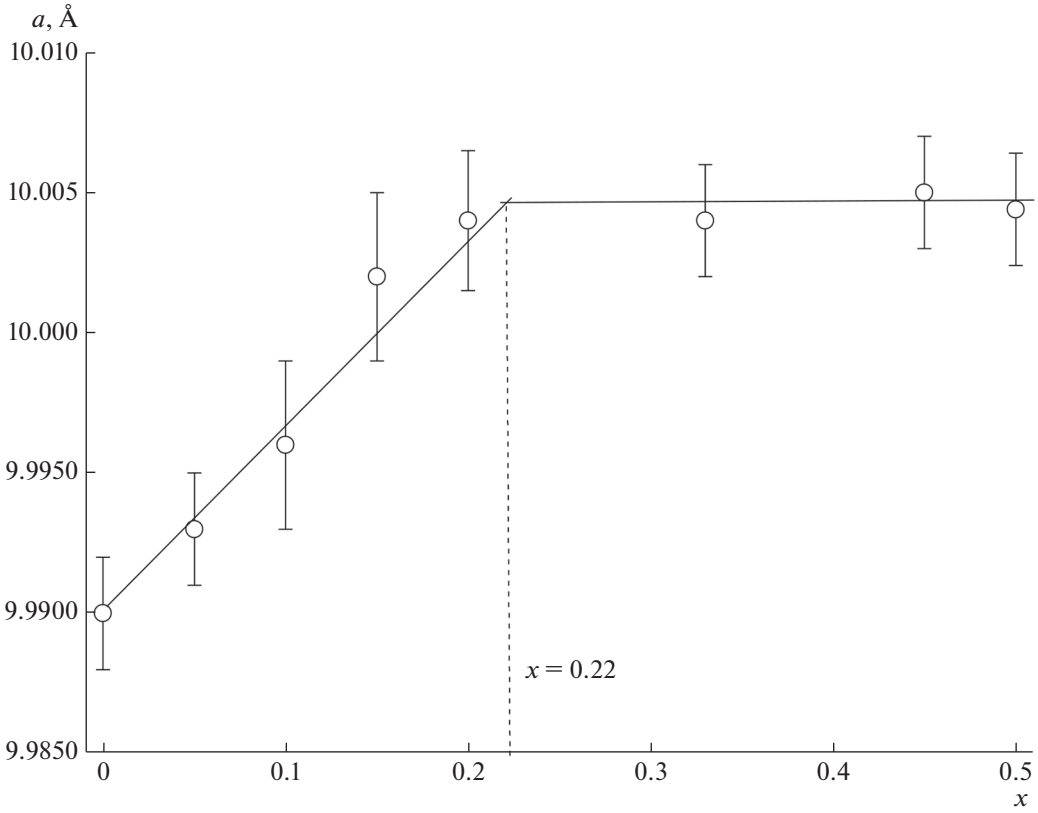

Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ от состава.

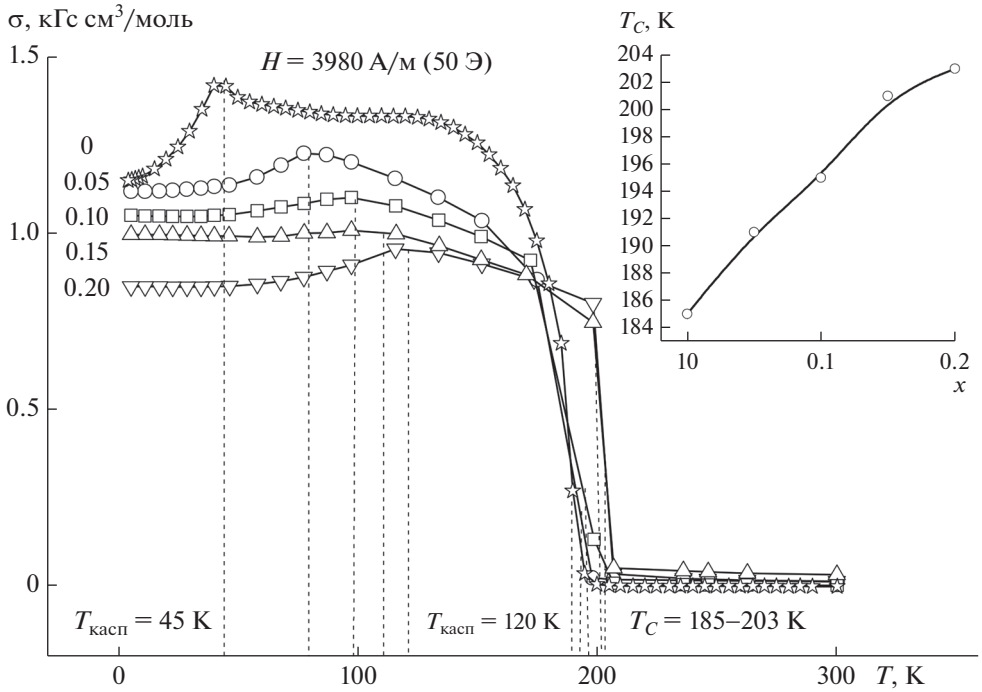

Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ в слабом поле H = 3980 А/м (50 Э) для x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 и 0.2; на вставке – зависимость температуры Кюри твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ от состава.

Таблица 1. Магнитные свойства твердых растворов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$

x	a, Å	T_C, K	$T_{касп}$, K	σ_s, Гс см^3/моль	μ_s, μ_B	$\sigma_{ост}$, Гс см^3/моль
0	9.990	185	45	9886	1.77	5235
0.05	9.993	191	80	10592	1.89	4491
0.1	9.996	195	99	10808	1.93	4598
0.15	10.002	201	111	10487	1.88	3830
0.2	10.004	203	121	10229	1.83	3511

Примечание. У всех образцов ферримагнитный тип упорядочения.

пе данной работы с использованием динамических методов измерения восприимчивости.

Подтверждением того, что присутствие в образцах эффектов типа каспа или спинового стекла при $T = 45–120$ K связано с $FeCr_2S_4$, служит не только возрастание температуры этих эффектов с увеличением концентрации серебра, но и их постепенное размывание, указывающее на то, что с ростом x происходят ослабление антиферромагнитного обменного A–S–B-взаимодействия, уменьшение суммарного объема спин-стекольных кластеров в ферримагнитной матрице, сокращение размера бесконечного ферримагнитного кластера.

На рис. 4 для образцов с $x = 0$, 0.05 и 0.10 представлены зависимости намагниченности от приложенного поля $\sigma(H)$ при температурах 4 и 100 K. Образцы твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ в области этих концентраций остаются нормальными ферримагнетиками, испытывая при $T_C = 203–185$ K резкий переход из парамагнитного состояния в ферримагнитное (рис. 3).

Из рис. 4 также видно, что зависимости $\sigma(H)$ в области сильных полей при $T = 4$ K образуют с осью абсцисс угол, который превышает углы, отвечающие более высокой температуре 100 K. Такое поведение кривых $\sigma(H)$ обычно служит подтверждением магнитной неоднородности образцов. Здесь полевая зависимость для образцов с $x = 0–0.1$ свидетельствует о наличии состояния псевдоспинового стекла в области температур выше 4 K, но ниже 100 K. Ход угла наклона линейной части полевой зависимости намагниченности на рис. 4 отражает уменьшение количества спин-стекольной фазы с ростом температуры.

Магнитные свойства твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ сведены в табл. 1. В ней представлены величины намагниченности насыще-

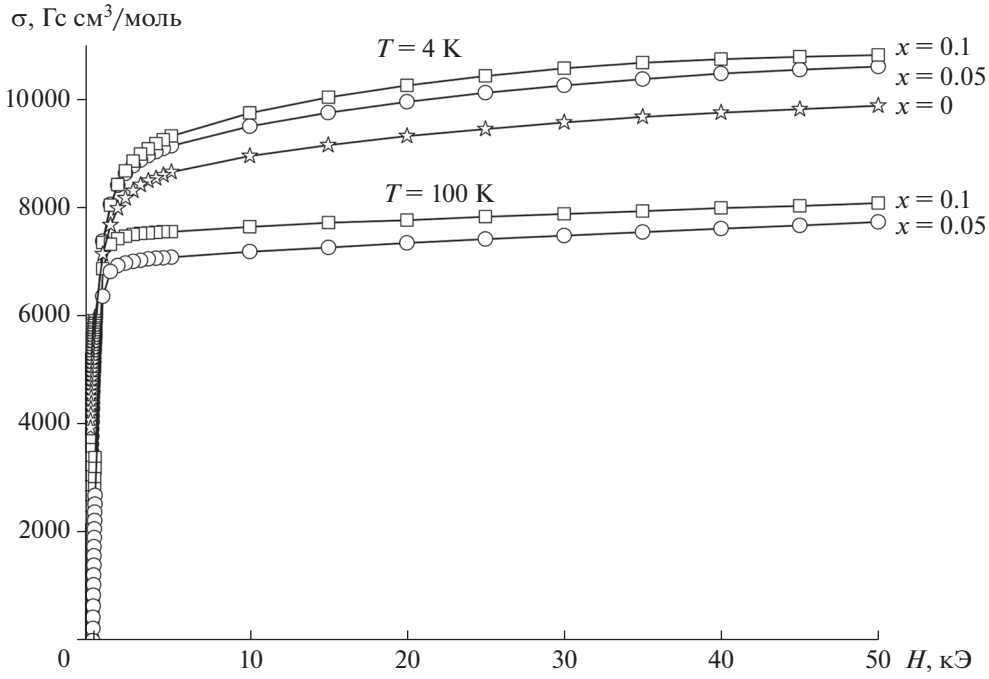

Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности образцов $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ с $x = 0$, 0.05, 0.10 при $T = 4$ и 100 K.

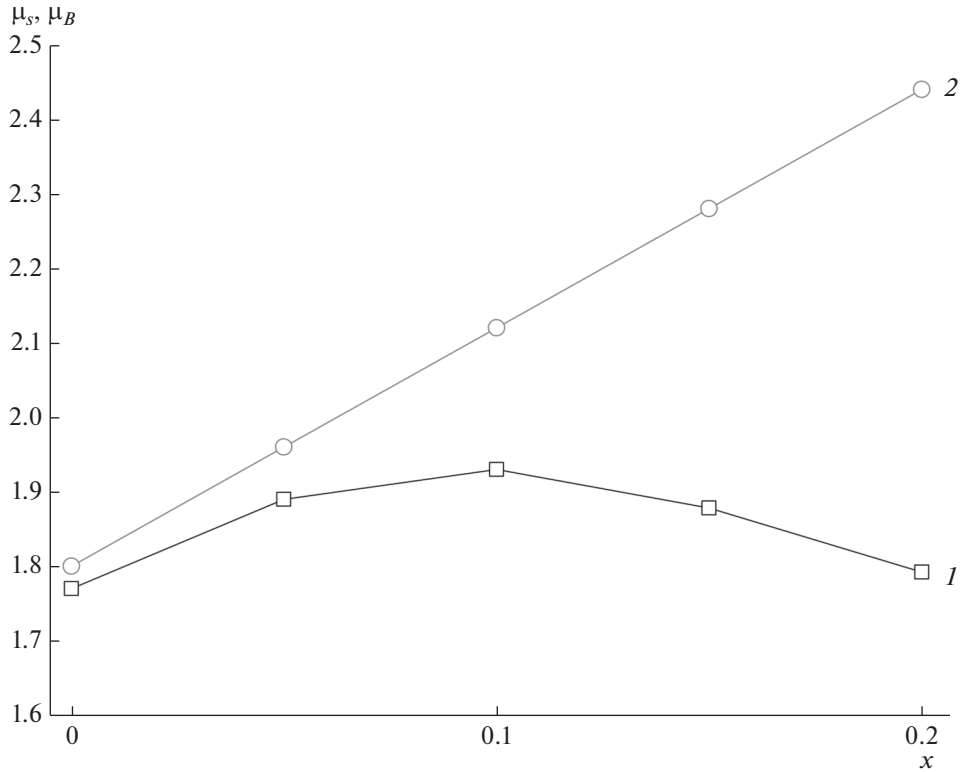

Рис. 5. Зависимости магнитного момента насыщения $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ от состава: *1* – экспериментальная кривая, *2* – теоретическая кривая.

ния (σ_s) на формульную единицу твердого раствора $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$, полученные экстраполяцией зависимостей $\sigma(H)$ при $T = 4$ K к нулевому полю. Впоследствии они были пересчитаны в значения магнитного момента насыщения μ_s на химическую формулу (табл. 1, рис. 5). На рис. 5 приведены экспериментальная концентрационная зависимость магнитного момента насыщения μ_s (кривая *1*) и теоретические магнитные моменты μ_s твердого раствора, рассчитанные с поправкой на магнитное разбавление исходного ферримагнетика $FeCr_2S_4$. Последние вычислялись по формуле $\mu_{\text{тв. р-ра}} = \mu_{\text{окт}} - \mu_{\text{тетр}}$ или $\mu_s = 3(2 - x) + 2x - 4.2(1 - x) = 1.8 + 3.2x$ (где $\mu_{Cr^{3+}} = 3\mu_B$, $\mu_{Cr^{4+}} = 2\mu_B$, а $\mu_{Fe^{2+}} = 4.2\mu_B$) в предположении, что для исследуемого твердого раствора справедливо катионное распределение $Fe^{2+}_{1-x}Ag^{+}_{x}Cr^{3+}_{2-x}Cr^{4+}_{x}S^{2-}_{4}$. Для данной валентной схемы зависимость $\mu_s(x)$ имеет линейный характер (кривая *2*), увеличиваясь от $\mu_s = 1.8\mu_B$ до $\mu_s = 2.44\mu_B$ при уменьшении концентрации Fe^{2+} в твердом растворе.

Магнитный порядок в шпинелях AB_2X_4 определяется конкуренцией ферромагнитного и антиферромагнитного сверхобменов, которые описываются в приближении двух обменных параметров: 90°-го ферромагнитного сверхобмена Cr–X–Cr с шестью ближайшими соседями и антиферромагнитного сверхобмена Cr–X–A–X–Cr с тридцатью следующими за ближайшими соседями. Вначале при замещении немагнитными ионами Ag^+ ионов Fe^{2+} в $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ антиферромагнитная составляющая магнитного момента тетраэдрической (A) подрешетки шпинели уменьшает вклад в общий магнитный момент. Следовательно, преобладающее ферромагнитное взаимодействие Cr–X–Cr приводит к увеличению общей намагниченности образцов.

Действительно, как видно из рис. 5 (кривая *1*), замещение железа в небольших количествах, смещая баланс конкурирующих сил, ведет к увеличению суммарного магнитного момента твердого раствора. Однако при больших замещениях наблюдается уменьшение полного момента, которое вызывается ослаблением AB-взаимодействий. Ионы Ag^+ не имеют собственного магнитного момента и, значит, не могут участвовать в обменном взаимодействии. Преобладающую роль здесь начинает играть антиферромагнитное сверхобменное взаимодействие с участием B-подрешетки. Это подтверждается также уменьшением остаточной намагниченности образцов (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным, твердый раствор $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ обладает ограниченной областью гомогенности, равной $x = 0.22$. В опытах замещение железа ионами серебра приводило к увеличению температуры Кюри на 18–20 K с практически линейной скоростью, равной 0.9 K, при изменении состава образца на величину $\Delta x = 0.01$. При этом твердый раствор на основе тетрасульфида дихрома железа оставался ферримагнетиком со свойственным ему при низкой температуре состоянием, близким к состоянию спинового стекла. Наблюдаемое при легировании повышение температуры Кюри в $Fe_{1-x}Ag_xCr_2S_4$ скорее всего обусловлено дополнительным обменом через носители тока – дырки (Cr^{4+}) в широкой валентной зоне $FeCr_2S_4$. При больших степенях легирования ослабление взаимодействия обусловлено уменьшением концентраций как Cr^{3+}, так и Fe^{2+}, связанных антиферромагнитно по схеме A–S–B.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J.* Colossal Magnetoresistance in Cr-Based Chalcogenide Spinels // Nature. 1997. V. 386. P. 156–159. https://doi.org/10.1038/386156a0
2. *Tokura Y., Tomioka Y.* Colossal Magnetoresistive Manganites // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 1–23. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2
3. *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
4. *Sushkov A.B., Tchernyshyov 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
5. *Bergman D., Alicea J., Gull E., Trebst S., Balents L.* Order-by-Disorder and Spiral Spin-Liquid Infrustrated Diamond-lattice Antiferromagnets // Nat. Phys. 2007. V. 3. P. 487–491. https://doi.org/10.1038/nphys622
6. *Fritsch V., Hemberger J., Biittgen 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
7. *Krimmel A., Miicksch M., Tsurkan V., Koza M.M. et al.* Vibronic and Magnetic Excitations in the Spin-Orbital Liquid State of $FeSc_2S_4$ // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 237402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.237402
8. *Krimmel A., Miicksch M., Tsurkan V., Koza M.M. et al.* Magnetic Ordering and Spin Excitations in the Frustrated Magnet $MnSc_2S_4$ // Phys. Rev. 2006. V. B 73. P. 014413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.014413
9. *Tsurkan V., Hemberger J., Klemm M., Klimm S., Loidl A., Horn S., Tidecks R.* Ac Susceptibility Studies of Ferrimagnetic $FeCr_2S_4$ Single Crystals // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 9. P. 4639–4644. https://doi.org/10.1063/1.1405827
10. *Dey K., Indra A., Giri S.* Critical Behavior of Multiferroic Sulpho Spinel Compounds: MCr_2S_4 (M = Co, Fe)// J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 74–80. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.282
11. *Dey K., Indra A., Karmakar A., Giri S.* Multicaloric Effect in Multiferroic Sulpho Spinel MCr_2S_4 (M = Co, Fe)// J.Magn.Magn.Mater. 2020. V. 498. P. 166090. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166090
12. *Wilkinson C., Knapp B.M., Forsyth J.B.* The Magnetic Structure of $Cu_{0.5}Ga_{0.5}Cr_2S_4$ // J. Phys.C: Solid State Phys. 1976. V. 9. № 21. P. 4021. https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/21/021
13. *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
14. *Lotgering F.K., Van-Stapele R.P., Van Der Steen J.H.A.M. et al.* Magnetic Properties, Conductivity and Ionic Ordering in $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 4. P. 799–804. https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90274-1
15. *Krupicka S.* Physik der Ferrite und der Verwandten Magnetischen Oxide. Prague: Academia, 1973; Moscow: Mir, 1976. https://doi.org/10.1007/978-3-322-83522-2
16. *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
17. *Palmer H.M., Greaves C.* Structural, Magnetic and Electronic Properties of $Fe_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2S_4$ // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 637–640. https://doi.org/10.1039/A809032G
18. *Kim S.J., Kim W.C., Kim C.S.* Neutron Diffraction and Mossbauer Studies on $Fe_{1-x}Cr_2S_4$ ($x = 0.0, 0.04, 0.08$) // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 7935–7937. https://doi.org/10.1063/1.1451884
19. *Wang S.G., Li K.B., Chen Z., Zhang Yu.* Small_Polaron Transport in the Zn-doped Colossal Magnetoresistance Materials $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys. 2000. V. 61. № 1. P. 575–579. doi: 0163-1829/2000/61
20. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов $(Cu_{0.5}Ga_{0.5})_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1557–1569. https://doi.org/10.7868/S0044457X14110038
21. *Fichtl R., Tsurkan V. 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

22. *Hemberger J., Lunkenheimer P., Fichtl R., Krug von Nidda H.-A. et al.* Relaxor Ferroelectricity and Colossal Magnetocapacitive Coupling in Ferromagnetic $CdCr_2S_4$ // Nature. 2005. V. 434. P. 364–367. https://doi.org/10.1038/nature03348

23. *Yamasaki Y., Miyasaka S., Kaneko Y., He J.-P. et al.* Magnetic Reversal of the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Spinel Oxide // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 207204. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.207204

24. *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

25. *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

26. *Kamihara Y., Takeshita Y., Matoba M., Kyomen T., Itob M.* Transport Properties of $Fe_{1-x}Mn_xCr_2S_4$ // Physica B. 2005. V. 359–361. P. 1207–1209. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.01.347

27. *Kim C.S., Ha M.Y., Ko H.M.* Crystallographic and Magnetic Properties of $Co_xFe_{1-x}Cr_2S_4$ // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 6078–6080. https://doi.org/10.1063/1.355463

28. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов $(Cu_{0.5}In_{0.5})_{1-x}Fe_xCr_2S_4$ (x = 0–0.3) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1055–1065 https://doi.org/10.1134/S0002337X181100019

29. *Abelyashev G.N., Berzhansky V.N., Fedotov Yu.V., Polulyakh S.N., Sergeev N.A.* Transverse Magnetic Relaxation of ^{53}Cr Nuclei in Ag-Doped $CdCr_2Se_4$ // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 184. P. 222–226. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01137-2

30. *Ferreira J.M., Coutinho-Filho M.D.* Magnetic Properties of Chromium Chalcogenide Spinel: $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ and $Hg_{1-x}Ag_x$ Cr_2Se_4 //Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 18. P. 12979–12992. https://doi.org/10.1103/physrevb.54.12979

31. *Ferreira J.M., Coutinho-Filho M.D.* Impurity Contribution to the Low Temperature FMR Linewidth of Ag-doped $CdCr_2Se_4$ Single Crystals // J. Colloq. 1978. V. 39. C6-1007–C6-1009. https://doi.org/10.1051/jphyscol:19786445