

Е.В. Бушева, Г.Г. Шабунина, П.Н. Васильев, А.Д. Денищенко
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: busheva@igic.ras.ru

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Задачей нашего исследования было изучение магнитных свойств твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4 - \text{FeCr}_2\text{S}_4$. Оба граничных соединения являются ферримагнетиками с температурами Кюри $T_C = 223$ К (CoCr_2S_4) [1-2] и 177-185 К (FeCr_2S_4) [2-4] и имеют структуру нормальной шпинели.

CoCr_2S_4 характеризуется гигантскими эффектами Керра и Фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [2], обусловленными внутрицентровыми переходами в ионе Co^{2+} в поле лигандов тетраэдрической симметрии. Это говорит о перспективности CoCr_2S_4 для использования в качестве ИК-модулятора или среды для магнитооптической записи информации.

Соединение FeCr_2S_4 также отличают такие уникальные свойства, как колоссальное магнитосопротивление, мультиферроичность, сильные эффекты спин-фононной связи [2-4].

Методом твердофазных реакций нами были синтезированы однофазные образцы $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ следующих составов: $x = 0; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1$. Все они кристаллизовались в структуре шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$. Изменение параметров решетки $a(x)$ в зависимости от состава подчинялось закону Vegarda. Магнитные свойства измеряли с помощью прибора Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5 – 300 К и постоянном поле напряженностью 100 Э.

Для образцов $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0.1$), $\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0.2$), $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0.3$) и $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0.4$) на температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\sigma(T)$ наблюдаются переходы из парамагнитного состояния в упорядоченное (ферримагнитное) состояние при температурах $T_C = 216$ К, $T_C = 210$ К, 204 К и 200 К, соответственно. То есть температура Кюри $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ уменьшается с увеличением концентрации железа.

В области $0.5 < x < 1.0$ твердые растворы характеризуются уменьшением температур перехода из парамагнитного в ферримагнитное состояние от $T_C = 195$ К ($x=0.5$) до $T_C = 180$ К ($x=1.0$). Одновременно на этих же кривых присутствуют каспы, отвечающие за магнитное состояние, близкое к спин-стекольному. (Рис.1.) T_f увеличивается

ется с уменьшением концентрации кобальта от $T_f=20$ К ($x=0.5$) до 50 К ($x=1.0$).

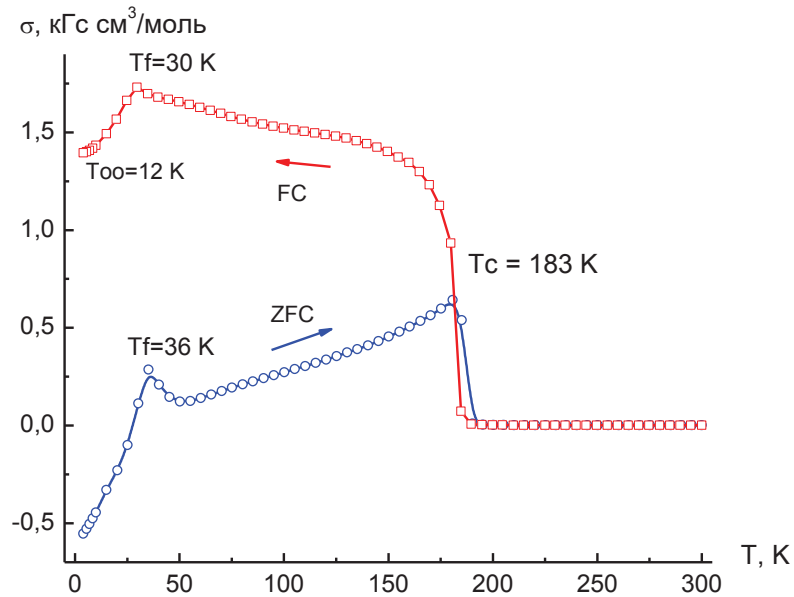


Рисунок 1 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0.7$)

Кроме того, для составов с $x=0.1$, 0.2 и $0.4-1.0$ наблюдаются изломы при температурах около 12 К. Они отвечают, как предполагается, за переход Яна-Теллера, присутствующий в нелегированной FeCr_2S_4 [4] и распространившийся на все исследованные в этой работе составы твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, за исключением CoCr_2S_4 , в котором нет примеси железа, и образца с $x=0.3$. То есть для $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ обнаружен переход при $T_{00}=10-15$ К, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sagredo V. Magnetic Properties of CoCr_2S_4 / Sagredo V., Moron M.C., Delgado G.E.// *Physica B.*- 2006.- V. 384.- P. 82-84.
2. Dey K. Multicaloric Effect in Multiferroic Sulpho Spinel MCr_2S_4 ($M = \text{Fe} \ \& \ \text{Co}$)/ K. Dey, A. Indra, A. Karmakar, S. Giri // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*- 2020.- V. 498.- P. 166090.
3. Bertinshaw J. FeCr_2S_4 in Magnetic Fields: Possible Evidence for a Multiferroic Ground State/ Bertinshaw J., Ulrich C., Gunther A., Schrettle F., Wohlaue M., Krohns S. et al.// *Scientific Reports.*- 2014.- V.4.- P. 6079
4. Tsurkan V. Structural Anomalies and the Orbital Ground State in FeCr_2S_4 / Tsurkan V., Zaharko O., Schrettle F., Kant Ch., Deisenhofer J., Krug von Nidda H., Felea V. et al.// *Phys. Rev. B.*- 2010.- V.81.- P.184426.