

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗОВАННЫХ НА РАЗРЕЗЕ $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{-Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Интерес к исследованию хромхалькогенидных шпинелей на основе CoCr_2S_4 связан с комплексом их уникальных физических свойств, таких как колоссальное магнитное сопротивление, высокие магнитоэлектрические и магнитоемкостные параметры и др [1].

Для магнитного полупроводника CoCr_2S_4 ($T_C = 223$ К) в ближнем ИК-диапазоне характерны гигантские эффекты Керра и Фарадеевского вращения, обусловленные внутрицентровыми переходами в ионе Co^{2+} , находящимся в поле лигандов тетраэдрической симметрии. Ионы галлия, которые широко применяются в полупроводниковой электронике, также имеют склонность к размещению в тетраэдрических позициях. В данной работе в качестве агента – источника ионов Ga^{3+} для CoCr_2S_4 использовалась катион-дефицитная галлиевая шпинель $\text{Ga}_{2/3}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 31$ К), которая с тиохромитом кобальта образует полный ряд твердых растворов: $(\text{Ga}_{2/3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ – это полупроводник, который имеет упорядоченные структурные вакансии, вследствие чего его симметрия $\bar{F}43m$. С магнитной точки зрения $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$ – является парамагнетиком с переходом в спинстекольное состояние при температуре «замерзания» $T_f = 10$ К [2]. Ферримагнитный тиохромит CoCr_2S_4 имеет структуру нормальной шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$ с ионом Co^{2+} в тетраэдрическом узле. Его семь d -электронов в $e_g^4t_{2g}^3$ -состоянии обеспечивают чисто спиновое значение магнитного момента, равное $3\mu_B$. Так как магнитный момент иона Cr^{3+} с d^3 - электронной конфигурацией тоже равен $3\mu_B$, то чисто спиновое значение магнитного момента молекулы CoCr_2S_4 при ферримагнитном упорядочении A - и B - подрешеток также будет составлять $3\mu_B$. Эксперимент для магнитного момента CoCr_2S_4 дает несколько сниженное значение $\sim 2.55\text{-}2.65 \mu_B/\text{хим.ф.}$ [3].

Методом твердофазных реакций нами были синтезированы образцы $(\text{Ga}_{2/3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ следующих составов: $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1$. Все они были однофазными. 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 и 45 кЭ.

Измерением магнитных свойств твердых растворов определены основные магнитостатические параметры синтезированных образцов: температуры Кюри (T_C), Нееля (T_N) и замораживания спинов T_F , парамагнитную температуру Θ_P , намагниченность насыщения, спиновые μ_S и эффективные μ_{eff} магнитные моменты, константы Кюри и Кюри-Вейсса.

Таблица 1 – Магнитные свойства твердых растворов $(Ga_{2/3})_{1-x}Co_xCr_2S_4$

Состав, x	T_C , К	T_N , К	T_F , К	Θ_P , К	μ_S , μ_B	μ_{eff} , μ_B
0			10*	-95*		
0.1			20	-86	0.0132	5.03
0.2			25	-98	0.0096	5.07
0.3	75	30		-50	0.043	4.86
0.5	201	30		109	0.432	3.88
0.6	211	35		126	1.186	3.74
0.7	214	50			1.559	3.49
0.8	216	50			2.260	3.25
0.9	217	60			2.870	3.40
1	222	22		-260*	2.641	3.11

Примечание: *- литературные данные [2-3].

На рис. 1 показана фазовая магнитная диаграмма твердых растворов системы $CoCr_2S_4 - Ga_{0.67}Cr_2S_4$, построенная на основании экспериментальных данных. Такая диаграмма, адекватно отражая характер фазовых превращений в системе, очерчивает температурные и концентрационные пределы, в рамках которых они происходят; позволяет корректно анализировать полученные результаты и формулировать новые задачи.

На диаграмме имеются четыре области: парамагнитная, ферри-магнитная, антиферромагнитная и спин-стекольная. Наибольшую площадь занимают ферри-магнитные составы на основе $CoCr_2S_4$ ($0.25 \leq x < 1.0$), где со снижением температуры наблюдаются ферри-магнитный и спин-стекольный переходы.

В указанной области концентраций, где существует данный бесконечный ферри-магнитный кластер, имеются бесконечные спин-стекольные кластеры, называемые иногда возвратными или локальными спиновыми стеклами.

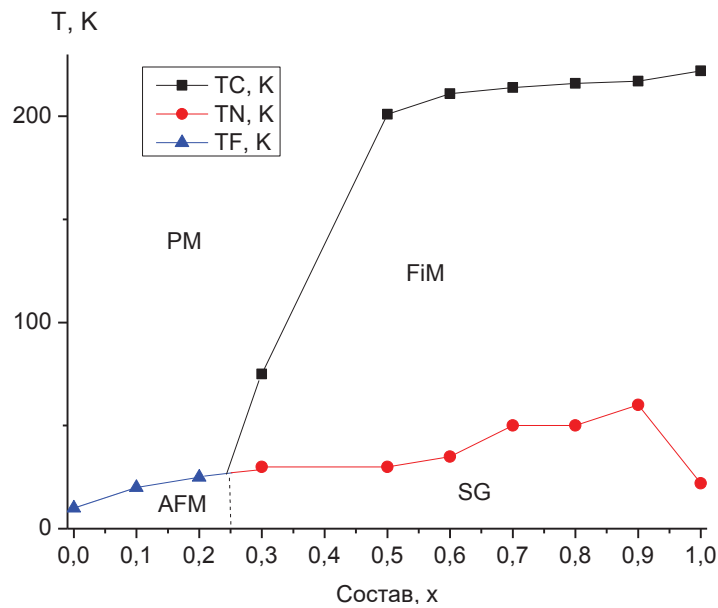


Рисунок 1 – Фазовая магнитная диаграмма для $(\text{Ga}_{2/3})_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

Важно отметить, что в области $0.5 \leq x < 1.0$ температура ферри-магнитного упорядочения остается практически постоянной, что открывает возможности практического применения. Меньшая по размерам площадь ($0 < x \leq 0.25$) принадлежит антиферромагнитным составам на основе $\text{Ga}_{0.67}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dey K. Multicaloric Effect in Multiferroic Sulpho Spinel MCr_2S_4 ($\text{M} = \text{Fe} \ \& \ \text{Co}$)/ K. Dey, A. Indra, A. Karmakar, S. Giri //Journal of Magnetism and Magnetic Materials.- 2020.- V. 498.- P. 166090.
2. Nakatani I. Crystallographic and Magnetic Studies of Cation-Deficient Spinel $\text{M}_{2/3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{S}_4$ ($\text{M} = \text{Al}; \text{Ga}; \text{In}$)/ Nakatani I.// J. Sol. Stat. Chem.- 1980.- V. 35.- P. 50-58.
3. Gibart P. Magnetic Properties of FeCr_2S_4 and CoCr_2S_4 / Gibart P., Dormann I.L., Pellerin Y. //Phys. Stat. Sol.- 1969.- V. 36.- № 2.- P. 187-194.