

## МАГНЕТИЗМ СМЕШАННЫХ ШПИНЕЛЕЙ $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

**Т.Г. Аминов, Е.В. Бушева, Г.Г. Шабунина, В.М. Новоторцев**

*Институт общей и неорганической химии им. НС. Курнакова РАН,  
Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия*  
[aminov@igic.ras.ru](mailto:aminov@igic.ras.ru)

## MAGNETISM OF MIXED SPINELS $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

**T.G. Aminov, E.V. Busheva, G.G. Shabunina, V.M. Novotortsev**

*Institute of General and Inorganic Chemistry n.a. N. S. Kurnakov, RAS  
31 Leninsky ave., Moscow, 119991 Russia*  
[aminov@igic.ras.ru](mailto:aminov@igic.ras.ru)

Статическим и динамическим методами измерения намагниченности в температурном интервале  $T = 5 - 300$  К с помощью прибора PPMS-9 исследованы магнитные свойства твердых растворов  $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , ( $x = 0 - 0,3$ ), образованных между ферримагнетиком  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C = 170$  К) и антиферромагнетиком  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $T_N = 28$  К). Для объяснения полученных результатов использованы кластерные модели образования новых магнитоактивных фаз.

Magnetic properties of solid solutions  $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , ( $x = 0 - 0,3$ ), formed between ferrimagnet  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C = 170$  К) and antiferromagnet  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $T_N = 28$  К), have been studied via PPMS-9 instrument in the temperature range  $T = 5 - 300$  К by static and dynamic methods for measuring of magnetization. Cluster models of new magneto-active phases' formation were used to explain the obtained results.

В работе изучены магнитные свойства твердых растворов шпинелей  $\text{Fe}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , образованных между ферримагнетиком  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C = 170$  К) и антиферромагнетиком  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $T_N = 28$  К), в интервале составов  $x = 0 - 0.3$ . Магнитная структура  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  [1] характеризуется четырьмя магнитными подрешетками, намагниченности которых направлены вдоль пространственных диагоналей куба из ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . По данным нейтронной дифракции дальний антиферромагнитный порядок в  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  исчезает выше  $T_N = 35$  К, но вплоть до  $T = 85$  К сохраняется ближний магнитный порядок, ответственный за существование магнитных состояний, сходных со спин-стекольным. Хотя в случае  $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  часто используют температуру Нееля, равную  $T_N = 35$  К, максимуму отражения (100) на нейтронограмме отвечает температура  $T = 29$  К.

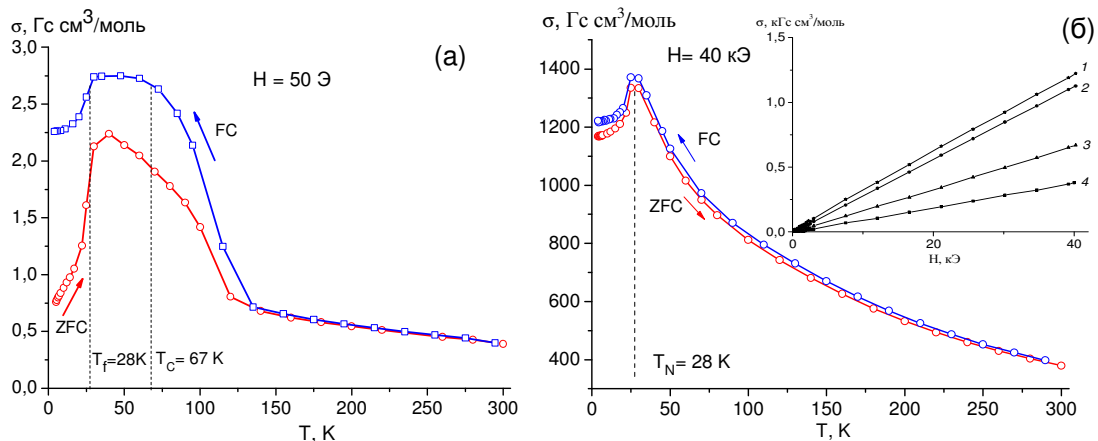
В случае  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  величина магнитного момента хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферримагнитной структуры [2]. Однако, со снижением температуры от  $T_{\text{касп}} = 70$  К намагниченность  $\sigma(T)$  в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  начинает уменьшаться, обнаруживая явления необратимости, напоминающие спин-стекольное состояние. Кроме того, около  $T = 9$  К удельная теплоемкость соединения показывает четкий пик  $\lambda$ -аномалии – перехода, связанного с орбитальным упорядочением [3].

Твердые растворы  $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  получали из элементов методом твердофазных реакций при температуре 900 С. По данным РФА все образцы были однофазными. Магнитные измерения проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5-300 К в постоянном (100 Э) и/или переменном (100, 1000 и 10000 Гц) магнитном поле.

В полученных твердых растворах  $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  по преимуществу реализуется статистическое замещение парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , расположенных в тетраэдрических А-узлах шпинели  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , на диамагнитные А-ионы структурно упорядоченного соединения-разбавителя  $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{Cr}_2\text{S}_4$ , что находит свое отражение в виде концентрационных магнитных

переходов типа «ферромагнетик-антиферромагнетик», наблюдаемых экспериментально. Как правило, указанные переходы происходят через промежуточное состояние спинового стекла.

На рис. 1-а и -б показаны температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)_{ZFC}$  и  $\sigma(T)_{FC}$  соединения  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  для интервала температур 5 – 300 К в слабом (50 Э) и сильном (40 кЭ) магнитном полях. Также на врезке к рис. 1-б представлены полевые зависимости намагниченности образца при температурах  $T = 5, 50, 150$  и 300 К. Кривые  $\sigma(T)$  на рис. 1-б убедительно говорят о том, что  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  является однородным антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N \approx 28$  К. Об антиферромагнетизме на врезке к рисунку свидетельствуют также полевые зависимости намагниченности  $\sigma(H)$ , которые сохраняют линейный характер при всех температурах измерения ( $T = 4, 50, 150$  и 300 К).



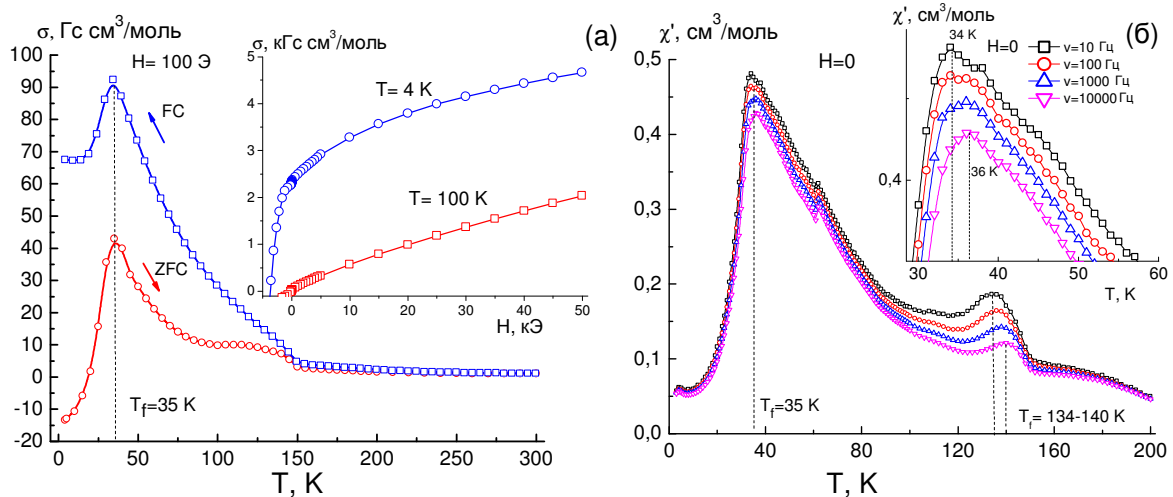
**Рис. 1** - Температурные зависимости намагниченности  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$

С другой стороны, температурные зависимости намагниченности  $\sigma(T)_{ZFC}$  и  $\sigma(T)_{FC}$  того же соединения  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ , снятые в слабом магнитном поле  $H = 50$  Э (рис.1-а), резко отличаются от кривых, полученных в сильном поле (рис.1-б). Их вид свидетельствует о том, что в исходном однородном антиферромагнетике  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  присутствует целый набор примесных суперпарамагнитных кластеров различного размера, из которых самые крупные кластеры могут быть охарактеризованы эффективной температурой Кюри, равной  $T_C \approx 67$  К. Эти температуры Кюри существенно меньше температуры Кюри однородного массивного ферромагнетика  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C = 170$  К) так как в указанных крупных ферро- и суперпарамагнитных кластерах присутствуют антиферромагнитные и спин-стекольные кластеры малого и среднего размеров. По достижении критической концентрации  $x$  они входят в контакт друг с другом и происходит протекание спин-стекольной жидкости, что на рис. 1-а наблюдается как возвратный переход в спин-стекольное состояние с температурой замораживания спинов  $T_f = 28$ . Можно "избавиться" от вышеуказанных примесных суперпарамагнитных кластеров, если включить сильное магнитное поле  $H = 40$  кЭ, как на рис. 1-б, и получить прежнюю картину однородного антиферромагнетика  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  с  $T_f = 28$  К.

Зависимости  $\sigma(T)$ , выявленные в слабом поле  $H = 50$  Э (рис.1-а), очевидно, свидетельствуют о наличии в образце  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  некоторого количества неконтролируемых примесей или нестехиометрии образца, которая вызывает раскомпенсацию спинов, образующих впоследствии небольшое количество локального спинового стекла. Согласно Неелю, наночастицы антиферромагнетика размером  $\sim 5$  нм склонны проявлять особые магнитные свойства, связанные с нарушением в них полной компенсации моментов магнитных подрешеток [4]; это, в частности, проявляется в том, что такие кластеры начинают вести себя как ферромагнитные частицы, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии. Аналогичным образом ведут себя и более крупные ( $\sim 10$  нм) антиферромагнитные кластеры, если их магнитная структура характеризуется нечетным числом ферромагнитных плоскостей.

Наиболее вероятной причиной наблюдаемого поведения кривой  $\sigma(H)$  для  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  в слабом поле  $H = 50$  Э (рис.1-а) является сильная неоднородность магнитных наночастиц (по составу и размерам), обусловленная неравномерным распределением присадки в однородном антиферромагнетике  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Как следует из рис. 1-а, наиболее крупные магнитные частицы могут быть охарактеризованы эффективной температурой Кюри  $T_C = 67$  К, отсчитываемой по правому крылу кривой  $\sigma(T)_{ZFC}$ . Тогда температура, отсчитываемая по левому крылу кривой  $\sigma(T)_{ZFC}$ , будет соответствовать перколяционному возвратному переходу в спин-

стекольное состояние в матрице малых частиц или отдельных спин-стекольных кластеров пропорционально измеряемой эффективной температуре Кюри образца.



**Рис.2** – а) Температурные зависимости намагниченности  $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,  
б) Температурные зависимости действительной ( $\chi'$ ) части магнитной восприимчивости

На рис. 2-а для твердого раствора  $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x=0,2$ ) представлена температурная зависимость намагниченности  $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$  и  $\sigma(T)_{\text{FC}}$  в интервале температур 5 – 300 К в слабом поле  $H=50$  Э. Оказалось, что на рисунке отсутствуют пики, соответствующие переходам "парамагнетик-ферримагнетик" с соответствующими эффективными температурами Кюри, характерные для крупных и особо крупных ферримагнитных кластеров в антиферромагнитной матрице  $\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Отсюда следует первый вывод: при концентрации  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  в  $(\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{0,5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , равной  $x=0,2$ , в твердом растворе достигается равномерное распределение в матрице легирующей добавки при той же технологии получения образцов. Другой важный вывод, опровергающий первый вывод, состоит в том, что в данном образце отсутствует сама антиферромагнитная матрица, которая разрушилась по достижении критической концентрации  $x=0,2$ . Потому отныне в системе отсутствуют в качестве бесконечного кластера не только ферримагнетик, но и антиферромагнетик, игравший роль его разбавителя. Зато возникла и присутствует новая магнитоактивная фаза – идеальное спиновое стекло, которое граничит как с ферри-, так и антиферромагнитными фазами, и может быть получено при охлаждении соответствующего состава из парамагнитной фазы.

Часто для идентификации образующегося спинового стекла по данному признаку (размеру) используют динамический метод измерения магнитной восприимчивости. На рис. 2-б для твердого раствора  $\text{Cu}_{0,4}\text{In}_{0,4}\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$  представлены температурные зависимости действительной ( $\chi'$ ) части магнитной восприимчивости при частотах 10, 100, 1000 и 10000 Гц переменного магнитного поля с амплитудой 1 Э, а на врезке – положения максимумов  $\chi'(T)$  в увеличенном виде. Отчетливая частотная зависимость линейной магнитной восприимчивости является характерным признаком спиновых стекол, образованных магнитными кластерами. Как видно из врезки с возрастанием частоты измерительного поля кривые  $\chi'(T)$  уменьшаются по амплитуде и смещаются в сторону более высоких частот, которые соответствуют более крупным магнитным кластерам. Рис. 2-а и 2-б дают хорошую возможность реально увидеть и ощутить характерные особенности спиновых стекол, которые иногда называют каноническими или идеальными, чтобы отличать их от спиновых стекол иного происхождения, например, возвратных, то есть возникающих и присутствующих в других магнитных фазах. Из рисунков 2-а и 2-б также видно, что в системе образуются два типа спиновых стекол с разными температурами замораживания спинов  $T_{f1}=35$  К и  $T_{f2}=134$  К, причем стекло, образованное более крупными кластерами, присутствует в следовых количествах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18- 03-01070.

#### Список использованных источников:

1. Plumier R., Sougi.M., Lecomte M., Miedan-Gros A. Z. //Phys.B. 1980.- V.40.- P.227
2. Tsurkan V., Hemberger J., Klemm M., Klimm S. et al. // J. Appl. Phys. 2001.- V. 90.- № 9.- P. 4639.
3. Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Y. Sun Y.et al. // J.Appl. Phys. 2011. -V. 109. - 07E144
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.