

УДК 544.2.537.73.682.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ © 2022 г. Г. Г. Шабунина¹, Е. В. Бушева¹*, П. Н. Васильев¹, Н. Н. Ефимов¹¹Институт 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 13.01.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Синтезировано соединение $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, которое кристаллизовалось в тригональной симметрии ($R\bar{3}m1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.639 \text{ \AA}$ и $c = 12.016 \text{ \AA}$. Магнитные свойства соединения измерены в температурном интервале 4–300 К в постоянном магнитном поле 50 Э и 45 кЭ, а также в переменном (10, 100, 1000 Гц) магнитном поле с амплитудой модуляции 1 Э. По результатам измерения магнитных свойств, соединение является ферримагнетиком с температурой упорядочения $T_C = 205 \text{ К}$. При охлаждении на температурных зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости наблюдается кэсп с частотной зависимостью, указывающий на наличие при $T_f \sim 12 \text{ К}$ перехода в состояние возвратного спинового стекла.

Ключевые слова: ферримагнетик, спиновое стекло, тioxромит галлия, твердофазный высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0002337X22060136

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время идет активный поиск материалов для устройств спинтроники. Хотя наметилась тенденция использования диэлектрических материалов [1–3], желательнее, чтобы материалы спинтроники совмещали в себе полупроводниковый тип проводимости и ферро- или ферримагнитное упорядочение [4–7] для эффективной инжекции поляризованных по спину носителей заряда.

Представленная работа посвящена изучению условий синтеза и магнитных свойств соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, а также установлению его структуры. Соединение $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ было обнаружено авторами [8] на разрезе $x\text{CoCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{CoGa}_2\text{S}_4$, входящем в тройную систему $\text{CoS} - \text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии, это соединение кристаллизовалось в тригональной симметрии (пр. гр. $R\bar{3}m1$) с параметрами $a = 3.637 \text{ \AA}$ и $c = 12.007 \text{ \AA}$, и имело область гомогенности в интервале $0.7 < x < 0.9$. В работе [9] высказано предположение, что $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ имеет структуру нормальной шпинели, но подтверждающих это данных в работе не приводится. Свойства соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ авторами [8] практически не изучались.

Граничные составы разреза, на котором образовалось соединение, CoCr_2S_4 и CoGa_2S_4 , прояв-

ляют интересные магнитные, оптические и электрические свойства.

Ферримагнитный тioxромит CoCr_2S_4 ($T_C = 220\text{--}235 \text{ К}$) [10–12] имеет структуру нормальной шпинели $Fd\bar{3}m$ [13]. Относительно высокое значение температуры Кюри в CoCr_2S_4 объясняется наличием сильного А–S–В-сверхобменного взаимодействия через ионы серы. Парамагнитная восприимчивость соединения следует закону Кюри-Вейса с большим отрицательным значением константы Кюри-Вейса $\Theta_p = -390\text{--}480 \text{ К}$ [14].

В соединении CoCr_2S_4 на температурных зависимостях мнимой части магнитной восприимчивости в районе 120 К наблюдался максимум (кэсп), который, по данным [15], соответствует переходу в спинстекольное состояние.

CoCr_2S_4 отличают гигантские эффекты Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [16–18], что делает данное соединение перспективным для использования в качестве ИК-модулятора или среды для магнитооптической записи информации.

Легирование CoCr_2S_4 ионами индия, галлия и меди, предпринятое в работах [19, 20], имело целью дальнейшее улучшение его магнитооптических параметров, выяснение природы фарадеевского вращения и факторов, влияющих на его величину. Были изучены магнитофазовые диаграммы систем, выделены температурные и кон-

центрационные области существования магнитоактивных фаз. В основном, при легировании CoCr_2S_4 диамагнитными ионами магнитные свойства изменялись от ферримагнетика к антиферромагнетику через стадию существования спинового стекла.

Второй компонент разреза – тигаллат кобальта CoGa_2S_4 – имеет две модификации. Низкотемпературная α -фаза кристаллизуется в тетрагональной структуре (пр. гр. $I4$) с параметрами решетки $a = 5.243 \text{ \AA}$ и $c = 10.416 \text{ \AA}$, а высокотемпературная β -фаза – в орторомбической структуре [21, 22]. В магнитном отношении α -фаза является антиферромагнетиком с $T_N = 7 \text{ K}$ [23].

Соединения тигаллатов или тиюиндатов типа MV_2X_4 ($M = \text{Co, Fe}$; $V = \text{Ga, In}$; $X = \text{S, Se}$) могут быть использованы в качестве лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и в других функциональных устройствах, управляемых магнитным полем.

В литературе также приводятся данные для соединений состава $\text{MCr}_{2-x}\text{A}_x\text{S}_4$ ($M = \text{Co, Mn}$; $A = \text{Ga, In}$ для $x = 1.5$ и 0.5 , а именно: $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ [8], $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ [24, 25], $\text{MnCr}_{0.5}\text{In}_{1.5}\text{S}_4$ [26, 27] и $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$ [28]. Соединения $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ ($x = 1.5$) и $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$ ($x = 0.5$) являются ферримагнетиками с температурами ферромагнитного упорядочения $T_C = 48$ и 220 K соответственно. Интересным является тот факт, что при охлаждении эти соединения претерпевают ряд магнитных превращений. Так, в $\text{MnCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ при охлаждении происходят переходы парамагнетик – ферримагнетик при $T_C = 48 \text{ K}$, ферримагнетик – спиновое стекло при $T = 7.9 \text{ K}$ и переход Яфета-Киттеля при $T = 5 \text{ K}$. При $T_N = 3.9 \text{ K}$ это соединение становится антиферромагнетиком [25]. $\text{CoCr}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{S}_4$ [28] также является ферримагнетиком, при охлаждении претерпевает переход в состояние спинового стекла. Образцы $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_4$ были синтезированы в интервале $0 < x < 0.5$, но более подробное исследование магнитных свойств было проведено только для образцов с $0 < x < 0.1$, где наблюдались переходы парамагнетик–ферримагнетик и обратный спин-стекольный переход при низких температурах.

Как видно из приведенных данных, в магнитном отношении тиюхромиты, включающие индий или галлий (диамагнитные ионы), могут являться ферримагнетиками, а при понижении температуры изменять свое магнитное поведение, становясь, в том числе, спиновыми стеклами.

Настоящая работа посвящена изучению условий синтеза соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ и установлению его структуры, а также подробной характеристике его магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ служили элементы: S (“ос. ч.”, 99.999%), Co (99.9%), порошкообразные Cr (99.8%) и Ga (99.999%), взятые в стехиометрическом соотношении. Навеска составляла 3 г, точность на аналитических электронных весах Sartorius – около 0.0005 г.

Синтез проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до остаточного давления не хуже 10^{-2} Па. Во избежание разрушения ампулы при нагреве из-за резкого повышения давления паров серы проводили постепенное повышение температуры в течение 2–3 сут до 450°C , выдерживали 2 сут при этой температуре, затем постепенно продолжали ее подъем в течение 4–5 сут до $860\text{--}880^\circ\text{C}$. Для полноты протекания твердофазной реакции ампулу выдерживали при этой температуре в течение 7–10 дней, потом охлаждали до 600°C в течение 2–3 сут, далее охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Для получения однофазного образца потребовалось провести две серии отжига. Повторный отжиг проводили по той же схеме после перетирирования образцов и откачки.

Рентгенограммы регистрировали с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$, шаг 0.02°) в центре коллективного пользования ИОХ РАН. Полученные данные сравнивали с рентгенограммами из базы данных картотеки JCPDS для подтверждения фазового состава. Определение параметров решетки для триклинной сингонии выполняли с помощью программы PDIR, точность вычисления $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

Магнитные свойства исследовали по методике, аналогичной изложенной в работе [29], с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPM-9 Quantum Design с опцией измерения намагниченности. Температурные зависимости намагниченности измеряли в температурном интервале 4–300 К в постоянном магнитном поле 50 Э и 45 кЭ. При проведении измерений в слабом поле образец охлаждали до температуры жидкого гелия в нулевом магнитном поле (ZFC), после чего включали небольшое измерительное поле напряженностью 50 Э и медленно поднимали температуру до 300 К, регистрируя значения намагниченности. После проведения указанных измерений регистрировали значения намагниченности в процессе охлаждения в том же магнитном поле (FC). Изотермы намагниченности $M(H)$ измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля $H = 40 \text{ кЭ}$. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости измеряли в переменном магнитном поле с частотой 10, 100, 1000 Гц и

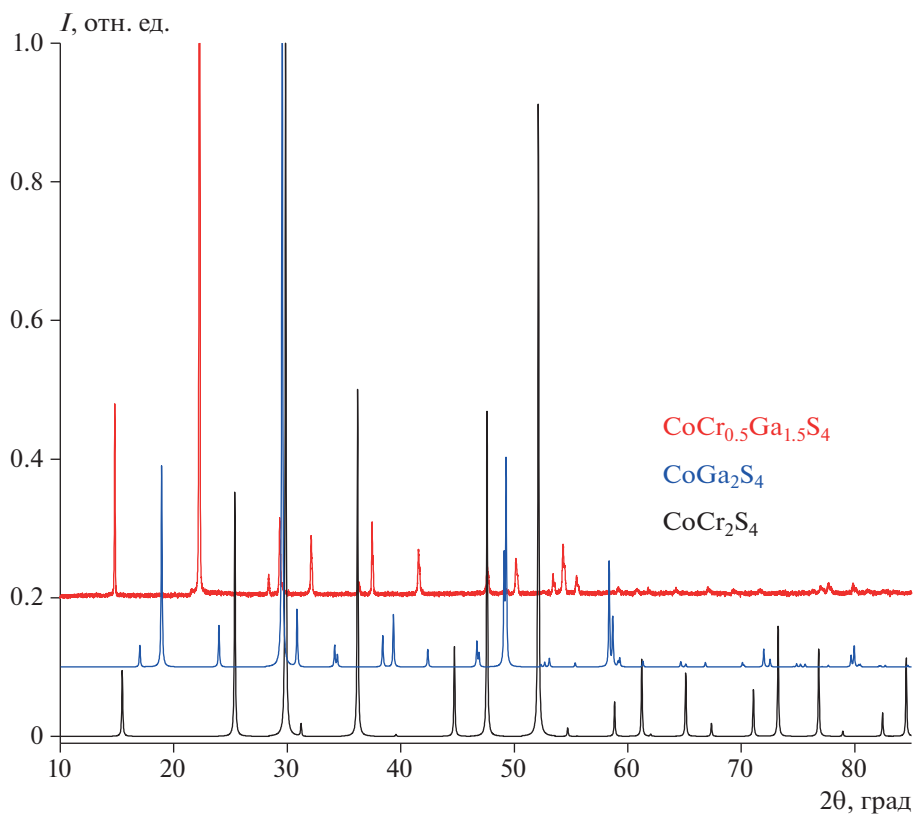


Рис. 1. Сравнение дифрактограммы соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, полученного на разрезе CoCr_2S_4 – CoGa_2S_4 , с дифрактограммами исходных соединений.

амплитудой модуляции 1 Э в нулевом внешнем магнитном поле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтезированного образца $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, лежащего на разрезе CoCr_2S_4 – CoGa_2S_4 , был проведен рентгенофазовый анализ. Сравнение дифрактограмм CoCr_2S_4 и CoGa_2S_4 с дифрактограммой синтезированного соединения показало отсутствие на последней линий граничных соединений (рис. 1), что подтверждает однофазность полученного образца $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$. Помимо этого, методом расчета межплоскостных расстояний в программе PDIR, исходя из опубликованных в [8] данных по структуре соединения, были рассчитаны параметры решетки, индексы погасания и межплоскостные расстояния (табл. 1), которые хорошо согласовались с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе. Также экспериментально были подтверждены рефлексы с межплоскостными расстояниями, которые в работе [8] не наблюдались, а были лишь теоретически вычислены. Параметры решетки, определенные в ходе настоящей работы, очень близки к полученным авторами [1]. Таким образом, было подтвер-

ждено, что в условиях нашего эксперимента соединение $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ кристаллизовалось, как и в [8], в тригональной симметрии (пр. гр. $P3m1$) с параметрами кристаллической решетки $a = 3.639 \text{ \AA}$ и $c = 12.016 \text{ \AA}$ и не обладало структурой шпинели, как предполагалось в [9].

На рис. 2а представлены температурные зависимости намагниченностей $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ однородного магнетика $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ в интервале температур 4–300 К в слабом магнитном поле $H = 50 \text{ Э}$. Видно, что соединение $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ характеризуется температурой Кюри $T_C = 205 \text{ К}$, при которой происходит фазовый переход из парамагнитного состояния в упорядоченное ферри-магнитное состояние с дальним магнитным порядком.

При температурах ниже T_C между кривыми ZFC и FC наблюдается расхождение – т.н. необратимость. Такое поведение обычно объясняется наличием (в случае FC) или отсутствием (ZFC) ориентирующего спины неспаренных электронов внешнего магнитного поля. Однако в данном случае на зависимости $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ при температурах ниже 150 К значения отрицательны, а при температуре 4 К намагниченность $\sigma(4\text{К})_{\text{ZFC}} = -58 \text{ Гс см}^3/\text{моль}$ в магнитном поле 50 Э. Столь значительные отри-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные рентгеновские данные соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$

N	2θ , град	hkl	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	Δd , Å
1	14.79	0 0 2	5.9854	6.0072	0.0218
2	22.23	0 0 3	3.9953	4.0048	0.0095
3	28.32	1 0 0	3.1491	3.1501	0.0010
4	29.30	1 0 1	3.0460	3.0471	0.0011
5	29.52	0 0 4	3.0238	3.0036	-0.0202
6	32.07	1 0 2	2.7884	2.7898	0.0013
7	36.27	1 0 3	2.4750	2.4759	0.0009
8	37.44	0 0 5	2.4001	2.4029	0.0028
9	41.53	1 0 4	2.1728	2.1738	0.0010
10	47.56	1 0 5	1.9103	1.9105	0.0002
11	50.11	1 1 0	1.8190	1.8187	-0.0003
12	53.38	0 0 7	1.7151	1.7163	0.0012
13	54.25	0 1 6	1.6893	1.6899	0.0006
14	55.42	1 1 3	1.6564	1.6559	-0.0005
15	59.13	0 2 1	1.5611	1.5617	0.0006
16	60.78	0 2 2	1.5227	1.5235	0.0008
17	61.75	0 0 8	1.5011	1.5018	0.0007
18	64.18	1 1 5	1.4498	1.4501	0.0003
19	67.04	0 2 4	1.3949	1.3949	0.0000
20	69.24	1 0 8	1.3558	1.3556	-0.0002
21	71.64	0 2 5	1.3162	1.3173	0.0011
22	76.90	2 0 6	1.2387	1.2379	-0.0008
23	77.62	1 0 9	1.2290	1.2291	0.0001
24	79.77	0 0 10	1.2012	1.2014	0.0002
25	81.06	2 1 1	1.1853	1.1848	-0.0005
26	82.41	2 1 2	1.1693	1.1679	-0.0014
27	88.21	2 1 4	1.1068	1.1068	0.0000
28	89.65	0 0 11	1.0927	1.0922	-0.0005

цательные значения намагниченности могут быть обусловлены наличием сверхпроводящей составляющей в намагниченности, которая подавляется внешним магнитным полем при ФС-эксперименте [30], а также влиянием неточности установления нулевого значения магнитного поля на измерительном приборе, что характерно для сверхпроводящих магнитов.

Неточности установки значения магнитного поля (до ± 3 Э) может быть достаточно для намагничивания образца до состояния, близкого к насыщению при температурах ~ 205 К вблизи фазового перехода парамагнетик-ферромагнетик. Постепенное возрастание намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ при повышении температуры может указывать на процесс постепенного перемагничивания магнитных доменов, для которых напряженности измерительного поля (50 Э) становится достаточно для успешного перемагничивания.

С целью определения характера магнитных взаимодействий при температурах выше точки Кюри проводили измерения магнитной восприимчивости в сильном магнитном поле ($H = 45$ кЭ). Аппроксимацией высокотемпературного ($T > 250$ К) участка температурной зависимости $1/\chi$ (рис. 2б) в сильном поле с использованием закона Кюри-Вейса $\chi = C/(T - \Theta_p)$ были получены следующие значения параметров аппроксимации: $C = 2.69$ см³ К/моль ($\mu_{\text{эф}} = 4.64$ μ_B); $\Theta_p = -95$ К. Достаточно большое отрицательное значение постоянной Вейса Θ_p подтверждает антиферромагнитный характер взаимодействий магнитных центров в $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$.

На рис. 3а приведены полевые зависимости намагниченности $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ при $T = 4, 50$ и 150 К. Для зависимостей $\sigma(H)$ при всех указанных температурах характерны отсутствие насыщения даже в максимальных измерительных магнитных

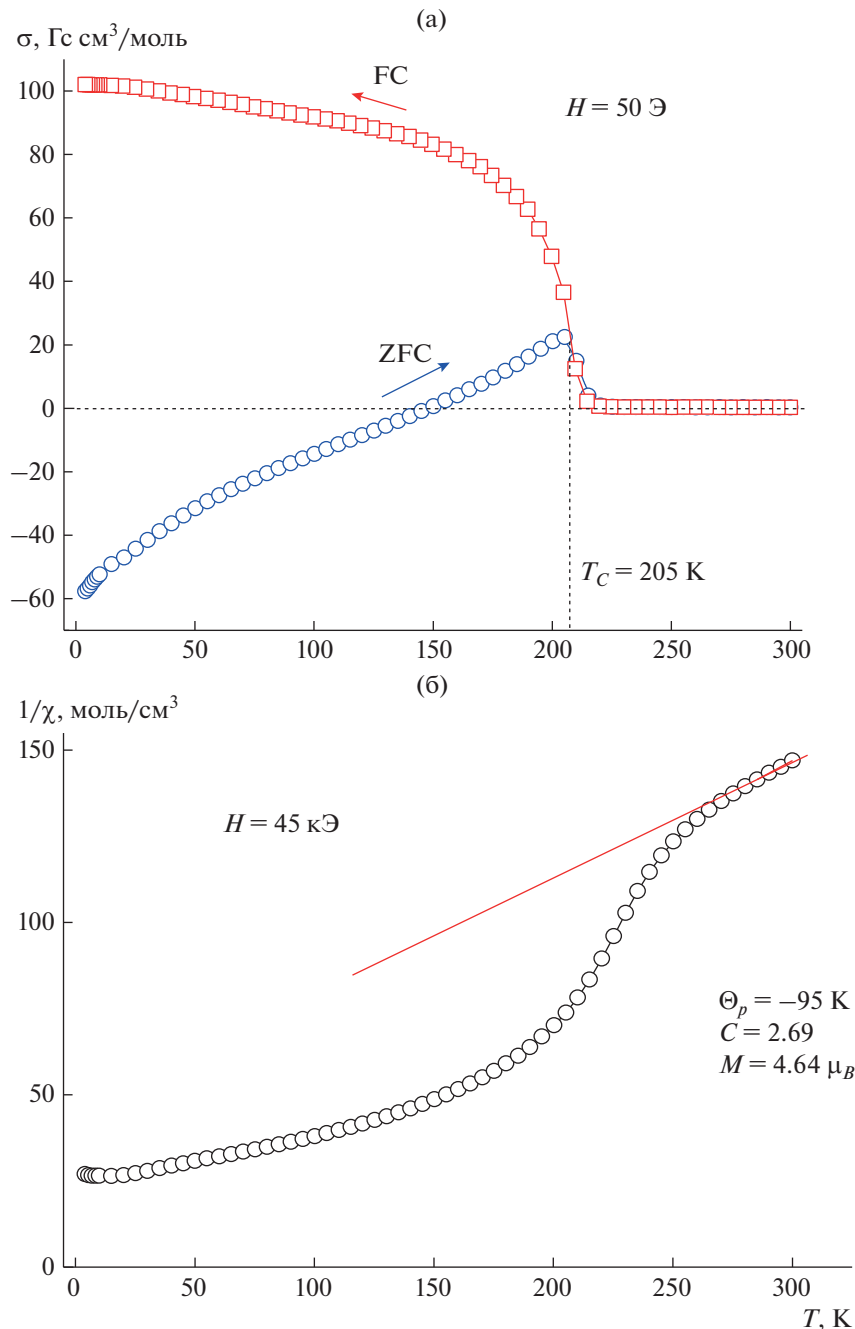


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченностей $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ (а) и обратной восприимчивости (б) соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$.

полях 40 кЭ (4 Тл) и наличие гистерезиса намагниченности. Величины коэрцитивной силы (H_C) и остаточной намагниченности (σ_r) заметно увеличиваются с уменьшением температуры (см. табл. 2), что с учетом отрицательной величины постоянной Вейса Θ_p указывает на наличие в образце ферримагнитного упорядочения.

При охлаждении до температуры 12 К в поликристаллическом образце $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, вероят-

но, возникает магнитное упорядочение – возвратное спинстекольное состояние.

Согласно [31], различия между величинами и температурами вариации коэрцитивной силы могут проявляться в степени их необратимости, выраженной в виде разницы между зависимостями $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$.

На рис. 3б приведена зависимость разности намагниченностей (в интервале от комнатной до гелиевой температур в слабом магнитном поле

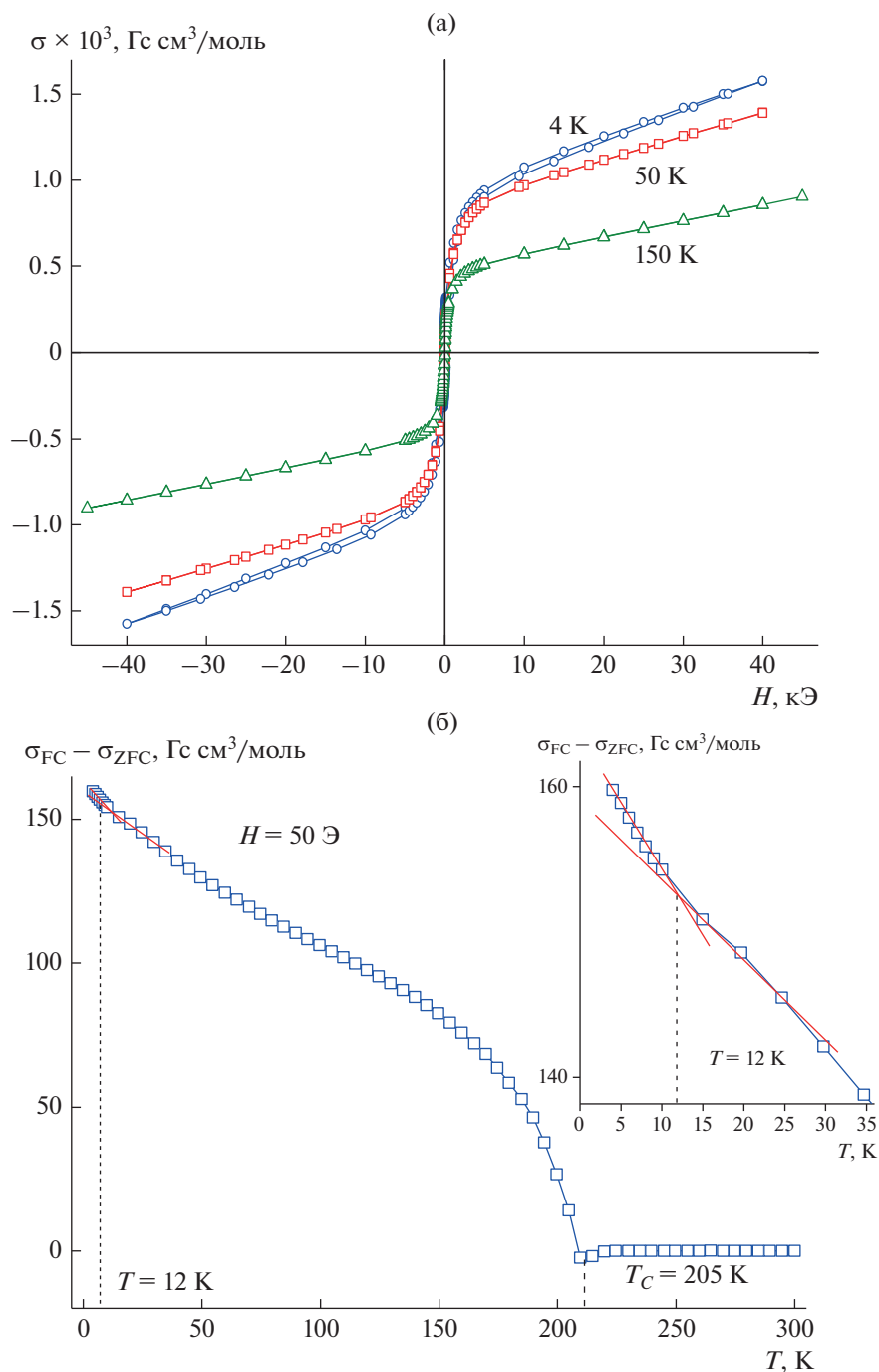


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности (а) и температурная зависимость разности намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ (б) соединения $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$.

50 Э). На кривой наблюдается не только переход с $T_C = 205$ К, но и перегиб при $T \sim 12$ К, который совпадает с температурой T_f , вероятно, отвечающей за образование кластерного спинового стекла (вставка на рис. 3б).

На рис. 4 приведены температурные зависимости действительной (рис. 4а) и мнимой (рис. 4б) частей динамической магнитной восприимчиво-

Таблица 2. Характеристики петель гистерезиса $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ при различных температурах

T , К	4	50	150
H_c , Э	247	76	37
σ_r , Гс см ³ /моль	215	89	44
$\sigma_{40 \text{ кЭ}}$, Гс см ³ /моль	1578	1391	857

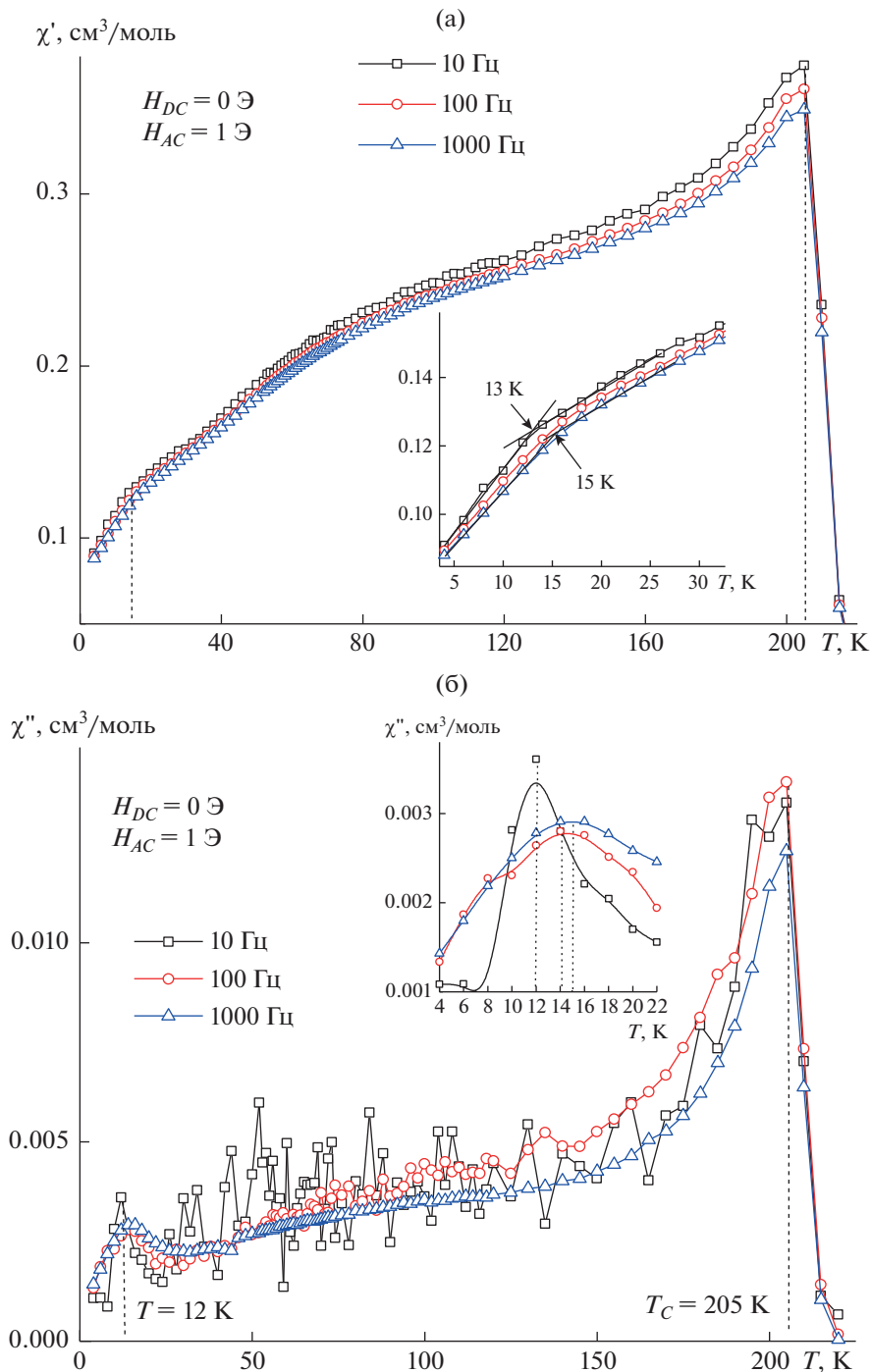


Рис. 4. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей динамической магнитной восприимчивости $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ при частотах 10, 100, 1000 Гц переменного магнитного поля при амплитуде модуляции $H_{AC} = 1$ Э; на вставках приведен температурный интервал вблизи $T = 12$ К.

сти $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$ при частотах 10, 100, 1000 Гц переменного магнитного поля при амплитуде модуляции $H_{AC} = 1$ Э. Видно, что соединение характеризуется температурой перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние $T_C = 205$ К.

На частотных зависимостях магнитных потерь $\chi''(T)$ при температурах 12–15 К наблюдается

касп, характеризующий возвратный характер перехода, вероятно, связанного с возникновением локального спинстекольного состояния. На вставке к рис. 4б показаны положения максимумов $\chi''(T)$ в увеличенном виде. Температуры максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ коррелируют с положением перегибов на кривых $\chi'(T)$.

В последнее время для подтверждения образования спинового стекла используется динамический метод измерения магнитной восприимчивости. Выраженная частотная зависимость линейной магнитной восприимчивости является характерным признаком спиновых стекол, образованных магнитными кластерами. Как видно из вставки на рис. 4б, с ростом частоты измерительного поля максимумы пиков на кривых $\chi''(T)$ смещаются в сторону больших температур, которые соответствуют более крупным магнитным кластерам.

Этот же переход на кривых $\chi'(T)$ сглажен. Его можно наблюдать как небольшой излом (рис. 4а). Положение излома на кривых $\chi'(T)$ также сдвигается от 13 до 15 К при увеличении частот переменного поля (вставка на рис. 4а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций из элементов синтезировано соединение $\text{CoCr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}\text{S}_4$, структура которого подтверждена сравнением экспериментальных и расчетных данных. Соединение кристаллизуется в пр. гр. $R\bar{3}m1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3.639 \text{ \AA}$ и $c = 12.016 \text{ \AA}$.

Соединение является ферромагнетиком с $T_C = 205 \text{ K}$ и при дальнейшем охлаждении до температуры $\sim 12 \text{ K}$ претерпевает переход в спинстеклоподобное состояние. Расхождение кривых $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ ниже температуры ферромагнитного упорядочения также свидетельствует в пользу существования спинстеклоподобного состояния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (тема № АААА-А20-120101490005-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutsev L.V., Dubovoy V.A., Stognij A.I., Novitskii N.N., Mozharov A.M., Mukhin I.S., Ketsko V.A. Spin-Wave Filters Based on Thin $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Films on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and Si Substrates for Microwave Applications // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 183903. <https://doi.org/10.1063/5.0007338>
2. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Шарко С.А., Серокурова А.И., Смирнова М.Н., Кецо В.А. Синтез и свойства пленок $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках LiNbO_3 // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 893–900. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080151>
3. Serokurova A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Smirnova M.N., Gieniusz R., Maziewski A., Stognij A.I. Spin-Wave YIG/TiO₂/PZT Structures Obtained by Ion-Beam Sputtering // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 514. P. 167099-9. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167099>
4. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. Manganese-doped CdGeAs_2 , ZnGeAs_2 and ZnSiAs_2 Chalcopyrites: A New Materials for Spintronics // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 2923. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
5. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник-ферромагнетик // *ЖНХ.* 2015. Т. 60. № 3. С. 343–348. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149>
6. Пашкова О.Н., Саньгин В.П., Филатов А.В., Ефимов Н.Н., Изотов А.Д. Магнитомягкий полупроводник $\text{InSb}(\text{Mn}, \text{Zn})$ с температурой Кюри 320 К // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 7. С. 1073–1075.
7. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов на основе FeCr_2S_4 в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--CdCr}_2\text{S}_4$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 236–248. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030035>
8. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W. Structural Studies in Systems $\text{CoS--Cr}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{S}_3$ and $\text{MGa}_2\text{S}_4\text{--MCr}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) // *J. Solid State Chem.* 1988. V. 72. P. 324–329. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90036-9)
9. Krok-Kowalski J., Maciazek E., Pacyna A.W., Mydlarz T., Wfadarz G. Thermally Induced High-Spin-Low-Spin Transition in $\text{Co}[\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}]_4$ // *Solid State Phenomena.* 2011. V. 170. P. 9–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.170.9>
10. Королева Л.И. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 2003. 312 с.
11. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 4. С. 482–490. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16040036>
12. Delgado G.E., Sagredo V. Structural Analysis of the Chalcogenide Spinel System $\text{CoIn}_{(2-2x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ // *Chalcogenide Lett.* 2009. V. 6. № 12. P. 641–645. <https://doi.org/10.1.1.1079.7953>
13. 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>
14. Gibart P., Dormann I.L., Pellerin Y. Magnetic Properties of FeCr_2S_4 and CoCr_2S_4 // *Phys. Status Solidi B.* 1969. V. 36. № 2. P. 187–194. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690360120>
15. Sagredo V., Moron M.C., Delgado G.E. Magnetic Properties of CoCr_2S_4 // *Physica B.* 2006. V. 384. P. 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.156>
16. Ahrenkiel R.K., Coburn T., Carnall E., Jr. Magneto-optical Properties of Ferrimagnetic CoCr_2S_4 in the Near Infrared // *IEEE Trans. Magn.* 1974. V. MAG-10. № 1. P. 2–7. <https://doi.org/10.1109/tmag.1974.1058280>
17. 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)
18. Ahrenkiel R.K., Coburn T. Hot-Pressed CoCr_2S_4 : a Magneto-Optical Memory Material // *Appl. Phys.*

- Lett. 1973. V. 72. P. 340.
<https://doi.org/10.1063/1.1654663>
19. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитная диаграмма твердых растворов в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 831–844.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16080017>
 20. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{-Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 4. С. 487–494.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040141>
 21. Белов К.П., Королева Л.И., Цветкова Н.А. Спин-стеклообразное состояние в полупроводниковых шпинелях $x\text{CuCr}_2\text{S}_4 - (1-x)\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2477–2479.
 22. Agostinelli E., Gasandaldi L., Viticoli S. Crystallographic and Magnetic Investigations on Cobalt Gallium Sulfides: $\alpha\text{-CoGa}_2\text{S}_4$ and $\gamma\text{-CoGa}_2\text{S}_4$ // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 12. P. 1345–1349.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90071-X)
 23. Gastaldi L., Simeone M.G., Viticoli S. Cation Ordering and Crystal Structures in AGa_2X_4 Compounds (CoGa_2S_4 , CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 , HgGa_2Se_4 , HgGa_2Te_4) // Solid State Commun. 1985. V. 55. № 7. P. 605–607.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90821-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90821-X)
 24. Gron T., Krok-Kowalski J., Pacyna A.W., Mydlarz T. Spin-glass-like Behavior and Magnetic Order in $\text{Mn}[\text{Cr}_{0.5}\text{Ga}_{1.5}]\text{S}_4$ Spinel // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 5. P. 900.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.04.016>
 25. Haeuseler H., Kwarteng-Acheampong W., Acheampong W. Material with Layered Structures. II. A New Quaternary Compound with ZnIn_2S_4 (IIIa) Type Structure in the System $\text{MnGa}_2\text{S}_4\text{-MnCr}_2\text{S}_4$ // Mater. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 939–943.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90176-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90176-1)
 26. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H. Spin Glass and Percolation in $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 172. P. 317–321.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00143-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00143-1)
 27. Tsurkan V., Baran M., Szewczyk A., Szymczak R., Szymczak H. Magnetic Phase Transition in $\text{MnCr}_{2-x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ Crystals // J. Phys. Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 7907–7920.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/40/315>
 28. Delgado G.E., Sagredo V., Bolzoni F. Structural Characterization and Magnetic Properties of the Spinel Compound $\text{CoIn}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{S}_4$ // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 2. P. 141–144.
<https://doi.org/10.1002/crat.200711037>
 29. Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661–668.
 30. Han Y., Li W.Y., Cao L.X., Wang X.Y. et al. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. P. 017003.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.017003>
 31. Joy P.A., Anil Kumar P.S., Date S.K. The Relationship between Field-Cooled and Zero-Field-Cooled Susceptibilities of Some Ordered Magnetic Systems // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 11049–11054.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/024>