

УДК 669.3.24.775.871:538.24

©1995

## МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТИОШПИНЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ Fe, Cr и Sn

*Л.И.Королева, Л.Н.Лукина, М.Г.Мухеев,  
А.Г.Одинцов, Д.А.Сайфуллаева*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
(Поступила в Редакцию 24 мая 1994 г.)

На основании изучения магнитных и электрических свойств новых составов  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$  с  $0.125 \leq x \leq 0.875$  (1) и  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  (2) со структурой шпинели показано, что эти составы являются магнитными полупроводниками. Разбавление октаэдрической подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$  в составах с  $0.125 \leq x \leq 0.75$  системы 1 приводит к тому, что низкотемпературные магнитные свойства не согласуются с поведением температурной зависимости парамагнитной восприимчивости  $\chi(T)$ . Так, величина спонтанного магнитного момента при 4.2 К соответствует ферримагнитному упорядочению и изотермы намагниченности насыщаются уже в поле 3 кОе. Однако их зависимость  $\chi(T)$  подчиняется закону Кюри-Вейсса с положительной парамагнитной точкой Кюри, а не закону Нееля. При самом большом разбавлении ( $x = 0.875$ ) изотермы намагниченности не насыщаются и величина спонтанного момента при 4.2 К не соответствует ферримагнитному упорядочению; по всей видимости, здесь нет дальнего магнитного порядка. Для состава 2 низкотемпературные и высокотемпературные магнитные свойства характерны для ферримагнетика; его точка Кюри равна 90 К. Магнитосопротивление у всех составов отрицательно и не испытывает насыщения в полях до 10 кОе. Максимум модуля магнитосопротивления наблюдается немного ниже точки Кюри, его величина не превышает 2.5% в поле 10 кОе.

В данной работе приводятся результаты исследования магнитных и электрических свойств системы твердых растворов  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_x\text{S}_4$  ( $0.125 \leq x \leq 0.875$ ) (1) и состава  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  (2), обладающих структурой шпинели. Указанные новые соединения были синтезированы и проанализированы Я.А.Кеслером и Д.С.Филимоновым. Все изученные составы были однофазными. Из приведенных выше химических формул составов хорошо видно, что система 1 представляет собой твердый раствор хорошо изученной магнитно-полупроводниковой шпинели  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [1] и гипотетического соединения  $\text{FeSn}_2\text{S}_4$ , не существующего в природе. Иными словами, здесь производится разбавление октаэдрической подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$  с одновременным замещением части ионов  $\text{Cr}^{3+}$  ионами  $\text{Fe}^{2+}$ . В составе 2, кроме того, еще имеется некоторый дефицит в октаэдрической подрешетке.

На рис. 1 представлены зависимости намагниченности  $\sigma$  от магнитного поля  $H$  при температуре 4.2 К для всех изученных составов.

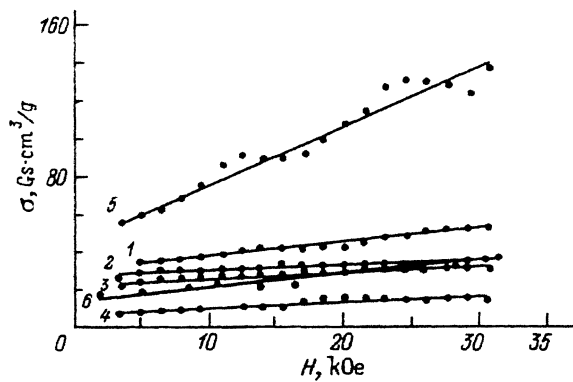


Рис. 1. Зависимость намагниченности  $\sigma$  от магнитного поля  $H$  при температуре 4.2 К составов системы  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_x\text{S}_4$  с  $x = 0.125$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 0.875 (5) и соединения  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  (6).

Видно, что кривые  $\sigma(H)$  для составов с  $0.125 \leq x \leq 0.75$  системы 1 и состава 2 насыщаются уже в поле  $\sim 3$  кОе. Экстраполяцией этих кривых из области насыщения к нулевому полю была определена намагниченность насыщения  $\sigma_s$ . Из значений  $\sigma_s$  были рассчитаны магнитные моменты на химическую формулу  $\mu_{\text{exp}} (\mu_B)$ , приведенные в таблице. Там же приводятся значения  $\mu_{\text{calc}}$ , рассчитанные в предположении антиферромагнитного упорядочения моментов подрешеток А и В. При расчете  $\mu_{\text{calc}}$  были рассмотрены два варианта значений магнитных моментов у ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ : 1) чисто спиновые значения ( $4 \mu_B$  у ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $3 \mu_B$  у ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ); 2) значения магнитных моментов, полученные из нейтронографических данных для соединения  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  [2] ( $4.2 \mu_B$  у ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $2.9 \mu_B$  у ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ). Оказалось, что экспериментальным данным лучше соответствует первый вариант. Поэтому в таблице приводятся значения  $\mu_{\text{calc}}$ , соответствующие первому варианту. Из таблицы видно, что значения  $\mu_{\text{exp}}$  и  $\mu_{\text{calc}}$  находятся в соответствии для составов с  $0.125 \leq x \leq 0.75$  системы 1 и состава 2. При больших добавках олова ( $x = 0.875$ ) соответствие между  $\mu_{\text{exp}}$  и  $\mu_{\text{calc}}$  нарушается, а именно экспериментально определенный момент примерно в десять раз выше, чем  $\mu_{\text{calc}}$ .

Основные магнитные и электрические характеристики соединений  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_x\text{S}_4$  ( $0.125 \leq x \leq 0.875$ ) и  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$

Состав	$\theta$ , К	$T_c$ , К	$\mu$ , $\mu_B$		$\rho$ , $\Omega \cdot \text{cm}$		$E_a$ , meV
			Эксперимент	Теория	80 К	300 К	
$\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.75}\text{Sn}_{0.125}\text{S}_4$	135	155	1.65	1.75	5.83	1.19	6.5
$\text{Fe}_{1.25}\text{Cr}_{1.5}\text{Sn}_{0.25}\text{S}_4$	151	230	1.6	1.5	1.65	0.57	4.6
$\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{S}_4$	375	150	1.5	1.0	0.37	0.26	1.6
$\text{Fe}_{1.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Sn}_{0.75}\text{S}_4$	420	70	0.4	0.5	0.38	0.24	2.2
$\text{Fe}_{1.875}\text{Cr}_{0.25}\text{Sn}_{0.875}\text{S}_4$	-70	-	2.25	0.25	2.99	0.55	7.4
$\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}$	-352	90	0.7	0.25	10.4	0.74	9.8

Примечание.  $\theta$  — асимптотическая точка Кюри,  $T_c$  — температура Кюри,  $\mu$  — магнитный момент на химическую формулу,  $\rho$  — удельное электросопротивление,  $E_a$  — энергия активации.

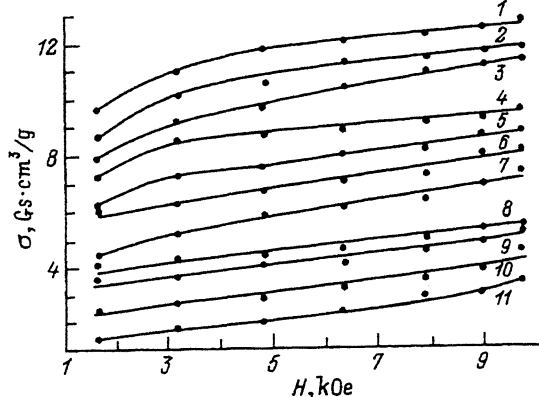


Рис. 2. Изотермы намагниченности состава  $\text{Fe}_{1.5}\text{CrSn}_{0.5}\text{S}_4$  при различных температурах.  $T(\text{K})$ : 1 — 81, 2 — 86, 3 — 93, 4 — \*\*\*, 5 — 100, 6 — 112, 7 — 119, 8 — 129, 9 — 135, 10 — 141, 11 — 151.

У составов системы 1 с  $0.125 \leq x \leq 0.5$  и соединения 2 кривые  $\sigma(H)$  испытывают насыщение уже в поле  $\sim 3$  кОе в исследованной области температур от 80 К до точки Кюри  $T_c$  и при 4.2 К (рис. 1). В качестве примера на рис. 2 приводятся изотермы намагниченности при разных температурах для состава с  $x = 0.5$ . Температуры Кюри этих составов, полученные с помощью метода Белова-Аррота, представлены в таблице. Как видно из рис. 1, кривая  $\sigma(H)$  для состава с  $x = 0.75$  также испытывает быстрое насыщение при 4.2 К; однако при  $T \geq 80$  К намагниченность у этого состава мала и наблюдаются лишь хвосты намагниченности. Его температура Кюри была определена по пику начальной восприимчивости (эффект Гопкинсона). На рис. 3 показаны изотермы намагниченности состава с  $x = 0.875$  в области температур  $80 \leq T \leq 200$  К. Видно, что кривые  $\sigma(H)$  не испытывают насыщения. Не насыщается и кривая  $\sigma(H)$  при 4.2 К (рис. 1). Это, по-видимому, вызвано тем, что сильное разбавление октаэдрической подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к фрустрации связей. В пользу этого предположения свидетельствует и завышенное значение  $\mu_{4.2}$  К по сравнению с  $\mu_{\text{calc}}$ , рассчитанным для антиферромагнитного упорядочения моментов А- и В-подрешеток (см. таблицу).

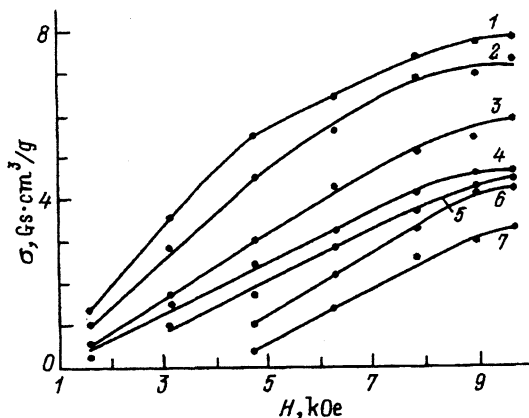


Рис. 3. Изотермы намагниченности состава  $\text{Fe}_{1.875}\text{Cr}_{0.25}\text{Sn}_{0.875}\text{S}_4$  при различных температурах.  $T(\text{K})$ : 1 — 80, 2 — 83, 3 — 91, 4 — 96, 5 — 102, 6 — 106, 7 — 117.

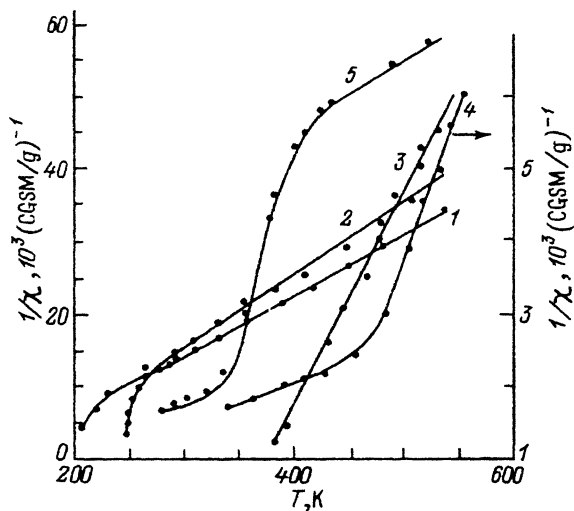


Рис. 4. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi$  составов системы  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2(1-x)}\text{Sn}_x\text{S}_4$  с  $x = 0.125$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 0.75 (4), 0.875 (5).

На рис. 4 приводится температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $1/\chi(T)$  составов системы 1. Как отмечалось выше, при 4.2 К составы с  $0.125 \leq x \leq 0.75$  обнаруживают ферримагнитное поведение. Поэтому следовало ожидать, что зависимость  $\chi(T)$  этих составов подчиняется закону Нееля. Как видно из рис. 4, у составов с  $0.125 \leq x \leq 0.75$  экспериментальные точки величины  $1/\chi$  при разных температурах удовлетворительно ложатся на прямую линию, а не на гиперболу, соответствующую закону Нееля. Значит температурная зависимость парамагнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса, при этом парамагнитные температуры Кюри  $\theta$  положительны, что свидетельствует о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий в указанных составах. У состава с  $x = 0.875$  зависимость  $1/\chi(T)$  нелинейная, и ее можно описать законом Нееля с величиной  $\theta = -70$  К. Следует заметить, что у состава с  $x = 0.75$  величина  $\chi$  приблизительно на порядок больше, чем у других составов.

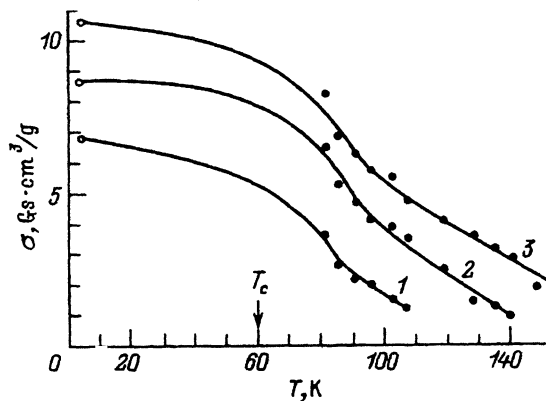


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности  $\sigma$  состава  $\text{Fe}_{1.75}\text{Cr}_{0.5}\text{Sn}_{0.75}\text{S}_4$  в различных магнитных полях.  $H$  (кОе): 1 — 3.1, 2 — 6.3, 3 — 8.9. Стрелкой отмечена точка Кюри  $T_c$ .

Таким образом, у составов системы 1 магнитные свойства при 4.2 К и выше  $T_c$  не согласуются друг с другом. Обращают на себя внимание хвосты намагниченности, простирающиеся значительно выше  $T_c$ . В качестве примера на рис. 5 для состава с  $x = 0.75$  приводятся кривые  $\sigma(T)$  в разных магнитных полях. Видно, что эти кривые простираются в области температур, почти вдвое превышающих  $T_c$ . Вполне возможно, что разбавление  $B$ -подрешетки диамагнитными ионами  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к тому, что в районе  $T_c$  дальний магнитный порядок сменяется не парамагнитным состоянием, а ближним магнитным порядком, существующим внутри отдельных кластеров.

Известно, что порог перколяции для октаэдрической подрешетки шпинельной структуры равен 0.401 [3]. У составов, изученных в данной работе, концентрация магнитоактивных ионов в октаэдрической подрешетке выше порога перколяции. Так, для наиболее разбавленного состава с  $x = 0.875$  отношение количества магнитоактивных ионов к полному количеству ионов в октаэдрической подрешетке  $p = 0.562$ , что не очень сильно отличается от порога перколяции 0.401. Интересно, что в разбавленных тиюшпинелях  $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$  и  $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$  с диамагнитными ионами в  $A$ -подрешетке наблюдалось состояние спинового стекла в широкой области концентраций, начиная с порога перколяции и выше [4,5]. Состояние с дальним магнитным порядком реализовалось здесь, начиная с концентраций магнитоактивных ионов, почти вдвое превышающих порог перколяции. В составах, описанных в данной работе, ситуация сложнее, так как в них имеется полностью заполненная магнитоактивными ионами  $\text{Fe}^{2+}$   $A$ -подрешетка. Судя по величине точки Кюри соединения  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , равной 177–200 К по данным различных исследователей (обзор этих работ дан в [1]), сверхобмен между  $A$ -подрешеткой из ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $B$ -подрешеткой из ионов  $\text{Cr}^{3+}$  довольно большой для магнитно-полупроводниковых халькошпинелей. Так, по данным работы [6], величины обменных интегралов в  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  следующие:  $-1 < J_{\text{Cr-Cr}} < +1$  К и  $J_{\text{Cr-Cr}} \sim -10$  К. В исследуемых в данной работе составах картина усложняется еще тем, что кроме  $A$ - $B$ -сверхобмена между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  еще существует  $A$ - $B$ -сверхобмен между ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , находящимися в  $A$ - и  $B$ -подрешетках. Кроме того, с  $B$ -подрешетке существует сверхобмен между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , или  $B$ -подрешетка разбивается на две подрешетки из ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Величины их обменных интегралов не известны. Из-за наличия сильного  $A$ - $B$ -сверхобмена состояние с дальним магнитным порядком осуществляется в системе 2 уже для состава с  $x = 0.75$ , что соответствует отношению  $p = 0.625$ , т.е. разупорядоченное состояние здесь имеет место в значительно более узком интервале концентраций магнитоактивных ионов в  $B$ -подрешетке, чем в соединениях  $\text{CdCrIn}_{2(1-x)}\text{S}_4$  и  $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2(1-x)}\text{S}_4$  [4,5].

В то же время зависимость  $\chi(T)$  соединения 2 подчиняется закону Нееля с асимптотической точкой Кюри  $\theta = -352$  К, при этом постоянная Кюри  $C_M = 8$ , что близко к теоретическому значению, равному 6.59. Как видно из таблицы, значения  $\mu_{\text{exp}}$  и  $\mu_{\text{calc}}$  близки для данного состава. Таким образом, этот состав является ферримагнетиком, и фазовый переход в  $T_c$  есть переход в парамагнитное состояние.

Все исследованные составы обладают полупроводниковым типом проводимости. Тип проводимости был определен по знаку термоэдс

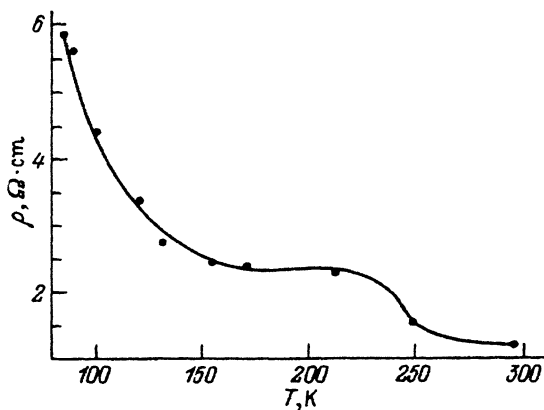


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления  $\rho$  от температуры состава  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.75}\text{Sn}_{0.125}\text{S}_4$ .

при 77 и 300 К. Оказалось, что составы с  $x = 0.125, 0.25$  и  $0.875$  системы 1 и соединения 2 обладают дырочным типом проводимости, а составы с  $x = 0.5$  и  $0.75$  системы 1 — электронным типом проводимости. Температурная зависимость удельного электросопротивления  $\rho(T)$  всех исследованных составов, за исключением состава с  $x = 0.125$  системы 1, не имеет особенностей в районе  $T_c$ . На рис. 6 представлена зависимость  $\rho(T)$  для состава с  $x = 0.125$ . Видно, что на этой кривой в районе  $T_c$  имеется особенность. Значения  $\rho$  при 80 и 300 К, а также значения энергии активации всех исследованных составов представлены в таблице.

Изучено магнитосопротивление (МС) составов с  $x = 0.125$  и  $0.25$  системы 1, а также соединения 2. Оказалось, что МС отрицательно и изотермы МС  $\Delta\rho/\rho(H)$  не насыщаются в полях до 10 кОе (максимальном поле, в котором производились измерения). В качестве примера на рис. 7 приводятся изотермы МС соединения 2. Небольшой максимум модуля МС наблюдается либо в районе  $T_c$  (соединение 2), либо немного ниже  $T_c$  (составы с  $x = 125$  и  $0.5$ ). Величина  $\Delta\rho/\rho$  в максимуме не превышает 4% в поле 10 кОе.

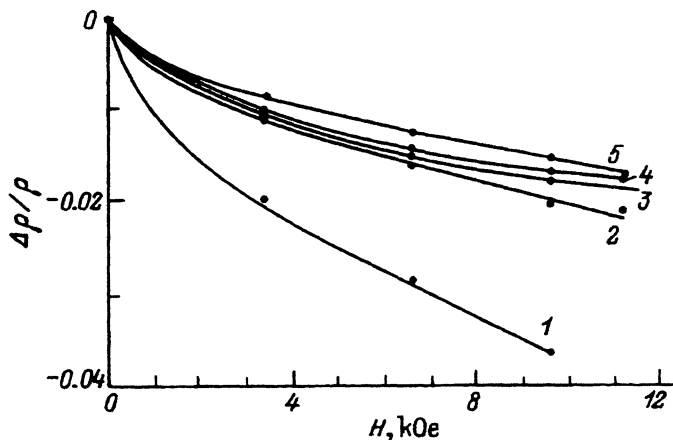


Рис. 7. Изотермы магнитосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  состава  $\text{Fe}_{1.125}\text{Cr}_{1.25}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_4$  при различных температурах.

$T(\text{K})$ : 1 — 80.6, 2 — 82.8, 3 — 88.1, 4 — 95, 5 — 97.8.

Таким образом, в данной работе описаны новые магнитные полупроводники — тиошпинели, содержащие Fe, Cr и Sn. Показано, что разбавление *B*-подрешетки диамагнитными ионами Sn<sup>4+</sup> генерирует фрустрированные связи. Это приводит к тому, что в точке Кюри происходит переход не к парамагнитному состоянию, а, по всей видимости, к состоянию с ближним магнитным порядком. Для выяснения того, каков этот ближний порядок, нужны нейтронографические исследования.

Мы благодарны Я.А.Кеслеру и Д.С.Филимонову за приготовление образцов и их анализ.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

#### Список литературы

- [1] Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели. М. (1981), С. 279.
- [2] Shirane C., Cox R.E., Pickart S.J. J. Appl. Phys. **35**, 3, 954 (1964).
- [3] Fiorani D., Gastaldi L., Lapicciarella A., Tomassini N., Viticoli S. Solid State Commun. **32**, 9, 831 (1979).
- [4] Alba M., Hammann J., Nogues M. J. Phys. C. **15**, 26, 5441 (1982).
- [5] Nogues M., Saifi A., Hamedoun M., Dormann J.L., Malmache A., Fiorani D., Viticoli S. J. Appl. Phys. **53**, 11, 7699 (1982).
- [6] Gibart P., Dormann J.L., Pellerin Y. Phys. Stat. Sol. **36**, 1, 187 (1969).