

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.56.72;682.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ FeCr_2S_4 ,
ЛЕГИРОВАННОЙ МЕДЬЮ-ИНДИЕМ

© 2019 г. Т. Г. Аминов¹, *, Е. В. Бушева¹, Г. Г. Шабунина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Изучены магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6-1$) между ферромагнетиком FeCr_2S_4 ($T_C = 170$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 28$ К) в интервале температур 4–300 К в постоянном магнитном поле $H = 7960$ А/м (100 Э) и 3.58×10^6 А/м (45 кЭ). Определены температуры магнитных переходов. Показано, что расхождение между ZFC- и FC-кривыми ниже температуры магнитного упорядочения наблюдается для всех составов. Установлено, что образец $\text{Fe}_{0.7}\text{Cu}_{0.15}\text{In}_{0.15}\text{Cr}_2\text{S}_4$ обладает наибольшей коэрцитивной силой. Объяснение полученных результатов базируется на учете коэрцитивности системы и пиннинга доменных стенок исследуемых образцов немагнитными ионами меди и индия.

Ключевые слова: магнитный полупроводник, спиновое стекло, халькошпинель

DOI: 10.1134/S0044457X19120031

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследования [1], в котором изучены условия синтеза и магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, образованного между ферромагнетиком FeCr_2S_4 ($T_C = 170$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 28$ К) в интервале x от 0 до 0.3. Область составов $x = 0.6-1$, которая является предметом данного исследования, примыкает к титохромиту FeCr_2S_4 . Повышенный интерес к этому соединению обусловлен его уникальными характеристиками с точки зрения практического применения, а именно: колоссальным магнитным сопротивлением, высокими магнитоэлектрическими параметрами и др. [2–5].

В шпинели FeCr_2S_4 с электронной конфигурацией ионов хрома $3d^3$ и суммарным спином $S = 3/2$ преобладает ферромагнитный B - B -обмен через угол связи CrSCr , равный 90° . Низколежащий t_{2g} -триплет в октаэдрической симметрии заполнен наполовину, орбитальный момент погашен. Ионы Fe^{2+} с электронной конфигурацией $3d^6$ и суммарным спином $S = 2$ размещены в тетраэдрически координированных А-позициях. Основное пятикратное вырождение Fe разбивается кристаллическим полем на нижний орбитальный дублет и возбужденный триплет. В магнитно-упорядоченном состоянии обменное поле

дополнительно расщепляет спиновое вырождение электронного дублета на $2S + 1 = 5$ уровней, которые затем могут быть расщеплены спин-орбитальной связью или дополнительной низкосимметричной компонентой кристаллического поля, возникающей из кооперативного ян-теллеровского (ЯТ) искажения [6].

Магнитный порядок в FeCr_2S_4 , обусловленный сильным ферромагнитным обменом $\text{Cr}-\text{Cr}$, характеризуется температурой Кюри $T_C \approx 180$ К. Ферромагнитный фазовый переход происходит благодаря антиферромагнитному взаимодействию Fe-подрешетки с магнитными моментами Cr [7].

Из порошковой нейтронограммы FeCr_2S_4 при 4.2 К следует [8], что соединение остается кубическим вплоть до самых низких температур и расположение спинов в нем соответствует простому коллинеарному ферромагнитному типу. Магнитные интенсивности хорошо описываются в предположении, что магнитные моменты равны: $\mu_{\text{Cr}} = 2.9\mu_B$ и $\mu_{\text{Fe}} = 4.2\mu_B$. Первый момент близок к чисто спиновому значению для иона Cr^{3+} ($3\mu_B$), а второй – чуть больше теоретического значения для Fe^{2+} ($4\mu_B$) вследствие умеренной спин-орбитальной связи.

В ряде мессбауэровских исследований по FeCr_2S_4 сообщалось о ненулевом квадрупольном сдвиге

его сверхтонкой структуры, указывающем на заметное отклонение от кубической симметрии в тетраэдрических А-узлах хромита [9–12]. Для объяснения этого результата оказалась полезной идея магнитно-индуцированного градиента электрического поля. Было предположено, что заметный градиент электрического поля возникает из-за ЯТ-стабилизации 5E_g основного состояния иона Fe^{2+} в тетраэдрической симметрии, которая по величине близка к орбитальному переходу $T_{00} = 10$ К [12]. Предположение подтверждено ЯГР-спектроскопией [13, 14] и низкотемпературными измерениями [14] теплоемкости на чистом и легированном образцах FeCr_2S_4 , показавшими сильную зависимость возникновения статического ЯТ-перехода от стехиометрии образца. Зависимость начала орбитального упорядочения от условий синтеза также была уточнена экспериментами на моно- и поликристаллических образцах [7].

В настоящее время аномалия при 10 К в FeCr_2S_4 рассматривается как кооперативный ЯТ-переход, вызванный антиферродисторсионной связью между ЯТ-ионами [15–17]. В [6] показано, что фононовые Е-моды хрома наиболее сильно связаны с кооперативным ЯТ-эффектом. Это подтверждается данными диэлектрической спектроскопии, когда орбитальные степени свободы в монокристаллическом FeCr_2S_4 замораживаются в стекло [18] из стехиометрического соединения или фрустрированного основного состояния с локальным орбитальным порядком.

Путем измерения статической и динамической магнитной восприимчивости [4, 5], исследований методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [19], ультразвукового зондирования [20] и просвечивающей электронной микроскопии [21] получено экспериментальное доказательство существования в FeCr_2S_4 еще одного фазового перехода при температуре, близкой к 60 К. Для объяснения наблюдаемых необычных свойств FeCr_2S_4 предложены модели понижения симметрии соединения от кубической до триклинной, возвратного спин-стекольного поведения или переориентации магнитных доменов.

Методика исследования, основанная на изучении прецессии и релаксации мюонов, предоставила экспериментальное доказательство [22] того, что при температурах ~ 60 К ферромагнитная структура FeCr_2S_4 переходит в несоизмеримую несинусоидальную спиновую структуру, которая затем остается стабильной до самых низких температур, включающих орбитально-упорядоченное состояние.

Цель настоящей работы – уточнение основного состояния FeCr_2S_4 , установление корреляций между его структурными, магнитными и орби-

тальными степенями свободы. Она может оказаться полезной при изучении вопроса о природе градиента электрического поля, так как замещение ионов Fe^{2+} в FeCr_2S_4 не ЯТ-ионами должно приводить к ослаблению и исчезновению кооперативного эффекта Яна–Теллера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью автоматизированного комплекса PPMS-9 Quantum Design изучены магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6–1$) между ферромагнетиком FeCr_2S_4 ($T_C = 170$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 28$ К) в интервале температур $T = 4–300$ К. Измерения проводили в постоянном слабом 7960 А/м (100 Э) и сильном 3.58×10^6 А/м (45 кЭ) магнитном поле. В случае ZFC охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали слабое поле и медленно поднимали температуру образца, регистрируя значения его намагниченности. В случае FC методика измерений отличалась тем, что все операции – охлаждение и нагрев образца – проводили в слабом постоянном поле. Намагниченность измеряли также в сильном поле при значении напряженности $H = 3.58 \times 10^6$ А/м (45 кЭ). Температуру магнитных переходов находили по максимуму или каспу на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле [23].

Для получения твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ использовали элементы: In-000 (99.999%), S (99.999%), Fe (99.98%), порошкообразные Cu (99.99%) и Cr (99.8%). Синтез проводили методом твердофазных реакций по методике, аналогичной [24], при температурах 600–900°C. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) при $2\theta = 10^\circ–100^\circ$ 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) в области составов, прилегающих к ферромагнетиком FeCr_2S_4 , по данным РФА, были однофазными. Изменение параметра элементарной ячейки от состава, начиная от $a = 9.998$ Å ($x = 1$) до $a = 10.024$ Å ($x = 0.6$), подчинялось закону Vegarda.

На рис. 1 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ поликри-

сталлического FeCr_2S_4 для интервала температур 4–300 К в слабом (7960 А/м) магнитном поле, а на врезке – область ферромагнитного перехода в увеличенном виде. Ступенчатая аномалия на кривой $\sigma(T)$ показывает начало ферромагнитного порядка при температуре $T_C = 185$ К. Расхождение кривых $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ начинается уже при температуре Кюри из-за пиннинга магнитных доменных стенок на границах зерен. При температуре $T = 50$ К на кривых $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ благодаря доменной переориентации [4] возникает касп (аномалия). Далее при снижении температуры обе кривые $\sigma(T)$ имеют синхронный спад намагниченности, что свидетельствует об общей физической основе явления, и обнаруживают четкое ступенчатое уменьшение (увеличение) намагниченностей $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ при температуре $T_{00} \approx 10$ К, которая считается температурой орбитального упорядочения. Магнитная аномалия при T_{00} совпадает в FeCr_2S_4 с низкотемпературными переходами, установленными ранее в экспериментах по удельной теплоемкости и эффекту Мессбауэра [14, 15, 25]. Указанные переходы связаны с дальним орбитальным порядком T_{00} через ЯТ-переход.

В литературных данных по удельной теплоемкости поли- и монокристаллов FeCr_2S_4 , исследованных при температурах $0.1 < T < 30$ К в магнитных полях до 100 кЭ [26], имеется различие. Так, удельная теплоемкость поликристаллов показывает аномалию λ -типа около 10 К, тогда как в монокристаллах λ -аномалия отсутствует. Ее заменяет широкий максимум в районе $T = 5$ К. Магнитное поле не оказывает значительного влияния на λ -аномалию [27]. Эти результаты предполагают формирование в FeCr_2S_4 выше 10 К орбитального жидкого состояния (ближний орбитальный порядок) в полностью упорядоченной спиновой системе ниже T_C ; орбитальный порядок (связанный с изменением кристаллической структуры) при 10 К для поликристаллов и орбитальное стеклообразное состояние (стекло, образованное орбитальными моментами) ниже 5 К в случае монокристаллов.

Ответственными за различный характер данных по удельной теплоемкости для поли- и монокристаллов FeCr_2S_4 могут быть следующие причины. Во-первых, необходимо учитывать взаимодействие нарушений, вызванных анионными и катионными дефектами, балансом заряда, деформацией решетки и магнитной анизотропией. Небольшое количество ионов хлора в монокристалле FeCr_2S_4 может оказаться достаточным для подавления орбитального кристаллического порядка, как в манганите лантана, где малых изменений содержания кислорода достаточно для того, чтобы изменить баланс заряда и разрушить кооперативный эффект Яна–Теллера.

Общая точка зрения на затронутую проблему, касающаяся, по нашему мнению, лабильных систем типа тioxромита железа, изложена в ряде теоретических работ по фазовым диаграммам магнитно-разбавленных систем с конкурирующими ферро- (J_1) и антиферромагнитными (J_2) взаимодействиями [27–29]. Особенности таких систем можно рассмотреть исходя из фактора R , равного отношению констант конкурирующих обменных взаимодействий ($R = J_2/J_1$). Для неразбавленных магнетиков при малых значениях R должна быть устойчивой ферромагнитная фаза. С возрастанием R фрустрация антиферромагнитных связей в ферромагнитной матрице увеличивается. После превышения критического значения R_C тип упорядочения должен измениться с ферромагнитного на антиферромагнитный. Этот процесс происходит таким образом, что по мере приближения R к R_C система с дальним магнитным порядком становится все более неустойчивой, возрастает ее восприимчивость к любой пертурбации в магнитных взаимодействиях, например к введению диамагнитного иона, что может форсировать переход в спин-стекольное состояние.

Рис. 1 подтверждает изложенную выше точку зрения о решающей роли присутствующих в образце примесей в случае лабильного соединения, так как зависимость $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ для FeCr_2S_4 , представленная на рисунке, заметно отличается от аналогичной, известной в литературе [26]. Наличие большого числа различных факторов, влияющих на свойства синтезированных образцов твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6–1$), побудило нас выбрать для их исследования хорошо известную стандартную методику – коэрцитивную силу. Согласно [30], различия между величиной и температурой вариации коэрцитивных сил синтезированных образцов могут быть отражены степенью их необратимости, представленной в виде разницы между зависимостями $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$.

Из рис. 1–5 видно, что все полученные образцы поликристаллического FeCr_2S_4 и его твердого раствора показывают расхождение между температурными зависимостями намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ в интервале температур 4–300 К. На вставках к рис. 1–5 видно начало этого расхождения, которое совпадает с начальным температурным ходом коэрцитивной силы образца.

Кроме того, в случае составов от $x = 0.8$ до 1 твердого раствора $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ для $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ при $T \approx 50$ К наблюдается касп, постепенно исчезающий с разбавлением тioxромита железа. В окрестности той же температуры $T \approx 50$ К в FeCr_2S_4 начинается резкое возрастание коэрцитивной силы как меры магнитной анизотропии, ответственной как за слабополевые ано-

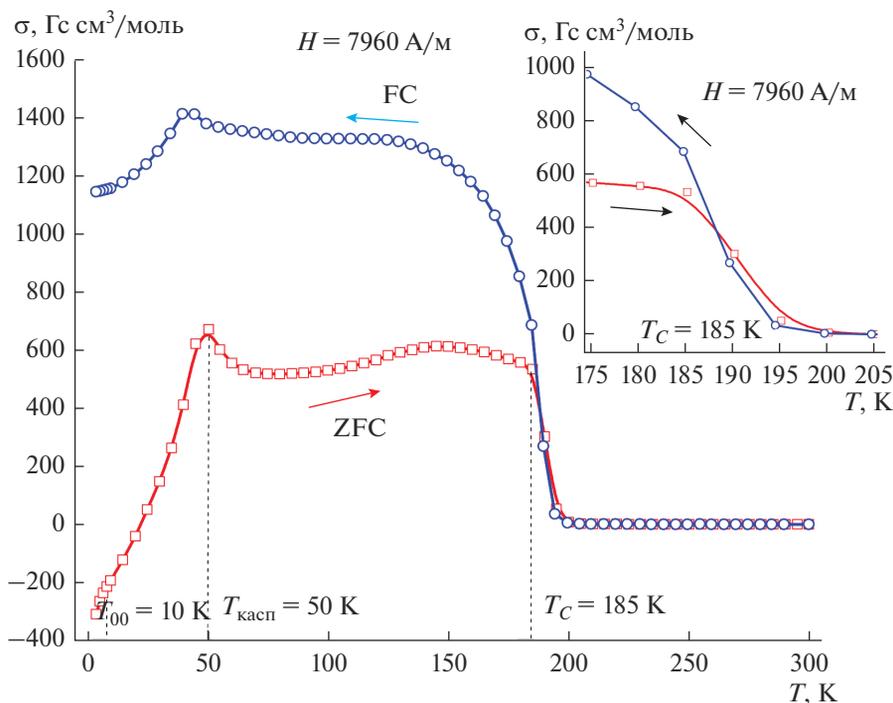


Рис. 1. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ поликристаллической шпинели FeCr_2S_4 в слабом постоянном поле $H = 7960 \text{ A/м}$ (100 Э). На вставках: увеличенный участок ферромагнитного перехода.

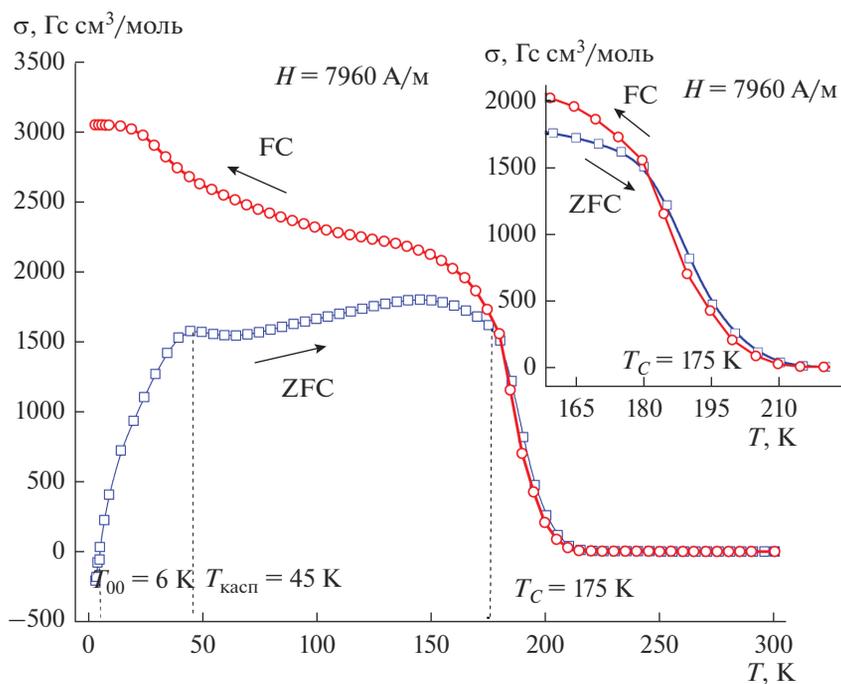


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ твердого раствора $\text{Cu}_{0.05}\text{In}_{0.05}\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.9$) в слабом постоянном поле $H = 7960 \text{ A/м}$ (100 Э). На вставке: увеличенный участок перехода.

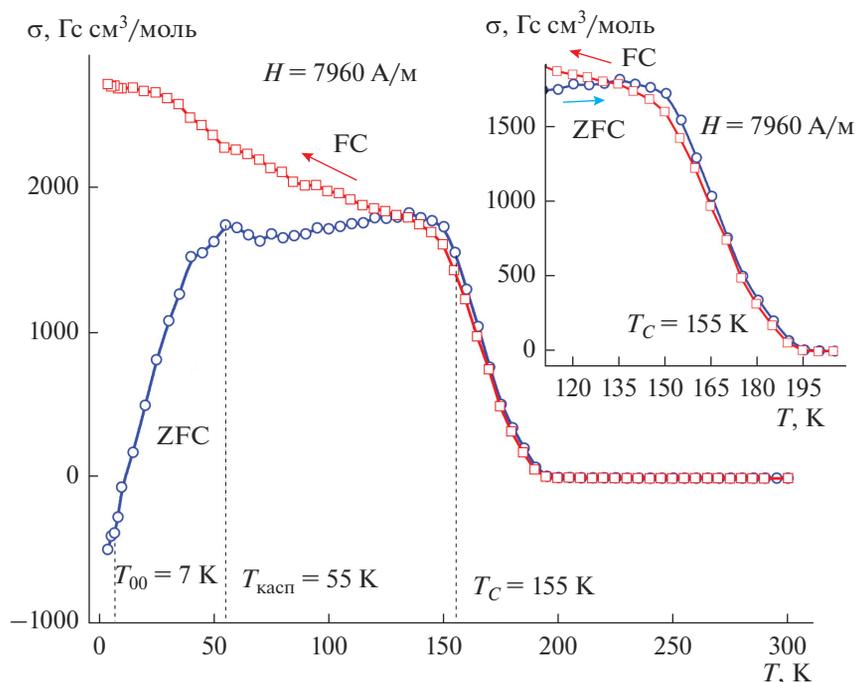


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ твердого раствора $\text{Cu}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.8$) в поле $H = 7960$ А/м (100 Э). На вставке: увеличенный участок перехода.

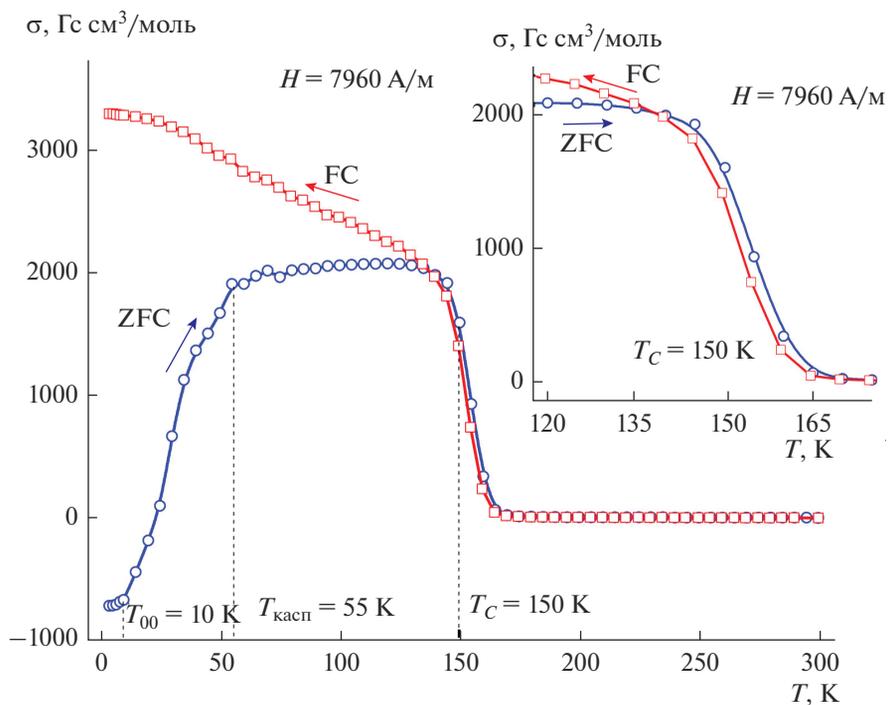


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ твердого раствора $\text{Cu}_{0.15}\text{In}_{0.15}\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.7$) в поле $H = 7960$ А/м (100 Э). На вставке: увеличенный участок перехода.

малии на зависимостях $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ в виде каспа, так и за расхождение между ZFC- и FC-кривыми ниже температуры магнитного упорядочения [31].

Разница намагниченностей FC и ZFC отражает температурную зависимость коэрцитивной силы, особенно в области критических температур ($T_{\text{касп}}$ и T_{00}). $T_{\text{касп}}$ — это температура начала ближ-

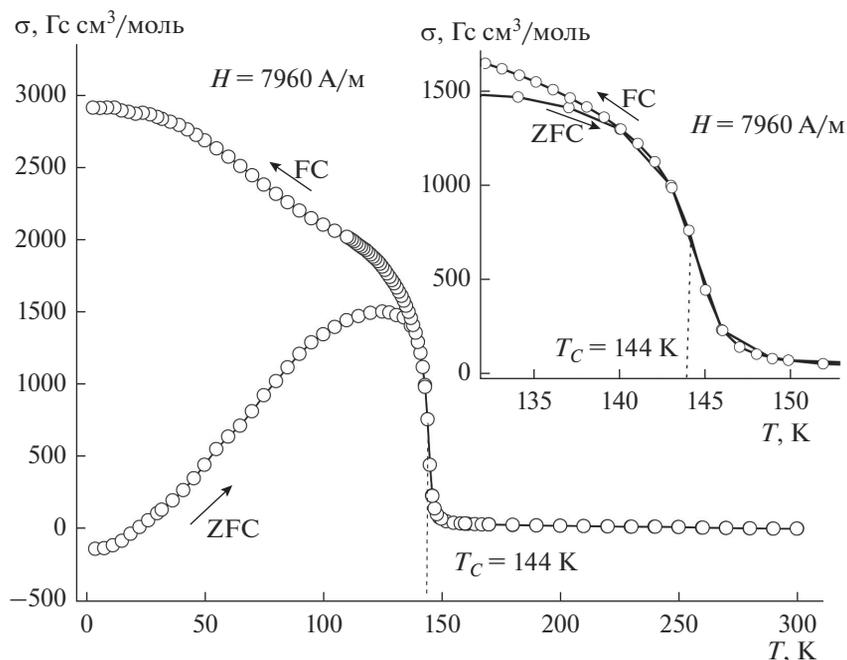


Рис. 5. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ твердого раствора $\text{Cu}_{0.2}\text{In}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6$) в поле $H = 7960$ А/м (100 Э). На вставке: увеличенный участок перехода.

него порядка для новой магнитной фазы, возникающей при температуре орбитального упорядочения при $T = 10$ К. На рис. 1–5 отчетливо видны температуры магнитных переходов, существующих в системе, а именно: T_c – температура перехода в упорядоченное спиновое ферромагнитное состояние, $T_{\text{касп}}$ – температура, соответствующая началу магнитного перехода из коллинеарной магнитной фазы в неколлинеарную несоизмеримую магнитную фазу спирального типа с элементами ближнего магнитного порядка, T_{00} – температура орбитального перехода, соответствующая возникновению новой магнитной фазы, точная магнитная структура которой пока не установлена. Однако известно, что ниже 10 К в этой магнитной фазе температурный ход коэрцитивной силы меняет свое направление на противоположное, как и кривые намагничивания FC и ZFC.

Совпадения температур появления каспа и резкого роста коэрцитивной силы, по-видимому, не случайны.

Причина совпадения температур, скорее всего, заключается в том, что, во-первых, магнетокристаллическая анизотропия в FeCr_2S_4 ориентирует спины в направлении легкой оси намагничивания, но эти оси в поликристаллическом образце располагаются хаотично. Поэтому при охлаждении без поля спины ниже температуры упорядочения блокируются в случайных направлениях. Далее, когда при низкой температуре порядка 10 К при измерении включается небольшое внешнее маг-

нитное поле 7980 А/м (100 Э), величина результирующей намагниченности будет определяться анизотропией (коэрцитивностью) образца. Точнее, если он сильно анизотропный, то небольшого приложенного поля недостаточно, чтобы повернуть спины в направлении поля. Намагниченность образца будет очень мала из-за его высокой коэрцитивности при низкой температуре, так как движение магнитных доменов затруднено в высококоэрцитивной среде. С ростом температуры, когда домены будут легче двигаться вследствие спада коэрцитивности образца, измеряемая намагниченность начнет быстро расти, обнаруживая касп в районе $T \approx 55$ К. В случае образцов с $x = 0.6$ (рис. 5) и 0.7 (рис. 4) из-за медленного монотонного температурного хода коэрцитивной силы $H_c(T)$ измеряемая ZFC-кривая намагниченности не будет иметь каспа.

С другой стороны, при проведении FC-процесса образец, как известно, охлаждается в присутствии магнитного поля вплоть до температур намного ниже точки Кюри. В этом случае спины (домены) будут заблокированы в том направлении, которое зависит от ориентирующей силы внешнего поля. Но поскольку охлаждение в присутствии поля начинается с повышенной температуры, когда домены движутся быстрее, намагниченность FC-кривых, заблокированных в точке Кюри, будет выше, чем в случае ZFC-кривых намагничивания. Отсюда возникает расхождение между температурными зависимостями намагни-

ченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в интервале температур 4–300 К, проявляющееся в различной эволюции магнитных доменов. FC-намагниченность остается практически постоянной, если анизотропия образца очень низкая, она возрастает с уменьшением температуры для высокоанизотропного вещества. В случае обеих зависимостей – $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ – поле анизотропии (коэрцитивность) играет решающую роль в температурном ходе намагниченности (движении доменных стенок) при заданной напряженности магнитного поля.

Это внешнее магнитное поле стремится выровнять домены вдоль своего направления. С другой стороны, поле магнитной анизотропии пытается расположить домены вдоль оси легкого намагничивания. Итоговая ориентация спинов в образце определяется конкуренцией приложенного поля и поля анизотропии. С возрастанием внешнего магнитного поля спин-переориентационный эффект, обусловленный магнитной анизотропией, а также расхождение между FC- и ZFC-кривыми намагничивания постепенно уменьшаются. Окончательный результат этих процессов для синтезированных образцов показан на рис. 6, где представлены их температурные зависимости намагниченности в сильном магнитном поле $H = 3.58 \times 10^6$ А/м (45 кЭ), когда в пределе для каждого состава остается единственная кривая намагничивания. Особенно выразительна кривая для образца с $x = 1$ (рис. 6), типичная для однородных ферритмагнитных структур, к которым относится нелегированный тioxромит железа.

Коэрцитивная сила в твердом растворе $Fe_x(Cu_{0.5}In_{0.5})_{1-x}Cr_2S_4$ ($x = 0.6–1$) определяется не только величиной магнитной анизотропии изучаемого состава, но и пиннингом его магнитных доменных стенок, хотя раздельно рассматривать и анализировать эти свойства не всегда удается. Выше упоминалось, что основной причиной большой коэрцитивной силы в случае однородного магнетика $FeCr_2S_4$ является его значительная низкотемпературная магнитная анизотропия. Однако в неоднородных магнетиках – твердых растворах на основе шпинели $FeCr_2S_4$ – причина повышенной коэрцитивности образца может быть иной, а именно: присутствие немагнитных ионов индия и меди, ответственных за возникновение новых пиннинговых центров для доменных стенок. Коэрцитивность такого образца с ростом содержания ионов в А-подрешетке будет расти, и по достижении больших концентраций индия и меди влияние данных немагнитных ионов на коэрцитивность материала по степени своего воздействия может стать сравнимой с эффектом низкотемпературной магнитной анизотропии в $FeCr_2S_4$. Это явление становится особенно заметным в случае повышенных температур, когда при

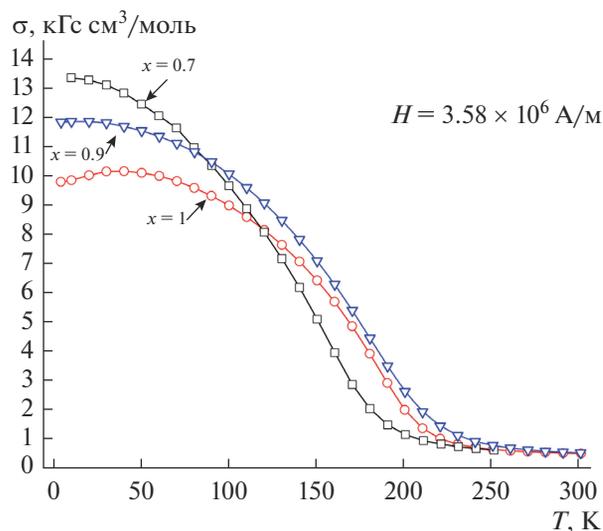


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности твердых растворов $Fe_x(Cu_{0.5}In_{0.5})_{1-x}Cr_2S_4$ в сильном поле $H = 3.58 \times 10^6$ А/м (45 кЭ).

$T > 70$ К анизотропия тioxромита быстро снижается. Именно это обстоятельство является главной причиной весьма медленного снижения коэрцитивности образца с ростом температуры в случае больших присадок.

Сказанное выше хорошо иллюстрируют рис. 2–5. Так, зависимости $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ на рис. 2 и 3, где в образцах с $x = 0.9$ и 0.8 содержание присадок весьма невелико, по своему виду и присутствующим на графиках магнитным аномалиям напоминают нелегированную шпинель $FeCr_2S_4$ [26, 30]. О том, что в этих образцах в соответствующей пропорции содержится определенное количество лигатуры, в первую очередь свидетельствуют их температуры Кюри, равные $T_C = 175$ и 155 К соответственно. А о том, что на линейке составов указанные образцы располагаются недалеко от исходного соединения $FeCr_2S_4$ [26], свидетельствует наличие и положение каспов при $T = 45$ и 55 К на зависимостях $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$. Состав с $x = 0.7$ на рис. 4 отличается от рассмотренных выше составов, тем, что касп в данном случае отсутствует. Скорее всего, он существует, но сглажен за счет присутствия в образце индия-меди в количестве, равном $(1 - x) = 0.3$. Для твердого раствора $Fe_{0.7}(Cu_{0.5}In_{0.5})_{0.3}Cr_2S_4$ температура Кюри $T_C = 150$ К. Наконец, состав с $x = 0.6$ на рис. 5 резко отличается по температурному ходу намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ от всех остальных составов. Коэрцитивная сила в этом случае формируется как за счет магнетокристаллической анизотропии образца, так и благодаря пиннингу доменных магнитных стенок диамагнитными ионами индия и меди. По-видимому, пиннинг не зависит от кон-

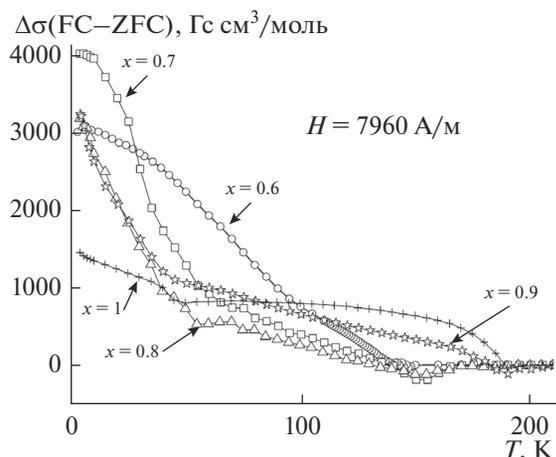


Рис. 7. Температурные зависимости коэрцитивности твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в магнитном поле $H = 7960 \text{ А/м}$ (100 Э).

кретного температурного интервала исследования, охватывая его целиком, но становится особенно заметным на фоне ослабления магнитной анизотропии с повышением температуры образца. Наблюдаемый монотонный медленный спад общей коэрцитивности системы служит характерной иллюстрацией этого случая и состава. Спад коэрцитивности был бы более резким в отсутствие пиннинга доменных стенок, но пиннинг демпфирует этот спад, растягивая его на весь температурный интервал исследования.

На рис. 7 обобщены результаты проведенного исследования коэрцитивности твердых растворов $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0.6-1$). Как видно из рисунка, различия между величиной и температурой вариации коэрцитивных сил исследованных образцов представлены в виде разницы между зависимостями $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ или степенью их необратимости. Все образцы показывают необратимость между $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ - и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ -кривыми намагничивания. Среди них по этому параметру наиболее выделяются составы с $x = 0.6$ и 0.7 , в которых коэрцитивная сила формируется как за счет магнетокристаллической анизотропии образца, так и благодаря пиннингу доменных магнитных стенок диамагнитными ионами индия и меди. Наибольшей коэрцитивной силой обладает образец с $x = 0.7$, для которого характерен совместный вклад магнетокристаллической анизотропии и пиннинга доменных стенок ионами индия и меди при явном преобладании последнего фактора.

В случае однородного магнетика — тioxромита FeCr_2S_4 — присущая ему высокая коэрцитивная сила является не только полезным для практики параметром, но и представляет особый интерес как фундаментальное свойство уникального магнитного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены магнитные свойства твердого раствора $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ и 1 в области составов, прилегающих к ферримагнетику FeCr_2S_4 . Показано, что коэрцитивная сила полученных образцов формируется как за счет магнетокристаллической анизотропии, так и благодаря пиннингу доменных магнитных стенок диамагнитными ионами индия и меди.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.Н. Ефимову за проведение магнитных измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-01070. Часть работы выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1055.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18100019>
2. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. // Nature. 1997. V. 386. P. 156.
<https://doi.org/10.1038/386156a0>
3. Tokura Y., Tomioka Y. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00352-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2)
4. Tsurkan V., Hemberger J., Klem M. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 9. P. 4636.
<https://doi.org/10.1063/1.1405827>
5. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R. et al. // Physica. 2001. V. 296. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00760](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00760)
6. Feiner F. // J. Phys. C. 1982. V. 15. P. 1515.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/7/017>
7. Tsurkan V., Krug von Nidda H.-A., Krimmel A. et al. // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206. P. 1082.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200881137>
8. Shirane G., Cox D.E., Pickart S.J. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 3. P. 954.
<https://doi.org/10.1063/1.1713556>
9. Hoy G.H., Chandra S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 961.
<https://doi.org/10.1063/1.1712062>
10. Eibschutz M., Shtrikman S., Tenenbaum Y. // Phys. Lett. 1967. V. A24. № 11. P. 563.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(67\)90615-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(67)90615-9)
11. Hoy G.M., Singh K.P. // Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 514.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.514>
12. Spender M.S., Morrish L.E. // Can. J. Phys. 1972. V. 50. № 1. P. 1125.
<https://doi.org/10.1139/p72-155>

13. *Van Diepen A.M., Van Stapele R.P.* // Solid State Commun. 1973. V. 13. № 10. P. 1651.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90258-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90258-5)
14. *Lotgering F.K., van Diepen A.M., Olijhoek J.F.* // Solid State Commun. 1975. V. 17. P. 1149.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90275-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90275-6)
15. *Brossard L., Dormann J.L., Goldstein L. et al.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 2933.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.2933>
16. *Kalvius G.M., Hartmann O., Krimmel A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 252204.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/25/252204>
17. *Feiner L.F., van Stapele R.P.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. P. 2585.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2585>
18. *Fichtl R., Tsurkan V., Lunkenheimer P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 027601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.027601>
19. *Tsurkan V., Lohmann M., Krug von Nidda H.-A. et al.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125209>
20. *Maurer D., Tsurkan V., Horn S. et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 9173.
<https://doi.org/10.1063/1/1570930>
21. *Mertinat L., Tsurkan V., Samusi D. et al.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 100408(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.100408>
22. *Kaivius A., Krimmel O., Hartmann R. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 052205.
<https://doi.org/10.1088/0953-89/22/5/052205>
23. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 519.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040141>
24. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 203.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17020027>
25. *Spender M.R., Morrish A.H.* // Solid State Commun. 1972. V. 11. P. 1417.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(72\)90556-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90556-X)
26. *Tsurkan V., Fritsch V., Hemberger J. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 2036.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.041>
27. *Binder K., Kinzel W., Stauffer D.* // Z. Phys. B. 1979. V. 36. P. 161.
<https://doi.org/10.1007/BF01320217>
28. *Sarbach S.* // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1980. V. 13. P. 5033.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/26/021>
29. *Benyossef A., Voccaro N.* // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1982. V. 15. P. 1381.
30. *Joy P.A., Anil Kumar P.S., Date S.K.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 11049.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/024>
31. *Shen C., Yang Z., Tong R. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 07E144.
<https://doi.org/10.1063/1.3562449>