

ПАРАМАГНЕТИЗМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

© 2017 Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева, В. М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. НС. Курнакова РАН, Ленинский пр., 31, 119991 Москва, Россия
e-mail: aminov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.04.2017 г.

Аннотация. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ измерены в интервале температур 5–300 К в постоянном поле 0.1 и 45 кЭ. Определены основные магнитостатические параметры образцов такие, как намагниченности насыщения, спиновые и эффективные магнитные моменты, температуры Кюри, Нееля и замораживания спинов, константы Кюри и Кюри-Вейсса. Большую помощь при выполнении данной работы оказало построение соответствующей магнитной диаграммы (в печати), которая отражает характер фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, очерчивает температурные интервалы, в рамках которых они происходят. Возможность благодаря диаграмме наблюдать полную картину магнитных переходов помогает при обсуждении полученных результатов и трактовке изучаемых свойств.

Ключевые слова: парамагнетик, магнитный полупроводник.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа по преимуществу посвящена изучению парамагнитных свойств шпинельных твердых растворов, образуемых ферримагнетиком CoCr_2S_4 ($T_c = 223$ К) и антиферромагнетиком $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($T_N = 31$ К). В научной литературе существует определенный дефицит исследований такого рода в силу двух объективных причин. Это, во-первых, термическая неустойчивость халькогенидных шпинелей ACr_2X_4 , большинство которых разлагается при относительно невысоких температурах, не достигая температуры плавления. Второй причиной является то, что считается безусловным достоинством халькогенидных шпинелей. Это – их относительно высокие температуры магнитного упорядочения, достигающие 431 К в случае CuCr_2Se_4 .

Дело, однако, в том, что совместное действие обоих указанных факторов сильно ограничивает возможности исследователя, изучающего парамагнитные свойства халькошпинелей, так как в его распоряжении оказывается весьма ограниченный интервал температур, который недостаточен для проведения прецизионных измерений. Это происходит из-за того, что точность определения парамагнитной температуры Кюри, одного из важнейших магнитостатических параметров, обратно пропорциональна длине температурного отрезка, используемого при экстраполяции на ось абсцисс

зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры ($\chi^{-1}(T)$).

Тем не менее, в эксперименте иногда появляется возможность значительно минимизировать вероятные ошибки или неточности измерений. В данном случае существует два таких благоприятных обстоятельства. Первое связано с тем, что еще в прошлом веке Гибартом [1] была измерена магнитная восприимчивость монокристаллического тioxромита CoCr_2S_4 в области высоких температур (до 1200 К). Полученное им значение парамагнитной температуры Кюри $\theta = -480$ К актуально до сих пор, его можно найти в различных справочниках. В настоящей работе эта величина весьма полезна в силу ограниченных возможностей проводить измерения при температурах, близких или превышающих комнатную температуру.

Другим фактором, поспособствовавшим выполнению данной работы, стал факт построения соответствующей магнитной диаграммы системы (в печати). Согласно этой диаграмме в твердых растворах $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ имеются 4 магнитно активные области: парамагнитная, ферримагнитная, антиферромагнитная и спин-стекольная. Ферримагнитные составы на основе шпинели CoCr_2S_4 занимают наибольшую (после парамагнитной области) площадь ($0.38 \leq x < 1.0$). Здесь при понижении температуры наблюдается возвратный спин-стекольный переход. Следующая по величине

не площадь относится к метастабильной области ($0.18 \leq x \leq 0.38$). В этом интервале составов чистый переход в спин-стекольное состояние происходит из парамагнитной области. Наименьшая по размерам площадь ($0 \leq x \leq 0.18$) принадлежит антиферромагнитным составам на основе $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Cr}_2\text{S}_4$. Диаграмма отражает характер фазовых превращений, протекающих в системе $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, очерчивает температурные интервалы, в рамках которых они происходят. Возможность наблюдать в системе полную картину магнитных переходов помогает при обсуждении полученных результатов и трактовке изучаемых свойств.

Кратко характеризуя крайние составы исследуемых твердых растворов, следует отметить, что ферримагнитный тioxромит CoCr_2S_4 имеет структуру нормальной шпинели [2] с ионом Co^{2+} в тетраэдрическом узле. Его семь d -электронов в $e_g^4 t_{2g}^3$ -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 значение $\sim 2.02\text{--}2.55 \mu_B/\text{хим.ф.}$

О магнитной структуре соединения $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ известно [3], что в этом случае реализуется геликоидальное антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля $T_N = 31$ К, не соизмеримое по периоду величине элементарной ячейки кристалла. Обнаружить или подтвердить методами рентгеновской дифракции наличие сверхструктуры в $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ не удается из-за малой разницы амплитуд рассеяния рентгеновских лучей упорядочивающимися A -ионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом твердофазных реакций нами были синтезированы образцы $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ следующих составов: $x = 0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8; 1$. Исходными веществами для получения твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили элементы: S (ос.ч.) с содержанием серы не менее 99.999 %, Co (99.9 %), порошкообразные Cr (99.8 %) и Cu (99.99 %) производства Koch Light, и Ga-000 (99.999 %). Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па. Во избежание разрушения ампул при нагреве из-за резкого повышения давления паров серы, температуру поднимали медленно (сту-

пенчато) в течение 2–3 суток до 450°C , выдерживали 2 суток, затем так же медленно продолжали ее подъем в течение 4–5 суток 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 суток и печь отключали. Повторный отжиг проводили по той же схеме после перетиравания образцов и откачки. Для получения однофазных образцов требовалось провести две серии отжигов.

РФА показал, что все объекты исследования были однофазными. Изменение параметров решетки $a(x)$ в зависимости от их состава подчинялось закону Vegarda (рис. 1). В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов, при этом параметр решетки растет с увеличением концентрации CoCr_2S_4 .

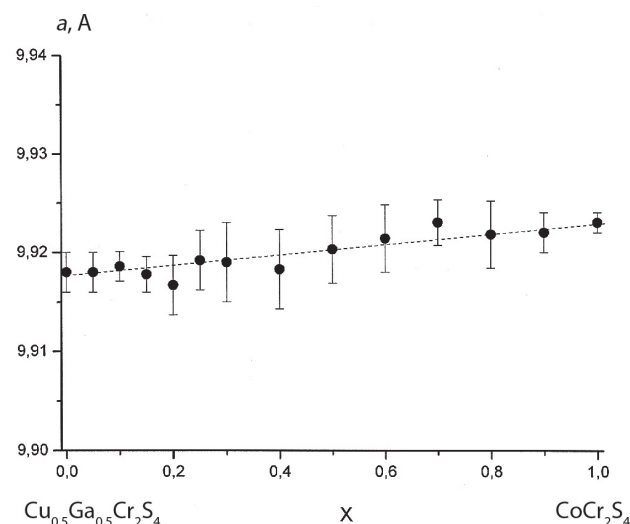


Рис. 1. Зависимость параметра решетки от состава для $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ [Fig. 1. Compositional dependence of the lattice parameter for the $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions]

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 [4].

Были определены – парамагнитная температура Кюри (θ_p) путем экстраполяции прямых частей $\chi^{-1}(T)$ образцов к оси температур, а также постоянная Кюри C , равная тангенсу угла наклона прямой $\chi^{-1}(T)$, и эффективный магнитный момент на молекулу $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{8C} = g\sqrt{S(S+1)} \mu_B$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные показаны на рис. 2–3 и сведены в таблицу, где приводятся результаты измерений образцов: их намагниченности насыщения, магнитные моменты насыщения и эффективные магнитные моменты, температуры Кюри, Нееля и замораживания спинов, константы Кюри и Кюри–Вейсса. В соответствии с магнитной фазовой диаграммой составы на рис. 2 и в таблице разграничены друг от друга горизонтальными и вертикальными штриховыми линиями в зависимости от их принадлежности к тому или иному участку магнитной диаграммы – ферри- и антиферромагнитному или спин-стекольному.

На рис. 2 а показаны температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ образцов $x = 0.1(\text{Co}_{0.1}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.9}\text{Cr}_2\text{S}_4)$, $x = 0.5(\text{Co}_{0.5}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4)$ и $x = 0.6(\text{Co}_{0.6}(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{0.4}\text{Cr}_2\text{S}_4)$ в интервале от комнатной до гелиевой температуры в сильном магнитном поле $H = 45$ кЭ. Парамагнитная температура Кюри (θ_p), постоянная Кюри (C), и эффективный магнитный момент на молекулу ($\mu_{\text{эфф}}$) этих образцов приведены в колонках 6, 7 и 8 таблицы.

Как видно из рис. 3б и таблицы (колонка 6), с ростом содержания CoCr_2S_4 в антиферромагнетике $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ величины $\theta_p(x)$, которые отражают равнодействующую обменных взаимодействий, присущих исследуемому кристаллу, растут, начиная от $\theta_p = -31.8$ К для состава $x = 0$ до зна-

чения $\theta_p = +164$ в случае $x = 0.6$ и далее по [1] до $\theta_p = -480$ К при $x = 1$. Существенно (рис. 3б), что концентрационная кривая парамагнитной температуры $\theta_p(x)$, которая включает все составы твердых растворов в таблице, при этом с ростом x дважды пересекает ось абсцисс и меняет знак: сперва с отрицательного на положительный при значении $x = 0.11$, а потом – с положительного на отрицательный при значении $x = 0.87$. В указанных составах конкурирующие отрицательные и положительные взаимодействия, очевидно, друг друга уравнивают, так что образцы $x = 0.11$ и $x = 0.87$ являются сбалансированными по такому важному параметру, как обменное взаимодействие.

В таблице и на рис. 3б участок I (антиферромагнитный) включает все составы твердого раствора $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ на основе тиошпинели $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$. В пределах этого участка возникают и укрупняются ферромагнитные кластеры малого размера, которые также называют суперпарамагнитными наночастицами. Доминирующий в них тип магнитного взаимодействия в данном конкретном случае отражен в положительном знаке парамагнитной температуры Кюри или константы Кюри–Вейсса (см. табл.). Размеры кластеров растут, если идти от верхнего края участка I в сторону его нижнего края или слева направо в случае рис. 3б.

Участок II (спин-стекольный) в таблице и на рис. 3б соответствует такой ситуации в твердых растворах $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, когда в них антиферромагнитный порядок полностью разрушен. В системе вообще нет никакого дальнего поряд-

Таблица. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$
[Table. Magnetic properties of the $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions]

Участок	Состав, x	T_C , К	T_N , К	T_F , К	Θ_p , К	C	$\mu_{\text{эфф}}$, μB	σ_s , Гс см ³ /моль	μ_s , μB
[Region]	[Composition, x]	[Temperature Curie, T_C , K]	[Neel temperature T_N , K]	[Spin-glass temperature T_F , K]	[Paramagnetic temperature Θ_p , K]	[Constant Curie, C]	[Magnetic moment μ_{eff} , μB]	[Magnetization saturation, σ_s , G cm ³ /mole]	[Magnetic moment saturation, μ_s , μB]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0		31		-31.8		4.04	0	0
	0.1		37		-8	29.61	15.39	98	0.017
	0.15		37		19	39.34	17.7	905	0.162
	0.2			30				1367	0.245
II	0.4	69		50				3739	0.669
III	0.5	125		44	139	15.44	11.11	11200	2.005
	0.6	161		6	164	19.19	12.39	13850	2.48
	0.8	197						17070	3.056
	1.0	222		45	-480 [1]			14900	2.67

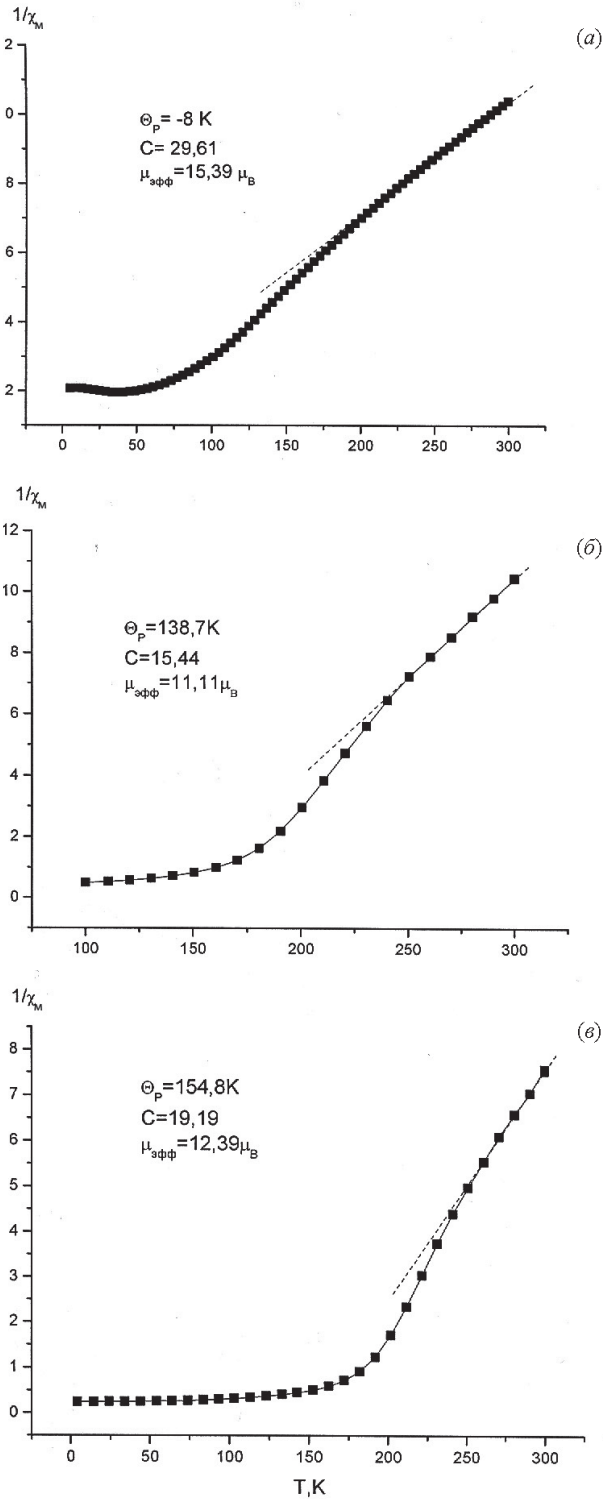


Рис. 2. Температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ образцов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$: а – $x = 0.1$; б – $x = 0.5$; в – $x = 0.6$
[Fig. 2. Temperature dependence of the inverse molar magnetic susceptibility $\chi^{-1}(T)$ for the samples $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$: а – $x = 0.1$; б – $x = 0.5$ and в – $x = 0.6$

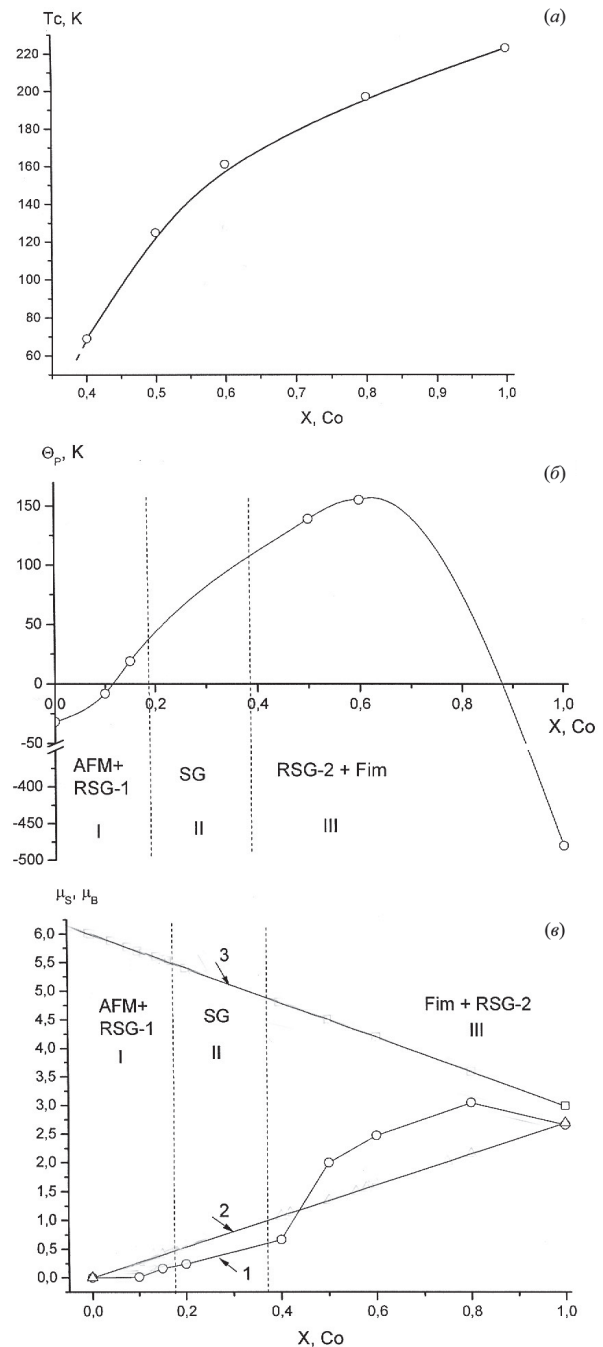


Рис. 3. Концентрационные зависимости для $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$: а – зависимость температуры Кюри $T_c(x)$ в интервале составов $0.4 < x < 1$; б – зависимость парамагнитной температуры $\theta(x)$ в значения магнитного момента насыщения μ_s на химическую формулу: 1 – экспериментальные; 2 – вычисленные по магнитному разбавлению CoCr_2S_4 ; 3 – вычисленные по модели Нееля
[Fig. 3. Compositional dependence in $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions of: а – temperature Curie $T_c(x)$ in a range of $0.4 < x < 1$; б – paramagnetic temperature $\theta(x)$; в – values of saturation magnetic moment $\mu_s(x)$ /chemical formula: 1 – pilot; 2 – computed for magnetic dilution of CoCr_2S_4 ; 3 – calculated by model Neel]

ка, существует лишь ближний магнитный порядок. Однако константа Кюри–Вейсса здесь сохраняет положительный знак и даже немного растет по величине, хотя медленнее, чем на первом участке. Это происходит потому, что в данном случае имеет место не рост размеров ферромагнитных кластеров, а скорее увеличение их числа, то есть концентрации.

На участке III (ферримагнитном) рост размеров и количества ферромагнитных кластеров продолжается, но уже в других условиях потому, что согласно магнитной фазовой диаграмме $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (см. табл. и рис. 3б) в системе произошла перколяция ферримагнитной жидкости с изменением спин-стекольного типа магнитного порядка в матрице на ферримагнитный. Иначе говоря, в твердом растворе $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при критической концентрации $x \approx 0.38$ образовался бесконечный ферримагнитный кластер, что не исключает существования в системе малых и средних кластеров, не имеющих к большому кластеру никакого отношения.

Процессы, связанные с образованием большого ферримагнитного кластера, не означают завершение магнитной перестройки в системе потому, что одновременно с большим кластером теперь возникают крупные антиферромагнитные кластеры. Но «погоду» определяют не они, а ферромагнитные кластеры типа большого ферримагнитного кластера, это видно по дальнейшему возрастанию парамагнитной температуры Кюри (см. табл. и рис. 3б). Здесь рост θ_p происходит вследствие изменения соотношения между крупными ферро- и антиферромагнитными кластерами: первые продолжают увеличиваться в размерах, а вторые, напротив, уменьшаются в объеме.

Концентрационная зависимость парамагнитной температуры $\theta_p(x)$ в таблице и рис. 3б обнаруживает максимум в районе $x = 0.6$, далее с ростом x величина $\theta_p(x)$ начинает снижаться, что говорит о возрастании числа отрицательных взаимодействий в пределах бесконечного или особо крупных ферромагнитных кластеров. Дело здесь в том, что с укрупнением кластеров внутри них начинает преобладать тенденция к смене типа магнитного порядка с положительного на отрицательный в соответствии с доминирующим отрицательным характером A – B обмена в нормальном массивном ферримагнетике. В результате усиления такой тенденции при составе $x = 0.87$, где функция $\theta_p(x)$ меняет знак, сумма положительных обменных взаимодействий в образце сравнивается с суммой отрицательных

обменных взаимодействий. Дальнейшее изменение зависимости парамагнитной температуры $\theta(x)$ происходит в области отрицательных температур.

На рис. 3а представлена концентрационная зависимость температуры Кюри твердых растворов $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в интервале составов $0.4 < x < 1$. Сопоставление данной кривой $T_c(x)$ с зависимостью $\theta_p(x)$ приводит к следующим выводам. Во-первых, как видим, в данном интервале x -ов в отличие от $\theta_p(x)$ функция $T_c(x)$ не меняет своего знака, что связано со спецификой рассматриваемых параметров. Она заключается в том, что параметр T_c (температура Кюри) характеризует силу (интенсивность) Co – S – Cr -обменных взаимодействий для того участка фазовой диаграммы, где при критической концентрации $x = 0.38$ произошла инверсия магнитного типа матрицы вследствие перколяции ферромагнитной жидкости. Соответственно, теперь вплоть до $x = 1$ весь участок диаграммы ферримагнитен, потому речи об изменении характера или знака доминирующего взаимодействия не идет. В феррите знак A – B -взаимодействия, вообще говоря, отрицателен, здесь он таков для всего интервала составов $0.4 < x < 1$, и потому его условно можем считать положительным.

С другой стороны, как можно видеть из рис. 3б, во всем ферримагнитном интервале составов $0.38 < x < 0.87$, где преобладает отрицательное обменное A – B -взаимодействие, парамагнитная температура Кюри имеет положительный знак. Этот результат является следствием такого баланса конкурирующих положительных и отрицательных обменных взаимодействий, когда первые оказываются в численном выигрыше. Отсюда следует, что основными носителями положительных обменных взаимодействий в неупорядоченном магнетике $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ являются ферромагнитные кластеры разного, но не бесконечного размера.

В таблице также приведены данные для CoCr_2S_4 , крайнего состава исследуемых твердых растворов, полученные для интервала температур от 400 до 1200 К [1]. Путем аппроксимации высокотемпературной (600–1200 К) части данной зависимости к оси температур здесь нами были определены парамагнитная точка Кюри θ_p , равная –478 К, и постоянная Кюри C , составляющая 6.90, что в расчете на молекулу приводит к эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{эфф}} = 7.43 \mu\text{В}$. Эти значения близки или согласуются с величинами [1]: $\theta_p = -480 \text{ К}$, $T_c = 227 \text{ К}$, $\mu_s = 2.43 \mu\text{В}$ при 0 К (абсолютный магнитный момент насыщения), что подтверждает правильность принятой методики расчета.

В колонке 9 таблицы представлены величины намагниченности насыщения в расчете на молекулу твердого раствора $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, полученные экстраполяцией зависимостей $\sigma(H)$ при $T = 5$ К к нулевому полю. Впоследствии эти величины были пересчитаны в значения магнитного момента насыщения μ_s на химическую формулу (табл., колонка 10), а также рис. 3в. На этом рисунке, помимо экспериментальной концентрационной зависимости магнитного момента насыщения μ_s (кривая 1), приводятся теоретические магнитные моменты μ_s твердых растворов, рассчитанные с поправкой на магнитное разбавление исходного ферримагнетика CoCr_2S_4 (кривая 2), а также моменты μ_s , вычисленные в соответствии с моделью Нееля по формуле $\mu_s = 6 - 3x$ в предположении для исследуемого твердого раствора катионного распределения $\text{Co}^{2+}_x\text{Cu}^{+}_{0.5-0.5x}\text{Ga}^{3+}_{0.5-0.5x}\text{Cr}^{3+}_2\text{S}^{2-}_4$ (кривая 3).

Для данной валентной схемы зависимость $\mu_s(x)$ должна иметь линейный характер (кривая 3), возростающая от $\mu_s = 3\mu_B$ до $\mu_s = 6\mu_B$ по мере уменьшения концентрации ферримагнетика в твердом растворе от $x = 1$ (CoCr_2S_4) до $x = 0$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$). Это связано с тем, что замещение немагнитными ионами Ga^{3+} и Cu^+ ионов Co^{2+} в $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, вызывая уменьшение намагниченности тетраэдрической подрешетки, увеличивает общую намагниченность насыщения.

Как видно из рис. 3в (экспериментальная кривая 1), замещение кобальта в не слишком больших количествах действительно ведет к увеличению суммарного магнитного момента твердого раствора. Однако при больших замещениях наблюдается уменьшение полного момента, которое вызывается ослаблением А-В-обменных взаимодействий в результате уменьшения концентрации ионов кобальта в тетраэдрических позициях.

Ионы Ga^{3+} и Cu^+ , как известно, не имеют собственного магнитного момента и, следовательно, не могут участвовать в обменном взаимодействии. В этом случае доминирующую роль начинает играть сверхобменное взаимодействие внутри В-подрешетки, которая с уменьшением x разделяется на две подрешетки с антипараллельным расположением спиновых магнитных моментов. Эти новые подрешетки будут обладать результирующей намагниченностью до тех пор, пока не произойдет полного замещения ионов Co^{2+} ионами Ga^{3+} и Cu^+ . В предельном случае 100 %-ного $\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ намагниченность равняется нулю. Сходная концентрационная зависимость магнитного момента наблюдалась ранее в феррите $\text{NiGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [5] при за-

мещении ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} . Нарушение линейной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(x)$ свидетельствует о том, что в системе происходит не простое статистическое изоморфное разбавление составляющих системы – ферримагнетика CoCr_2S_4 или антиферромагнетика $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})\text{Cr}_2\text{S}_4$, но имеет место магнитное взаимодействие определенного типа. Способность шпинельных соединений к образованию протяженных твердых растворов и изоморфным замещениям в катионной подрешетке позволяет изучать и варьировать соответствующие сверхобменные взаимодействия с участием отдельных магнитных подрешеток в целях получения новых магнитных материалов с требуемыми свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование непрерывного твердого раствора $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ при замещении в тетраэдрической подрешетке двух ионов кобальта на пару медь-галлий позволило последовательно рассмотреть переходы от антиферромагнетика к ферримагнетику через состояние спинового стекла, подтвердить концентрационные пределы существования магнитных фаз и показать возможность направленно управлять характеристиками материала путем варьирования концентрации введенной примеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 15-03-03094).

Часть работы выполнена в рамках государственного задания № 0088-2014-0003 ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Авторы благодарны Ефимову Н. Н. за помощь в выполнении магнитных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gibart P., Dormann I. L., Pellerin Y. // *Phys. Stat. Sol.*, 1969, vol. 36, № 2, p. 187.
2. Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Гордеев И. В., Королева Л. И., Кеслер Я. А. *Магнитные полупроводниковые шпинели*. М.: Изд-во МГУ, 1981, 279 с.
3. Wilkinson C., Knapp B. M., and Forsyth J. B. // *J. Phys., C: Solid State Phys.*, 1976, vol. 9, № 21, p. 4021.
4. Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г., Бушева Е. В., Новоторцев В. М. // *Неорган. материалы*. 2016, т. 52, № 8, с. 831.
5. Летюк Л. М., Костишин В. К., Гончар А. В. *Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники*. М.: МИСИС, 2005, 351 с.

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ SOLID SOLUTIONS

© 2017 T. G. Aminov, G. G. Shabunina, E. V. Busheva, V. M. Novotortsev

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 31 Leninskii pr.,
119991 Moscow, Russia
e-mail: aminov@igic.ras.ru*

Received 17.04.2017

Abstract. The magnetic properties of $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ solid solutions were measured at 5–300 K in constant magnetic fields of 0.1 and 45 kOe. Key magnetostatic properties of the analysed samples were determined. These properties include: saturation magnetization, spin and effective magnetic moments, the Curie temperature, the Neel temperature, the spin freezing temperature, the Curie constant, and the Curie–Weiss constant. A corresponding magnetic diagram was made to enhance the analysis of the obtained data. The diagram demonstrates phase transitions occurring within the $\text{Co}_x(\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5})_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ system and their temperature intervals. The diagram provides an overview of the magnetic transitions, enabling us to use this data for the discussion of the results and explain the properties being studied.

Keywords: paramagnet, magnetic semiconductor.

ACKNOWLEDGMENTS

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 15-03-03094).

A part of this study also received financing within the framework of the state order No. 0088-2014-0003 to Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences in the sphere of basic research.

The authors express their gratitude to N. N. Efimov for his assistance with the magnetic measurements.

REFERENCES

1. Gibart P., Dormann I. L., Pellerin Y. *Phys. Stat. Sol.*, 1969, vol. 36, № 2, p. 187. DOI: 10.1002/pssb.19690360120
2. Belov K. P., Tretyakov Yu. D., Gordeev I. V., Koroleva L. I., Kesler Ya. A. *Magnetic Semiconductors-Chalcogenide Spinels*. Moscow State University Publ., 1981, 279 p. (in Russian)
3. Wilkinson C., Knapp B. M., and Forsyth J. B. *J. Phys., C: Solid State Phys.*, 1976, vol. 9, № 21, p. 4021. <http://iopscience.iop.org/0022-3719/9/21/021>
4. Aminov T. G., Shabunina G. G., Busheva E. V., Novotortsev V. M. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 8, c. 770-782. DOI: 10.1134/S002016851608001X
5. Letyuk L. M., Kostishin V. K., Gonchar A. V. *Technology of Ferrite Materials of Magneto-electronics*. Moscow: MISIS Publ., 2005, 351 p. (in Russian)

Аминов Тельман Газизович – д. х. н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; тел.: +7 (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Шабунина Галина Георгиевна – к. х. н., с. н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; тел.: +7(495) 9543841, e-mail: shabunina@igic.ras.ru

Бушева Елена Владимировна – к. х. н., с. н. с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; тел.: +7 (495) 9543841, e-mail: busheva@igic.ras.ru

Новоторцев Владимир Михайлович – д. х. н., академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; тел.: +7 (495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru

Aminov Telman G. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; ph.: +7 (495) 9543841, e-mail: aminov@igic.ras.ru

Shabunina Galina G. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; ph.: +7(495) 9543841, e-mail: shabunina@igic.ras.ru

Busheva Elena V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; ph.: +7 (495) 9543841, e-mail: busheva@igic.ras.ru

Novotortsev Vladimir M. – Dr. Sci. (Chem.), Academic, Scientific Adviser of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS; ph.: +7(495) 9520224, e-mail: vmnov@igic.ras.ru