

## МАГНИТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$

© 2012 Т. Г. Аминов, Д. И. Кирдянкин, Г. Г. Шабунина, О. Е. Мыслицкий, В. М. Новоторцев

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

Поступила в редакцию 02.12.2011 г.

**Аннотация.** Установлены температурные и концентрационные границы областей существования магнитно активных фаз на основе ферримагнетика  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.63$ ), антиферромагнетика  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  ( $0.73 \leq x \leq 1$ ) и спинового стекла ( $0.63 \leq x \leq 0.73$ ), обладающих структурой шпинели. Экспериментально и теоретически изучены концентрационные зависимости магнитного момента насыщения и температуры Кюри синтезированных твердых растворов.

**Ключевые слова:** магнитный полупроводник, спиновое стекло.

### ВВЕДЕНИЕ

Шпинельные твердые растворы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и их компоненты как магнитные полупроводники часто оказываются в сфере интересов исследователей, изучающих новые физические явления и эффекты [1—7]. Показательным в этом отношении является, цикл работ [8—12], посвященных колоссальному магнетосопротивлению. С учетом данного обстоятельства настоящая работа продолжает исследование, начатое в [13].

Согласно [1—2] ферримагнетик  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  ( $T_C \approx 177$  К), один из компонентов системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , представляет собой нормальную кубическую шпинель с величиной магнитного момента на формульную единицу 1.6  $\mu\text{B}$ , которая полностью согласуется с расчетным значением при ферримагнитном упорядочении. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости соединения также указывает на ферримагнитный тип упорядочения.

Мессбауэровские данные говорят о понижении локальной симметрии ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрических позициях  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  подобно тому, как это наблюдается в оксидном аналоге  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Однако низкотемпературные рентгено- и нейтронографические исследования вплоть до температуры 4.2 К не обнаруживают перехода от кубической к тетрагональной симметрии. Согласно одной из точек зрения [18] при 10 К в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  происходит переход от динамического к кооперативному эффекту Яна — Теллера.

Антиферромагнетик  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ , ( $T_N = 18$  К), другой компонент твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ,

имеет сложную магнитную структуру, характеризующуюся ниже температур упорядочения сосуществованием двух магнитных фаз, одна из которых (ниже 15.5 К) является геликоидом, а другая (ниже 12 К) — соразмерным коллинеарным антиферромагнетиком. В геликоиде преимущественная ориентация моментов систематически меняется на угол  $\sim 71^\circ$  при переходе от одной атомной плоскости кристалла к другой. Магнитные моменты в плоскостях (001) при этом располагаются взаимно параллельно с вектором распространения спирали, направленным вдоль оси [001].

Изучение фазовой магнитной диаграммы твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  позволяет уточнить картину сосуществования взаимодействующих магнитных фаз, определить условия их устойчивости, оценить роль различных факторов (температура, состав), оказывающих влияние на их свойства и структуру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для получения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  служили порошкообразные  $\text{ZnS}$  («ос. ч.»),  $\text{Fe}$  карбонильное (99.99%),  $\text{Cr}$  фирмы Koch Light (99.8%),  $\text{S}$  («ОСЧ 22-4»). Синтез проводили в несколько стадий в кварцевых ампулах. Общая навеска составляла 2 г. Ампулы откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па и медленно, чтобы избежать их разрушения из-за резкого повышения давления паров серы, нагревали до  $910^\circ\text{C}$  с промежуточными выдержками. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали для достижения равновесного состоя-

ния, снова откачивали, запаивали и отжигали. Полноту протекания твердофазной реакции в промежутках между отжигами контролировали с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500, CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $2\theta = 10\text{—}130^\circ$ ).

Были синтезированы твердые растворы со шпинельной структурой Fe $_{1-x}$ Zn $_x$ Cr $_2$ S $_4$  ( $x = 0; 0.3; 0.5; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1$ ). В системе согласно рентгенофазовому анализу параметр решетки почти не зависел от состава ( $x$ ) и для всех образцов был равен  $9.985 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Это обусловлено тем, что ионы Zn $^{2+}$  в А-подрешетке замещаются только ионами Fe $^{2+}$  (и наоборот), имеющими с ними практически одинаковый ионный радиус ( $0.83 \text{ \AA}$ ).

Магнитные свойства синтезированных твердых растворов измеряли с помощью сквид-магнитометра MPMS 5P Quantum Design в МТЦ СО РАН в температурном интервале  $5\text{—}300 \text{ K}$  в слабом (100 Э) и сильном (10 кЭ) магнитных полях. Температурную зависимость намагниченности определяли двумя способами, различающимися друг от друга тем, что исследуемый образец охлаждается в нулевом и ненулевом магнитном поле. В первом случае — ZFC-охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью  $50\text{—}100 \text{ Э}$  и медленно поднимали температуру, регистрируя значения намагниченности. Во втором случае — FC-методика измерений отличалась тем, что образец охлаждали в ненулевом измерительном магнитном поле и снимали показания. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до значений напряженности магнитного поля  $H = 40 \text{ кЭ}$ . Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 а показаны температурные зависимости намагниченности образца Zn $_{0.6}$ Fe $_{0.4}$ Cr $_2$ S $_4$  в слабом (100 Э) и сильном (10 кЭ) магнитном поле. Наличие уширенного пика в области  $T \approx 40 \text{ K}$  на температурной зависимости намагниченности в слабом поле (кривая 1) свидетельствует о присутствии в образце одновременно как ферримагнитного, так и спин-стекольного состояний. Правый склон пика при этом связан с переходом типа «ферримагнетик — парамагнетик» с температурой Кюри  $T_c = 42 \text{ K}$ , а левый склон пика соответствует переходу из ферримагнитно упорядоченного со-

стояния в спиновое стекло с температурой замораживания спинов  $T_f = 28 \text{ K}$ . Кривая 2 температурной зависимости намагниченности в сильном поле подтверждает вышесказанное, поскольку на ней отсутствует спин-стекольная область, «придавленная» сильным магнитным полем. Кроме этого, вывод о присутствии в образце Zn $_{0.6}$ Fe $_{0.4}$ Cr $_2$ S $_4$  одновременно как ферримагнитного, так и спин-стекольного состояний поддерживается характером полевой зависимости намагниченности с заниженным значением магнитного момента ( $2.14 \mu\text{B}$ ), обусловленного наличием в образце спинового стекла при температуре измерения  $T = 5 \text{ K}$  (рис. 1 б).

На рис. 2 а приводятся температурные зависимости намагниченности образца Zn $_{0.75}$ Fe $_{0.25}$ Cr $_2$ S $_4$  в слабом (100 Э) и сильном (10 кЭ) магнитном поле. Здесь острый пик на зависимости намагниченности от температуры в слабом поле (кривая 1) говорит о возвратном к антиферромагнитному состоянию характере перехода в спиновое стекло при температуре замораживания  $T_f = 19 \text{ K}$ , так как для той же зависимости, но в сильном поле (кривая 2), на

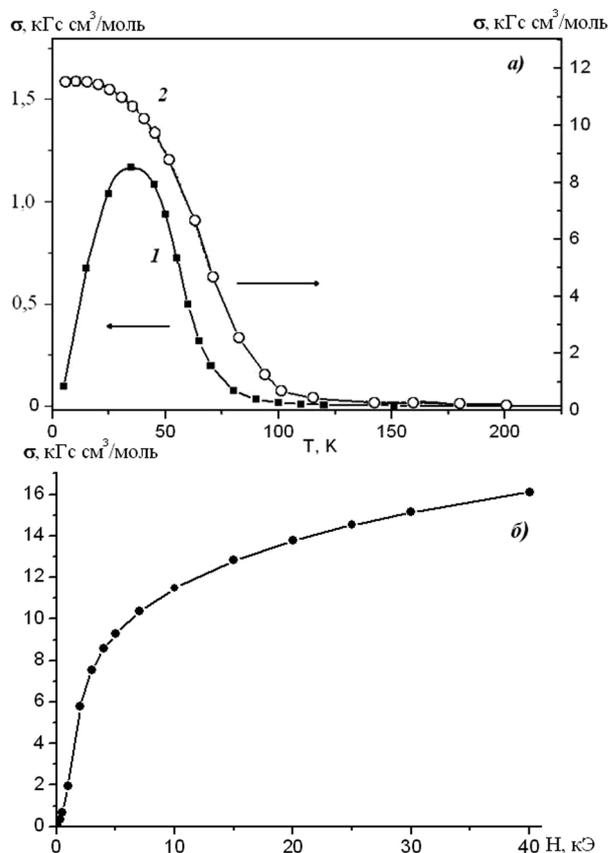
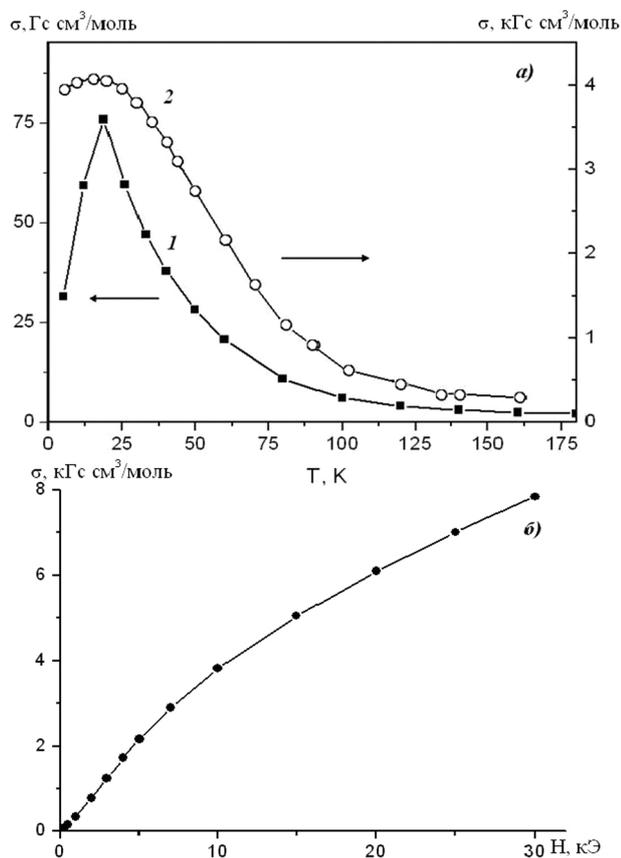


Рис. 1. Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца Zn $_{0.6}$ Fe $_{0.4}$ Cr $_2$ S $_4$ . (а) — в поле 100 Э (1) и 10 кЭ (2); (б) — при  $T = 5 \text{ K}$

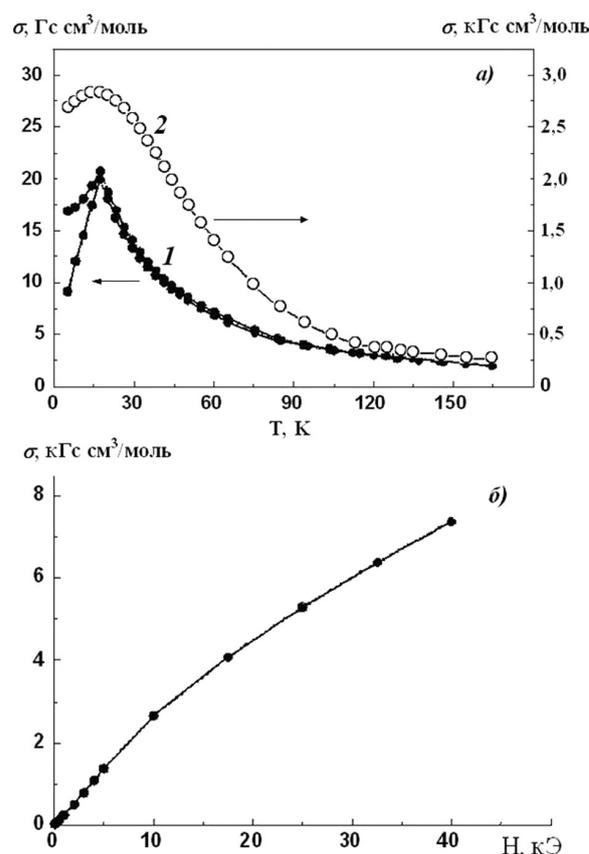


**Рис. 2.** Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . (а) — в поле 100 Э (1) и 10 кЭ (2); (б) — при  $T = 5$  К

рисунке наблюдается антиферромагнитный переход с близкой температурой Нееля  $T_N = 20$  К.

Следует отметить, что антиферромагнитные возвратные переходы того типа, который наблюдается для образцов с  $x = 0.75$  и  $x = 0.80$ , удастся зарегистрировать сравнительно редко хотя бы потому, что часто соответствующие кривые обладают различной интенсивностью и/или перекрываются друг с другом в силу близких значений температур магнитного перехода. Ранее [14] об обнаружении перехода такого типа сообщалось для системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cl}_2$ , где измерения проводились с использованием переменного магнитного поля. В данном случае измерения выполнялись в постоянном магнитном поле напряженностью  $H = 100$  Э.

Рис. 3 а, где представлены температурные зависимости намагниченности для образца  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$  в слабом (100 Э) и сильном (10 кЭ) магнитном поле, служит еще одним подтверждением вывода о наличии в исследуемой системе возвратного перехода типа «антиферромагнетик — спиновое стекло». Как и при  $x = 0.75$ , острый пик



**Рис. 3.** Температурные (а) и полевая (б) зависимости намагниченности образца  $\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ . (а) — в поле 100 Э (1) и 10 кЭ (2); (б) — при  $T = 5$  К

на зависимости намагниченности от температуры в слабом поле связан с температурой замораживания спинов  $T_f = 19$  К, тогда как на температурной зависимости намагниченности в сильном поле вблизи той же температуры наблюдается антиферромагнитный переход с температурой Нееля  $T_N = 20$  К. Ход полевой зависимости намагниченности на рис. 3 б поддерживает заключение о возвратном переходе «антиферромагнетик — спиновое стекло», свидетельствуя о существовании в антиферромагнитной матрице  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  локального спинового стекла кластерного типа.

Исходя из представленных выше результатов и соответствующих данных, включающих меньшие значения  $x$ , были построены графики концентрационных зависимостей намагниченностей насыщения и температуры Кюри (рис. 5 и 6, соответственно), а также диаграмма состояния твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  (рис. 4). Как видно из рис. 4, вслед за парамагнитным состоянием наибольшую площадь на диаграмме занимают ферромагнитные составы на основе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , в которых с пониже-

ем температуры наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние. Сходная ситуация имеет место и в случае антиферромагнитных составов на основе  $ZnCr_2S_4$ , где для  $x = 0.75—0.80$  также наблюдается возвратный переход в спин-стекольное состояние, но с гораздо меньшим шагом по температуре, что говорит о близости энергий спин-стекольного и антиферромагнитного упорядочения в указанной области концентраций.

При построении магнитной фазовой диаграммы главная проблема заключается в точном определении границ между сосуществующими магнитно активными фазами. Один из способов решения этой проблемы состоит в использовании метода Белова-Аррота, позволяющего изучать спонтанную намагниченность ферри- или ферромагнетика в районе температуры фазового перехода. Для этого строят кривые намагниченности типа  $\sigma^2(H/\sigma)$  и прямолинейные участки этих кривых экстраполируют до пересечения с осью  $\sigma^2$ . Отсекаемый на этой оси отрезок численно равен квадрату спонтанной намагниченности образца. Прделав эту процедуру для каждого состава, можно построить новую кривую для зависимости длины отсекаемых отрезков от состава образца и после аппроксимации этой кривой к нулевой намагниченности определить наименьшую концентрацию бесконечного ферримагнитного кластера.

Расчеты, выполненные в соответствии с предложенным способом определения критической концентрации ферримагнетика в твердом растворе, привели в случае  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  к значению  $x_C^1 = 0.68$ . Эта величина, выше которой по расчетам

не существует ферримагнитная фаза на основе  $FeCr_2S_4$ , должна быть сравнена со значением  $x = 0.63$  из магнитной фазовой диаграммы (рис. 4), построенной по преимуществу на основе экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности. Как видно, между полученными величинами существует некоторое расхождение, обусловленное различной расчетной базой или условиями экстраполяции. С другой стороны следует признать, что эти результаты находятся между собой в удовлетворительном согласии.

Вторая критическая концентрация, выше которой в твердом растворе  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  существует антиферромагнитная фаза на основе  $ZnCr_2S_4$ , согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 4) равна  $x_C^2 \approx 0.72$ . К сожалению, ее невозможно определить с помощью метода Белова — Аррота, но она, как показывают рис. 2 и 3, хорошо идентифицируется на основе экспериментальных данных по температурной зависимости намагниченности в слабом магнитном поле. Кроме того, эта величина близка к расчетному значению  $x = 0.75$ , полученному с использованием теории перколяции [15].

Как видно, магнитный фазовый переход «ферримагнетик — антиферромагнетик» в системе  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$ , происходит «протекательным» образом через промежуточное спин-стекольное состояние. Со стороны цинка при уменьшении его концентрации в твердом растворе идет распад геликоидальной магнитной структуры на области с разным периодом спирали. Со стороны железа в результате его хаотического замещения цинком происходит распад ферримагнитной коллинеарной структуры  $FeCr_2S_4$ . В обоих случаях размер и количество возникающих неоднородностей (и/или локального спинового стекла) определяются составом твердого раствора как мерой пространственных флуктуаций.

На рис. 5 представлены экспериментальная, а также теоретические зависимости магнитного момента насыщения системы  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  от состава, рассчитанные по моделям Джиллео [16] и Новика [17]. В основе этих моделей, разработанных авторами для ферритов, лежит постулат о сильном влиянии немагнитных соседей на реальное обменное поле магнитного иона в связи с тем, что число обменных взаимодействий при замещении уменьшается с понижением концентрации магнитных ионов. Потому в создании ферримагнетизма твердого раствора будут принимать активное участие

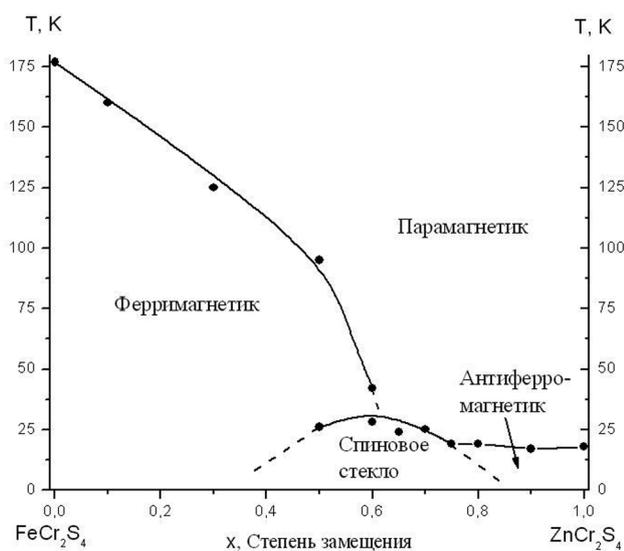


Рис. 4. Магнитная фазовая диаграмма системы  $FeCr_2S_4$  —  $ZnCr_2S_4$

отнюдь не все из присутствующих магнитных ионов.

Ферримагнетизм, как известно, отличается кооперативным характером, поэтому реальное значение для его поддержания будут иметь лишь те ионы, которые связаны обменными взаимодействиями, по меньшей мере, с двумя другими магнитными ионами из второй подрешетки. Ион, имеющий лишь одну единственную связь, не может «передать» обменное взаимодействие другим ионам, так как на нем будет обрываться цепочка обменных взаимодействий, обеспечивающая кооперативные свойства.

Статистические модели [16—17] оперируют с величинами вероятностей встречи для данного магнитного иона, который окружен соответствующим количеством магнитных ионов-соседей. Если общее число таких соседей-ионов в другой подрешетке обозначить через  $z$ , а количество магнитных ионов среди них обозначить через  $q$ , то вероятность встречи такого иона равна:

$$P = C_z^q x^{z-q} (1-x)^q,$$

где  $x$  — доля немагнитных ионов соседей,  $C_z^q = z! / q!(z-q)!$  — биномиальный коэффициент.

Тетраэдрический ион  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  окружен 12 ближайшими октаэдрическими ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . В свою очередь, октаэдрический ион  $\text{Cr}^{3+}$  окружен 6 ближайшими тетраэдрическими ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Используя биномиальное распределение, можно

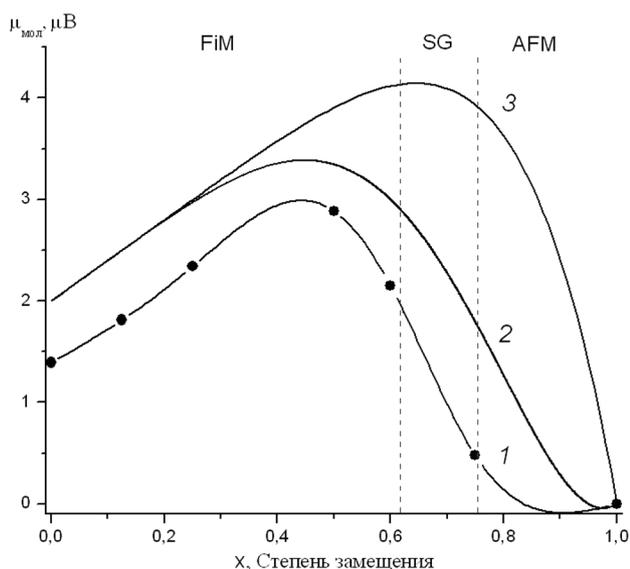
вычислить вероятность того, что данный магнитный ион имеет только один магнитный ион в своем ближайшем окружении, то есть по модели [16] он является неактивным, так как не может «передать» обменное взаимодействие по цепочке. Как следствие, такой ион в кооперативном магнетизме участвовать не будет.

Если долю немагнитных ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  обозначить через  $x$ , то вероятность  $E$  того, что в молекуле ферримагнетика ион  $\text{Cr}^{3+}$  не будет активен, то есть в его ближайшем тетраэдрическом окружении из 6 тетраэдрических ионов  $\text{Fe}^{2+}$  присутствует только один магнитный ион, будет равна  $E = 6x^5 - 5x^6$  (по Джиллео) и  $E = x^6$  (по Новику). С другой стороны, поскольку для  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  замещение магнитного иона происходит только в тетраэдрической подрешетке, то вклад тетраэдрического иона  $\text{Fe}^{2+}$  в намагниченность является максимальным, и все 12 его октаэдрических соседей будут магнитными. В таком случае магнитный момент молекулы твердого раствора  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  рассчитывается по формуле:

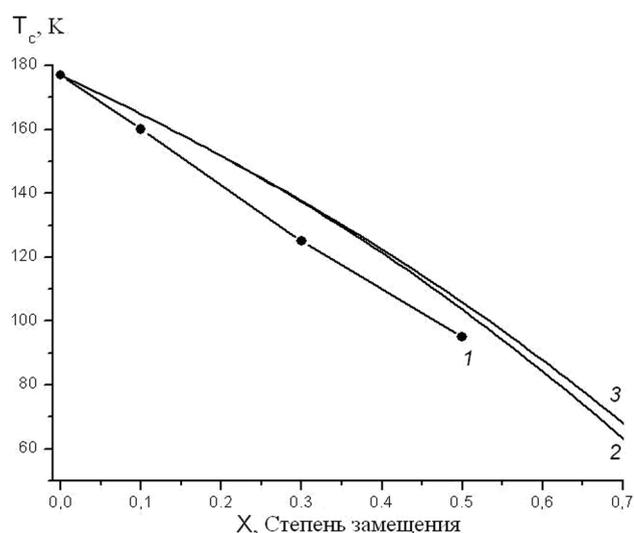
$$\mu_{\text{тв.р.}} = \mu_{\text{окт.}} - \mu_{\text{тетр.}}$$

где  $\mu_{\text{окт.}} = (1-E)2\mu_{\text{Cr}^{3+}}$ ;  $\mu_{\text{тетр.}} = (1-x)\mu_{\text{Fe}^{2+}}$  ( $\mu_{\text{Cr}^{3+}} = 3\mu\text{B}$ ,  $\mu_{\text{Fe}^{2+}} = 4\mu\text{B}$ ).

Результаты выполненного расчета представлены на рис. 5 в виде зависимости магнитного момента насыщения системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава.



**Рис. 5.** Зависимость магнитного момента насыщения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава при  $T = 5$  К: 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая зависимость по [16]; 3 — теоретическая зависимость по [17]



**Рис. 6.** Зависимость температуры Кюри твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава: 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая зависимость по [16]; 3 — теоретическая зависимость по [17]

Вычисления проводились с использованием для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  спиновых значений магнитных моментов, равных соответственно  $4 \mu\text{B}$  и  $3 \mu\text{B}$ . Как видно из рис. 5, замещение железа цинком в небольших количествах ведет к увеличению суммарного магнитного момента. Однако при больших степенях замещения наблюдается уменьшение полного момента, которое вызывается ослаблением  $A$ - $B$ -обменных взаимодействий в результате снижения концентрации ионов железа в тетраэдрических позициях.

Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  не имеют собственного магнитного момента и, следовательно, не могут участвовать в обменном взаимодействии. В этом случае доминирующую роль начинает играть сверхобменное взаимодействие в  $B$ -подрешетке хрома, которая с ростом  $x$  распадается на две подрешетки с антипараллельным расположением спиновых магнитных моментов. Эти новые подрешетки будут обеспечивать суммарную результирующую намагниченность твердого раствора до тех пор, пока не произойдет полного замещения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при намагниченности молекулы феррита, равной нулю. Согласно рис. 5, между экспериментальной и теоретическими зависимостями магнитного момента насыщения от состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  наблюдается удовлетворительное согласие.

Однако в этом случае необходима корректировка, связанная с тем, что в реальности полного замещения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в ферритмагнетике  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  не происходит, так как при  $x = 0.73$  система согласно магнитной фазовой диаграмме (рис. 4) переходит из области ферритмагнитного упорядочения в антиферромагнитную область через промежуточное спин-стекляное состояние.

Потому теоретические зависимости магнитного момента на рис. 5 и температуры Кюри на рис. 6, строго говоря, относятся лишь к ферритмагнетиту  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  и твердым растворам на его основе, тогда как области спинового стекла или ближнего порядка, будучи вне теоретического рассмотрения, теоретического рассмотрения, лежат в области экстраполяции.

На рис. 6 показаны экспериментальная, а также теоретические зависимости температуры Кюри системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  от состава, рассчитанные по моделям [16—17]. Как можно видеть из рисунка, все кривые синхронно снижаются с составом в направлении тройной точки на магнитной фазовой диаграмме. Причина ближнего хода кривых  $T_C(x)$ , скорее всего, объясняется тем, что и экспериментальная, и теоретические зависимости реально

базируются на общих законах статистики. В самом деле, условия получения твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  изначально подразумевают статистическое замещение в тетраэдрических узлах парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на диамагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Что касается статистической основы моделей Джиллео и Новика, то она отчетливо проявилась при вычислении теоретической намагниченности твердых растворов. Эта схема расчетов является эффективной и в связи с вычислениями температур Кюри. В данном случае, как и ранее, вначале находят максимальное возможное число взаимодействий, приходящееся на одну молекулу  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . Вероятность эффективного взаимодействия между двумя «активными» магнитными ионами определяется биномиальным распределением, а выбором той или иной расчетной модели ([16] или [17]) учитывается вероятность встречи с неактивным ионом. Ход последующих вычислений, аналогичный вычислениям при расчетах намагниченности приводит для температуры Кюри к следующей формуле

$$T_C = \{3 \cdot 24 \cdot [1-E](1-x)T_0\} / \{24 \cdot (2 \cdot [1-E] + (1-x))\}.$$

Теоретические зависимости температуры Кюри от состава на рис. 6 рассчитывались по этой формуле. Как можно видеть, результаты вычислений находятся в полном согласии с экспериментальной зависимостью  $T_C(x)$ , являющейся одной из сторон (ординатой) построенной магнитной фазовой диаграммы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованием магнитных свойств твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  установлено, что при замещении парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $A$ -подрешетке на диамагнитные ионы  $\text{Zn}^{2+}$  магнитный фазовый переход в системе «ферритмагнетик — антиферромагнетик» происходит через промежуточное спин-стекляное состояние. На оси составов ферритмагнитные фазы на основе  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  располагаются в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.63$ , антиферромагнитные фазы на основе  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  лежат в области  $0.73 \leq x \leq 1$ , спин-стекляные фазы занимают интервал концентраций  $0.63 \leq x \leq 0.73$ . По полученным данным построена магнитная фазовая диаграмма, на которой видны температурные и концентрационные границы областей существования всех магнитно активных фаз. Результаты теоретических расчетов концентрационных зависимостей магнитного момента и температуры Кюри согласуются с характером магнитной фазовой диаграммы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-00550 и 12-03-31276), Фонда Президента Российской Федерации по поддержке ведущих научных школ (НШ-1670.2012.3), Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК-8437).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 405 с.
2. Белов К. П., Третьяков Ю. Д., Королева Л. И. и др. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М.: МГУ, 1980. 280 с.
3. Зарицкий В. Н., Шумилкин Н. С., Садыков Р. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2091—2092.
4. Садыков Р. А., Зарицкий В. Н., Фрадков В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 299—301.
5. Садыков Р. З., Валиев Л. М., Гуссейнов Д. А. др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1206—1208.
6. Hemberger J., Lunkenheimer P., Ficht R., et al. // Nature (London). 2005. 434. 364.
7. Hemberger J., Rudolf T., Krug von Nidda H.-A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 087204.
8. Wang S.G., Li K.B., Chen Z. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 575.
9. Wang S. G., Sun Y. P., Li K. B. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 1407.
10. Wang S. G., Sun Y. P., Song W. H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 223. P. 238.
11. Li Q. E., Chen L. F., Yin J. G. // Phys. Lett. A. 2010. V. 374. P. 1555.
12. Ramirez A. P., Cava R. J., Krajewski J. // Nature (London). 1997. № 386. P. 156.
13. Садыков Р. А., Шабунина Г. Г., Аминов Т. Г. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 8. С. 916—919.
14. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. // Успехи физических наук. 1989. Т. 157. № 2. С. 275.
15. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // Успехи физических наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401—435.
16. Gilileo M. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V. 13. P. 33—39.
17. Nowik I. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. № 2. P. 872—874.
18. Spender M. R., Morrish A. H. Solid State Comm. 11(1972) 1417.

Аминов Тельман Газизович — д.х.н., профессор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: [aminov@igic.ras.ru](mailto:aminov@igic.ras.ru)

Шабунина Галина Георгиевна — к.х.н., старший научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Кирдянкин Денис Иванович — к.х.н., научный сотрудник Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Мыслицкий Олег Евгеньевич — ведущий технолог Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Новоторцев Владимир Михайлович — д.х.н., академик, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН; тел.: (495) 9520224, e-mail: [vmnov@igic.ras.ru](mailto:vmnov@igic.ras.ru)

Aminov Telman G. — grand PhD (Chem.), professor of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: [aminov@igic.ras.ru](mailto:aminov@igic.ras.ru)

Shabunina Galina G. — grand PhD (Chem.), senior scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Kirdyankin Denis I. — PhD (Chem.), scientific employee of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Myislitskii Oleg E. — lead engineer of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.: (495) 9543841, e-mail: [info@igic.ras.ru](mailto:info@igic.ras.ru)

Novotorcev Vladimir M. — grand PhD (Chem.), Academician, RAS, director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS; tel.(495) 9520224, e-mail: [vmnov@igic.ras.ru](mailto:vmnov@igic.ras.ru)