

## МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ШПИНЕЛЕЙ $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , ЛЕГИРОВАННЫХ СУРЬМОЙ

© Т.И.Арбузова, И.Б.Смоляк, Т.Г.Аминов, Е.В.Киреева

Институт физики металлов Уральского отделения

Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 5 мая 1995 г.

В окончательной редакции 4 ноября 1995 г.)

Синтезированы твердые растворы на основе ферромагнитной шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при катионном и анионном замещении сурьмой, исследованы их магнитные свойства. Наибольшую растворимость имеют твердые растворы при замещении Cr на Sb ( $x = 0.5$ ), а наименьшую — при замещении S на Sb ( $x = 0.13$ ). Концентрационная зависимость температуры Кюри для системы  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  показывает минимум при  $x = 0.05$ . Магнитные свойства в этой области  $x$  объясняются образованием антиферронов. В системах  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  при малых  $x$  магнитные свойства описываются простым диамагнитным разбавлением, однако при дальнейшем увеличении  $x$  твердые растворы переходят в миктомагнитное состояние. В них наблюдаются размытие фазового перехода, нелинейная зависимость обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$ , уменьшение парамагнитной температуры Кюри  $\Theta$  с ростом  $x$ . При дальнейшем увеличении  $x$  размеры антиферромагнитно взаимодействующих между собой кластеров уменьшаются и  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  становится антиферромагнетиком с  $T_N = 23.8$  К и  $\Theta = -180$  К.

Существенным недостатком известных магнитных полупроводников являются низкие температуры Кюри ( $T_c \leq 130$  К). Для проблемы повышения температуры Кюри представляют интерес твердые растворы  $\text{MCr}_2\text{X}_4\text{-CuCr}_2\text{X}_4$ , где M — Cd, Hg, Fe, Zn, Co, а X — S, Se, Te. Первая компонента является ферро- или ферримагнитным полупроводником с  $T_c < 200$  К, а вторая — квазиметаллическим ферромагнетиком с  $T_c = 365\text{--}460$  К. Большинство указанных твердых растворов уже при малой концентрации медной шпинели имеет квазиметаллическую проводимость  $p$ -типа, характерную для  $\text{CuCr}_2\text{X}_4$ , без существенного повышения  $T_c$ . В [1] показано, что шпинель  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$  стехиометрического состава является ферримагнитным полупроводником  $n$ -типа с  $T_c = 343$  К.

В медной шпинели широкая валентная зона образована внешними  $3p$ -электронами серы. Узкая  $t_{2g}$ -зона ионов  $\text{Cr}^{3+}$  находится вблизи потолка валентной зоны. Она или полностью пустая и лежит выше уровня Ферми (модель Гудинафа), или наполовину заполнена (модель Лотгеринга) [2]. Занятые  $d^{10}$ -состояния одновалентных ионов меди расположены значительно ниже потолка валентной зоны. Металлическая проводимость  $p$ -типа обусловлена дырками в широкой валентной зоне.

Легирование шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  может привести к уменьшению проводимости. В случае заполнения узких уровней  $A^{2+}$ -ионов  $t_{2g}$ -состояний ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и валентной зоны соединение может стать полупроводниковым ферромагнетиком при сохранении достаточно высокой  $T_c$  за счет  $90^\circ$  катион-анион-катионного сверхобмена. Одним из «удобных» элементов для легирования  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  является сурьма, так как она может быть как электроотрицательным, так и электроположительным ионом. В данной работе изучались возможность синтеза твердых растворов на основе  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при вхождении сурьмы в различные подрешетки границы области гомогенности и влияние  $\text{Sb}$  на магнитные свойства твердых растворов.

## 1. Синтез образцов и область растворимости

Методом твердофазного синтеза были получены три серии образцов, в которых  $\text{Sb}$  замещает  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{S}$  соответственно. Исходными веществами для твердых растворов служили порошкообразные медь и хром, сера марки ОСЧ 16-5 и сурьма марки Су-000. Кварцевые ампулы со смесью компонентов в соотношениях, отвечающих необходимым составам, откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па, запаивали и помещали в вертикальный блок из жаропрочной стали (для стабилизации температуры по всему объему ампулы) однозонной печи сопро-твления.

Для ряда  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  были синтезированы составы с  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60$ . Ампулы со смесью компонентов в течение 2 суток нагревали до  $T = 600^\circ\text{C}$ . При этой температуре ампулы выдерживали 22 дня. Для получения гомогенных соединений образцы перетирались и повторно отжигались при  $T = 610^\circ\text{C}$  в течение 9 суток.

Синтез твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  в предположении, что сурьма замещает медь, проводили для составов с  $x = 0.020, 0.038, 0.057, 0.074, 0.091, 0.130, 0.167, 0.231, 0.286, 0.333, 0.375$ . Ампулы с образцами ступенчато нагревали до температуры  $640^\circ\text{C}$  в течение 7 суток, выдерживали 14 суток и охлаждали. После перетирания образцов повторный отжиг проводили 22 дня при температуре  $605^\circ\text{C}$ .

В предположении, что сурьма может замещать серу, были синтезированы твердые растворы  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  с  $x = 0.05, 0.07, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$ . Температура первого отжига составила  $600^\circ\text{C}$  при выдержке 12 суток. Повторный отжиг после перетирания образцов проводился в течение 18 дней при температуре  $630^\circ\text{C}$ .

Контроль состава образцов осуществлялся методом рентгенофазного анализа (РФА). Дифрактограммы снимались на установке ДРОН-1 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с  $\text{Ni}$ -фильтром в интервале углов  $2\theta = 10-100^\circ$  и сравнивались с эталонами в системе  $\text{Cu-Cr-Sb-S}$  путем сопоставления интенсивности и межплоскостного расстояния с данными картотеки ASTM.

Из данных РФА для ряда  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  следует, что образцы вплоть до  $x = 0.130$  однофазны и кристаллизуются в структуре шпинели. При концентрациях  $x = 0.167$  и  $0.231$  появляется незначительное количество на уровне фона примеси  $\text{Cu}_2\text{S}$ . При большем количестве сурьмы  $x > 0.25$  в образцах кроме шпинели присутствуют фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{CuCrS}_2$ . Твердые растворы  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ , согласно РФА, имеют

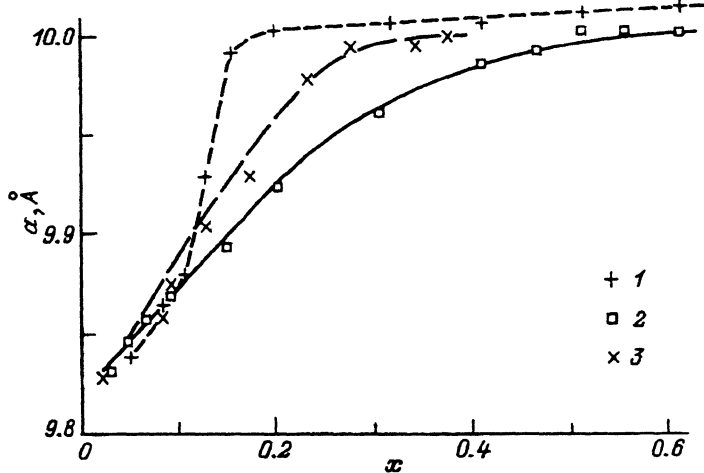


Рис. 1. Изменение параметров решетки  $a$  от состава для трех систем твердых растворов.

1 —  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$ , 2 —  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , 3 —  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

структуру шпинели и однофазны до концентрации  $x = 0.50$ . Косвенным подтверждением растворимости  $\text{Sb}$  в  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  является природный минерал флоренсовит  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4\text{-ZnCr}_2\text{S}_4$ , в котором сурьма пятивалентна. При  $x > 0.5$  кроме шпинели обнаружены фазы  $\text{Sb}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Наименьшую растворимость в шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  имеет сурьма при замещении серы. Непрерывный ряд твердых растворов при анионном замещении в  $\text{ABX}_4$  можно получить, когда размеры ионов близки, например  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Cl}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Поскольку  $r(\text{Sb}^{3-}) > r(\text{S}^{2-})$ , в системе  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  однофазными являются только образцы с малым значением  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ). При  $x = 0.07$  и  $0.10$  в образцах присутствует сульфид меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  в очень малом количестве. Для  $x = 0.15$  кроме шпинельной фазы обнаружены  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Sb}$ . Образцы с  $x \geq 0.20$  неоднородны и содержат шпинельную фазу  $\text{Sb}$  и  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ .

Для определения границы области существования твердых растворов были построены зависимости параметра решетки от состава для всех рядов. Параметр решетки для кубической сингонии уточняли методом наименьших квадратов на ЭВМ СМ-4. Расчет проводили для отражений  $hkl$  в области больших углов  $2\theta$ , что обеспечивало погрешность в определении параметра решетки  $a$  в пределах  $0.003\text{--}0.007\text{Å}$ . Полученные зависимости параметра решетки от состава  $a = f(x)$  приведены на рис. 1. Из этого видно, что для твердых растворов  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  в однофазной области параметр решетки растет, а в двухфазной остается постоянным. Следовательно, сурьма замещает хром в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  вплоть до концентрации  $x = 0.50$ . Граница существования твердых растворов  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  находится при  $x > 0.05$ . Поскольку даже в присутствии незначительного количества примеси параметр решетки шпинели резко возрастает, возможно, при подборе оптимальных условий синтеза могут быть получены полностью однофазные образцы вплоть до концентрации  $x = 0.10\text{--}0.15$ . Аналогичный характер возрастания параметра решетки наблюдается для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ , поэтому можно предположить, что замещение меди сурьмой возможно вплоть до  $x = 0.20\text{--}0.25$ .

## 2. Магнитные свойства

В работе изучалось влияние ионов сурьмы на магнитные свойства синтезированных твердых растворов. Температурные и полевые зависимости намагниченности снимались на вибрационном магнитометре в интервале температур 77–350 К и в магнитных полях  $0 < H < 20$  кОе. Статическая восприимчивость измерялась с помощью магнитных весов Фарадея в области  $77 \leq T \leq 600$  К. Температура Кюри  $T_c$  определялась по резкому изменению начальной восприимчивости в слабых магнитных полях. Такие измерения проводились как на вибрационном магнитометре, так и на магнитных весах. Значения  $T_c$ , полученные на двух установках, хорошо согласуются. Парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  определялась путем экстраполяции обратной восприимчивости до оси температур из области высоких температур. Магнитный момент насыщения  $\mu_s = gS\mu_B$  оценивался по полевым зависимостям намагниченности, а эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$  — по наклону зависимости  $\chi^{-1}(T)$ .

Сульфидная шпинель  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  является ферромагнетиком с близкими значениями ферромагнитной и парамагнитной температур Кюри (390–420 К). В отличие от ферромагнитных шпинелей  $\text{CdCr}_2\text{X}_4$  и  $\text{HgCr}_2\text{X}_4$  в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  магнитный момент насыщения на молекулу  $\mu_s = 4.58\mu_B$  при 4.2 К значительно ниже теоретической величины  $\mu_s = 7\mu_B$  для валентного состояния  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$ . Для объяснения наблюдаемого отклонения  $\mu_s$  предложены разные модели (Гудинафа и Лотгеринга), однако причина низкого значения  $\mu_s$  до конца не ясна [2]. Несмотря на большое число работ по магнитным свойствам  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и твердых растворов на его основе, практически отсутствуют данные

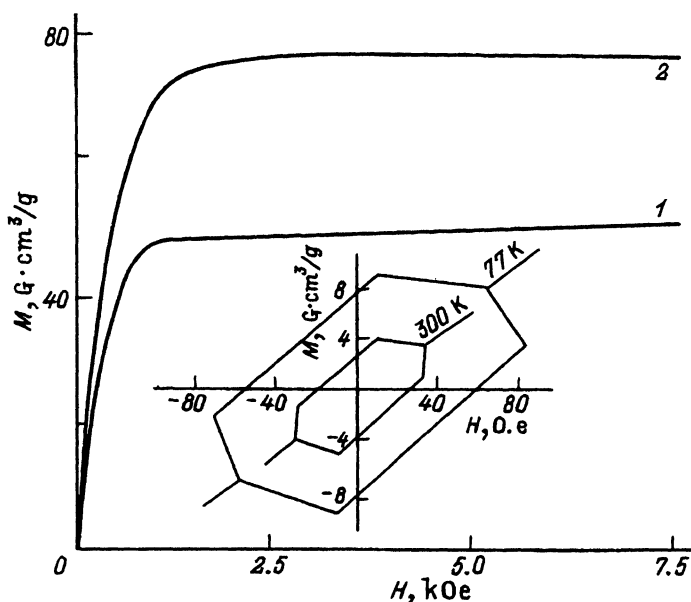


Рис. 2. Кривые намагничивания шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при температурах 77 (1) и 300 К (2).

На вставке — часть петель гистерезиса в области малых полей.

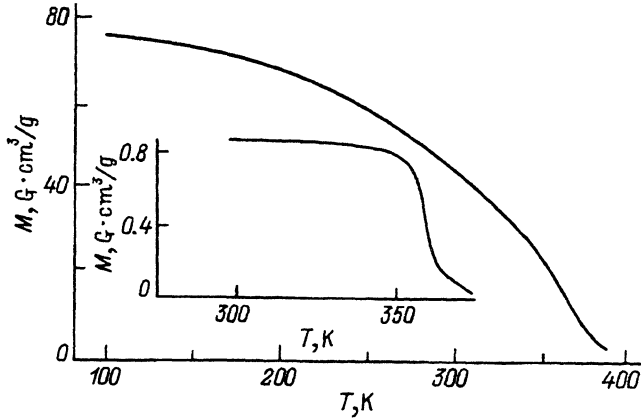


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности для  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при  $H = 5 \text{ kOe}$ . На вставке — то же при  $H = 10 \text{ Oe}$ .

по петлям гистерезиса и кривым намагничивания в области  $T > 4.2 \text{ K}$ . Ряд авторов сообщает более низкие значения  $T_c$  и  $\Theta$ , что может быть связано с отклонением состава образцов от стехиометрического. Чтобы выделить влияние собственных дефектов от примесных ионов  $\text{Sb}$ , мы исследовали магнитные свойства чистой шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , полученной таким же способом, как и твердые растворы.

На рис. 2 представлены кривые намагничивания  $M(H)$  для  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  при  $T = 77$  и  $300 \text{ K}$ . Видно, что намагниченность достигает насыщения в полях  $H \geq 2.5 \text{ kOe}$ . Магнитный момент насыщения при  $77 \text{ K}$   $\mu_s = 4.07$ , а при  $300 \text{ K}$   $\mu_s = 2.73 \mu_B$ . В области больших полей ( $H > 3 \text{ kOe}$ ) наклон зависимости  $M(H)$  очень мал, что указывает на слабый парапроцесс. На вставке к рис. 2 показана часть петли гистерезиса  $M(H)$  в малых полях при тех же температурах. Коэрцитивная сила  $H_c = 57 \text{ Oe}$  при  $77 \text{ K}$  и  $H_c = 24 \text{ Oe}$  при  $300 \text{ K}$ , а остаточная намагниченность  $M_{\text{remn}} = 7.37 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  при  $77 \text{ K}$  и  $M_{\text{remn}} = 3.24 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  при  $300 \text{ K}$ ; следовательно, шпинель  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  можно отнести к магнитомягким материалам. Температурная зависимость намагниченности  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  в поле  $H = 5 \text{ kOe}$  приведена на рис. 3. На вставке представлена зависимость  $M(T)$  в слабом поле  $H = 7 \text{ Oe}$ . Теория фазовых переходов предсказывает резкое уменьшение намагниченности в слабом магнитном поле вблизи  $T_c$  для однофазных и однородных образцов. Резкий переход в парамагнитное состояние вблизи  $T_c = 367 \text{ K}$  свидетельствует о гомогенности образца.

Важными характеристиками магнитных материалов, связанными с обменными интегралами, являются  $T_c$  и  $\Theta$ . Чувствительность магнитных весов намного выше, чем у вибрационного магнитометра, поэтому измерения  $\chi$  в парамагнитной области проводились в основном на весах Фарадея. В работах Королевой и др. [3] парамагнитная температура Кюри  $\theta = 335 \text{ K}$  ниже ферромагнитной температуры Кюри  $T_c = 377 \text{ K}$ , что не согласуется с теорией молекулярного поля. Аномальное расположение  $T_c$  и  $\Theta$  авторы объяснили фазовым переходом ферромагнетизм-парамагнетизм первого рода из-за скачкообразного изменения объема в районе  $T_c$ . Температурные измерения восприимчивости в слабых и сильных полях позволяют одновременно получить значения  $T_c$  и  $\Theta$  и уменьшить относительную ошибку в определении

Соединение	$x$	$T_c, \text{K}$	$\Theta, \text{K}$	$C_{C-W}$	$\mu_{\text{eff}}, \mu_B$	$M, \text{G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$
$\text{CuCr}_2\text{S}_4$	0	367	385	2.11	4.11	77
	0.02	341	360	2.23	4.22	—
$\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$	0.09	Переход размыт	325	1.88	3.88	55.5
	0.23	Переход размыт	100	2.27	4.26	25
$\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$	0.05	322	350	2.06	4.06	—
	0.1	265	325	2.26	4.25	60.1
	0.3	Переход размыт	225	1.67	3.65	37.5
	0.4	Переход размыт	125	1.62	3.60	—
	0.5	Переход размыт	-180	3.21	5.07	0.2
$\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$	0.05	276	304	2.12	4.12	—
	0.1	312	346	2.42	4.40	75

Примечание.  $C_{C-W}$  — постоянная Кюри-Вейсса,  $\mu_{\text{eff}}$  — эффективный магнитный момент на молекулу,  $M$  — намагниченность насыщения при  $T = 77 \text{ K}$ .

этих величин. На рис. 4 представлены температурная зависимость обратной восприимчивости  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  в поле  $H = 9 \text{ kOe}$  и для сравнения зависимость  $\chi(T)$  в слабом поле  $H = 30 \text{ Oe}$ . Для нашего образца значения  $T_c$  и  $\Theta$  довольно близки, что характерно для ферромагнетиков с малыми антиферромагнитными взаимодействиями, причем  $T_c < \Theta$ . Область сохранения ближнего порядка довольно мала, и уже при  $T > 410 \text{ K}$  выполняется закон Кюри-Вейсса  $\chi = C/(T - \Theta)$  с  $\Theta = 384 \text{ K}$  и постоянной Кюри-Вейсса  $C = 2.11$ .

В таблице приведены основные характеристики  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  и трех систем твердых растворов на его основе.  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  в отличие от ртутной и кадмиевой шпинелей имеет два магнитных иона:  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ) и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ). Полный магнитный момент молекулы в основном определяется спином ионов хрома, поэтому наиболее сильные изменения магнитных свойств при легировании немагнитной сурьмой можно ожидать в твердых растворах  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ . В однофазных образцах  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  температура Кюри и намагниченность насыщения уменьшаются с увеличением концентрации  $\text{Sb}$ . Кривые намагничивания  $M(H)$  при  $77 \text{ K}$  имеют нелинейный вид, подобный  $M(H)$  для  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ . Температурные зависимости намагниченности в слабых полях с увеличением  $x$  размываются, т. е. фазовый переход в парамагнитное состояние становится растянутым по температуре. На рис. 5 представлены температурные зависимости обратной восприимчивости для системы  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ . При малых концентрациях ( $x < 0.1$ ) выполняется закон Кюри-Вейсса. В области  $0.1 \leq x \leq 0.4$  зависимость  $\chi^{-1}(T)$  имеет вид гиперболы с положительным значением  $\Theta$ , что характерно для коллинеарных ферримагнетиков. Парамагнитная температура Кюри  $\Theta$  и магнитная восприимчивость выше  $300 \text{ K}$  уменьшаются с ростом  $x$ . Наиболее резкое изменение магнитных свойств наблюдается для состава  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ . Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  опять становится ли-

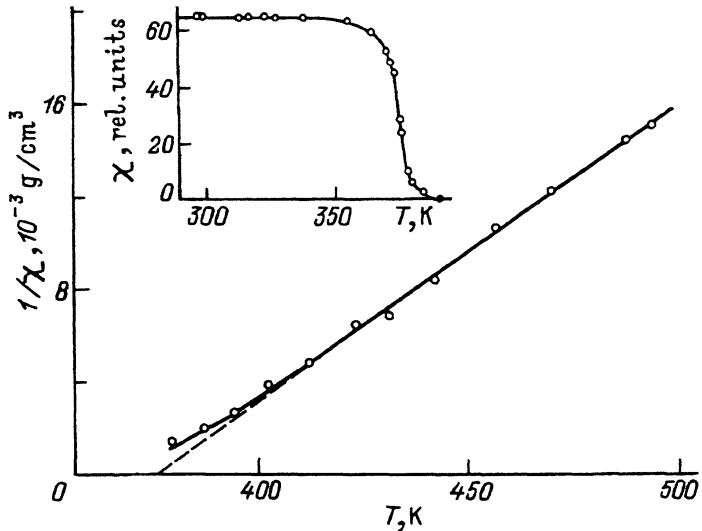


Рис. 4. Температурные зависимости обратной восприимчивости в поле  $H = 9 \text{ kOe}$  и начальной восприимчивости при  $H = 30 \text{ Oe}$  (на вставке) для  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ .

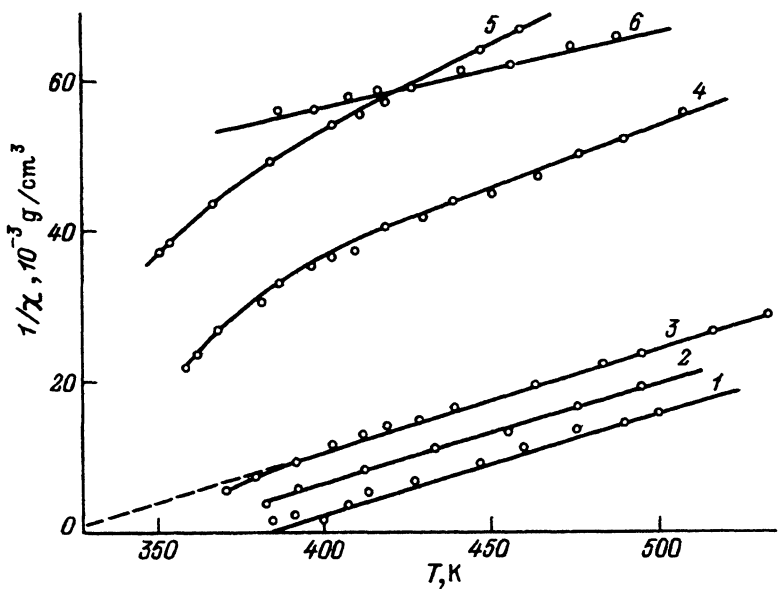


Рис. 5. Температурные зависимости обратной восприимчивости для твердых растворов  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .  
 $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.3, 5 — 0.4, 6 — 0.5.

нейной, но с отрицательным значением  $\Theta = -180$  К, что указывает на антиферромагнетизм. Эффективный магнитный момент сильно возрастает для этого состава. Значения  $\chi$  в области  $T > 300$  К близки к соответствующим значениям  $\chi$  для  $\text{CuCr}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{S}_4$ . Немонотонное изменение свойств твердых растворов при  $x = 0.5$  может быть связано с изменением валентного состояния сурьмы. В халькогенидных шпинелях и других сложных сульфидах Sb обычно находится в трехвалентном состоянии, однако  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  содержит пятивалентную сурьму. Увеличение валентности сурьмы должно привести к уменьшению валентности хрома до  $\text{Cr}^{2+}$  ( $S = 2$ ) и соответственно к повышению  $\mu_{\text{eff}}$ . Наши результаты согласуются с данными работы [4], в которой  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  является антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 23.7$  К и асимптотической температурой Кюри  $\theta = -156$  К. Небольшое различие в значениях  $\Theta$  может быть связано как с несколько отличающимся составом образцов, так и с различной областью экстраполяции  $\chi^{-1}(T)$ . Намагниченность  $M$  при 4.2 К прямо пропорциональна величине  $H$  [4], а при 77 и 290 К наблюдается нелинейная зависимость, т. е. имеется спонтанный магнитный момент.

Замещение ионов меди сурьмой приводит к изменениям магнитных свойств, подобным изменениям при замещении хрома. Для  $\text{Cu}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}\text{Cr}_2\text{S}_4$  наблюдается резкий переход в ферромагнитное состояние. При увеличении  $x$  в  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  переход размывается и температура Кюри уменьшается. Полевые зависимости намагниченности в области  $77 < T < 290$  К указывают на наличие спонтанного момента. Температурные зависимости обратной восприимчивости имеют вид гиперболы, кривизна которой с ростом  $x$  увеличивается (рис. 6). Отметим, что значения  $M_s$  и  $\chi$  при одинаковых концентрациях Sb выше в системе  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  по сравнению с  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

При анионном замещении число магнитоактивных ионов в  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  не должно изменяться. Нами были исследованы твердые растворы  $\text{CuCr}_2\text{S}_{3.95}\text{Sb}_{0.05}$  и  $\text{CuCr}_2\text{S}_{3.9}\text{Sb}_{0.1}$ . В обоих образцах наблю-

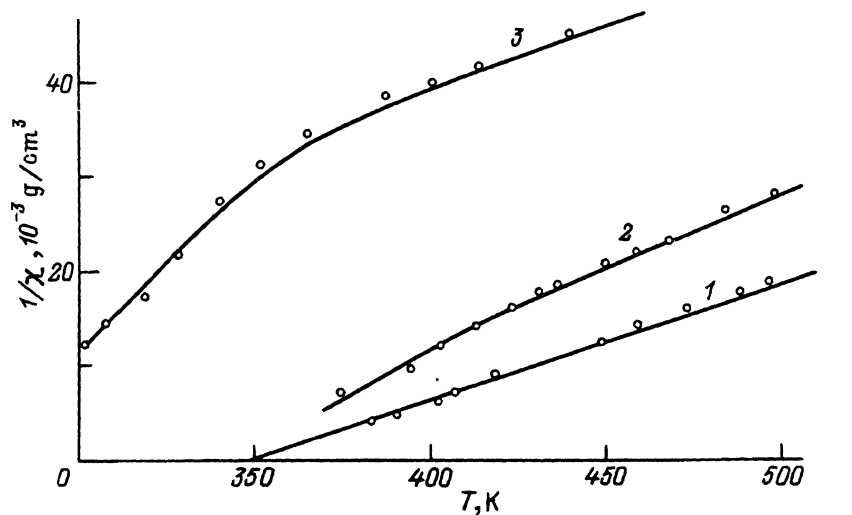


Рис. 6. Температурные зависимости обратной восприимчивости для системы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ .

$x$ : 1 — 0.02, 2 — 0.09, 3 — 0.23.



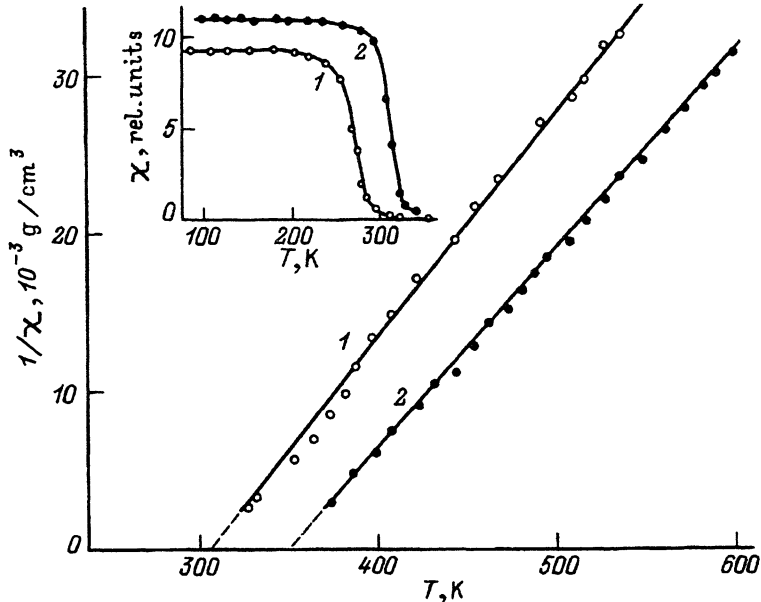


Рис. 7. Температурные зависимости обратной восприимчивости в поле  $H = 9 \text{ kOe}$  и начальной восприимчивости в поле  $H = 30 \text{ Oe}$  для твердых растворов  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  (на вставке).

$x$ : 1 — 0.05, 2 — 0.1.

дается резкий переход вблизи  $T_c$  (рис. 7). Кривые намагничивания в области  $T < 300 \text{ K}$  имеют типичный для ферромагнетиков нелинейный вид, а восприимчивость выше  $300 \text{ K}$  следует закону Кюри-Вейсса. В отличие от  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  поведение температур Кюри  $T_c$  и  $\Theta$  в  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  немонотонно. Для  $x = 0.05$  как  $T_c$ , так и  $\Theta$  уменьшаются, но эффективный магнитный момент остается неизменным. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Sb}$  в  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  происходит рост  $T_c$  и  $\Theta$ . В  $\text{CuCr}_2\text{S}_{3.9}\text{Sb}_{0.1}$  значения  $T_c$  и  $\Theta$  несколько ниже, чем в чистой шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , однако намагниченность насыщения  $M = 75 \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$  при  $77 \text{ K}$  такая же, а  $\mu_{\text{eff}} = 4.40 \mu_B$  даже выше. Аналогичное поведение  $T_c$  и  $\Theta$  наблюдалось в системе  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$  [5], но минимум температур Кюри лежит при более высоком значении ( $x = 1$ ).

### 3. Обсуждение

В полупроводниковых шпинелях  $\text{AB}_2\text{X}_4$  магнитный порядок определяется конкуренцией ферромагнитного и антиферромагнитного сверхобменов через анионы. Магнитные свойства хорошо описываются в приближении двух обменных параметров:  $90^\circ$  ферромагнитного  $\text{Cr-X-Cr}$  сверхобмена с шестью ближайшими соседями и антиферромагнитного  $\text{Cr-X-A-X-Cr}$  сверхобмена с тридцатью следующими за ближайшими соседями [2]. Сильное увеличение температуры Кюри в медных шпинелях по сравнению с полупроводниковыми связано с дополнительным обменом Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосида (РККИ) через свободные носители заряда. В случае реализации модели Лотгеринга,

описываемой формулой  $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+}]\text{S}_4^{2-}$ , магнитный момент имеет только ионы хрома, расположенные в октаэдрах. Уменьшенный магнитный момент насыщения  $\mu_s = 5.1\mu_B$  объясняется присутствием ионов  $\text{Cr}^{4+}$  ( $S = 1$ ), которые быстро обмениваются электронами с  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ). Согласно данным ЯМР и нейтронографии [6], эта модель реализуется в области температур  $T < 60$  К, а выше 60 К справедлива модель Гудинафа, в которой валентное состояние ионов описывается формулой  $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}]$ . В модели Гудинафа присутствуют два типа магнитных ионов, расположенных как в окта-, так и в тетраэдрических подрешетках. Появляются дополнительные обменные взаимодействия типа  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ . Суммарный магнитный момент  $5\mu_B$  в модели Гудинафа обусловлен поляризацией  $t_{2g}$ -электронов меди в  $1\mu_B$  из-за антиферромагнитного взаимодействия между подрешетками.

Рассмотрим влияние замещения сурьмой на магнитные свойства твердых растворов. При катионном легировании уменьшение  $T_c$  одинаковое независимо от типа замещаемого иона (Cr или Cu) и его позиции. Более резкое уменьшение  $T_c$  наблюдается при анионном замещении. Уменьшение  $T_c$  частично может быть связано с увеличением параметра решетки, который влияет на величину обменных взаимодействий. Поскольку во всех трех системах в этой области  $x$  параметры решетки близки, можно предположить, что магнитное упорядочение в твердых растворах сильнее зависит от изменения обменных связей, в которых участвуют и немагнитные ионы, чем от концентрации магнитоактивных ионов. Влияние дефектов в анионной подрешетке на магнитные свойства обнаружено также в  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 0.23$ ) [3]. Хотя  $T_c$  практически не зависит от числа вакансий по сере, значения  $\Theta$  и  $\mu_{\text{eff}}$  уменьшаются с ростом  $x$ . В  $\text{CuCr}_2\text{S}_{3.95}\text{Sb}_{0.05}$   $T_c$  и  $\Theta$  понижаются, но эффективный магнитный момент остается неизменным. По-видимому, избыточный отрицательный заряд ионов  $\text{Sb}^{3-}$  идет на компенсацию присутствующих в исходном  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  анионных вакансий. При этом число магнитоактивных ионов и их валентное состояние не меняются. Неожиданным является увеличение  $T_c$ ,  $\Theta$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}$  для состава  $\text{CuCr}_2\text{S}_{3.9}\text{Sb}_{0.1}$ . Замещение ионов  $\text{S}^{2-}$  трехвалентными ионами Sb должно приводить к повышению валентности катионов. Увеличение  $\mu_{\text{eff}}$  может быть связано с изменением числа магнитных ионов, если часть немагнитных ионов  $\text{Cu}^{1+}$  переходит в состояние  $\text{Cu}^{2+}$ . Другой причиной может служить увеличение магнитного момента при переходе части ионов из низкоспинового состояния  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ . В дефектных халькогенидных хромовых шпинелях наряду с ионами  $\text{Cr}^{3+}$  возможно одновременное существование ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  [7]. Как отмечалось выше, немонотонное поведение  $T_c$ ,  $\Theta$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  с минимумом вблизи  $x = 1$  наблюдалось в  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$ . В узкой области концентраций  $1 \leq x \leq 1.5$  твердые растворы  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Se}_x$  являются полупроводниками с  $T_c > 300$  К. Полупроводниковый характер проводимости объясняется локализацией свободных электронов в антиферронах [8]. Уменьшение концентрации носителей заряда и, следовательно, ослабление РККИ-обмена приводят к понижению значений  $T_c$  и  $\Theta$ . Уменьшение магнитного момента насыщения также может быть связано с антиферронами, но изменение  $\mu_{\text{eff}}$  нельзя объяснить их присутствием. Эффективный момент  $\mu_{\text{eff}}$  определяется из парамагнит-

ной области, где антиферроны не существуют, и характеризует суммарный момент невзаимодействующих магнитных ионов. Уменьшение  $\mu_{\text{eff}}$  указывает на уменьшение либо числа магнитных ионов, либо их магнитного момента. При дальнейшем увеличении  $x$  твердые растворы переходят в металлическое состояние и их  $T_c$  повышается. Аналогично можно объяснить наблюдаемые магнитные свойства системы  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$ . К сожалению, данные по электропроводности твердых растворов, легированных Sb, отсутствуют. Подобие магнитных свойств твердых растворов при замещении серы селеном или сурьмой позволяет надеяться, что  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  в области  $x = 0.05-0.10$  являются ферромагнитными полупроводниками с  $T_c$ , близкой к комнатной температуре.

Качественное замещение сурьмой в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  позволило получить более широкие ряды твердых растворов, поэтому в них можно проследить динамику изменения магнитного порядка. В области малых концентраций Sb ( $x < 0.1$ ) твердые растворы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  остаются нормальными ферромагнетиками и при  $T_c$  испытывают резкий переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Независимо от типа узла замещения (А- или В-подрешетка) температуры  $T_c$  и  $\Theta$  линейно уменьшаются, как при обычном диамагнитном разбавлении. При дальнейшем увеличении  $x$  магнитные свойства показывают ряд особенностей. Переход в магнитоупорядоченное состояние становится размытым, а зависимость  $\chi^{-1}(T)$  имеет выпуклую форму с положительной асимптотической температурой  $\Theta$ , характерную для ферримагнетиков. Размытие перехода не связано с простым диамагнитным разбавлением, поскольку известно [9], что для смеси  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с диамагнитной (Hg,In)-амальгамой даже при небольшом содержании шпинели сохраняется резкий переход при  $T_c$ . Магнитные свойства твердых растворов в области средних концентраций Sb ( $0.1 < x < 0.4$ ) можно объяснить микромагнетизмом. При диамагнитном разбавлении ослабевает ферромагнитный обмен между ближайшими соседями. Конкуренция ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий приводит к образованию ферромагнитных кластеров, которые связаны между собой антиферромагнитно. Устанавливается сложная магнитная структура с замороженным магнитным моментом. Фиксированное в пространстве направление спина кластера может изменяться от точки к точке и быть случайным. Уменьшение концентрации магнитных ионов приводит к уменьшению размеров кластеров. Подтверждением наличия кластеров и уменьшения их размеров с ростом  $x$  в системе  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  могут служить спектры ЯГР [10]. При определенном значении  $x$  твердые растворы становятся антиферромагнитными, что и наблюдается для  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$ . В системе  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  антиферромагнитные соединения не обнаружены, поскольку растворимость сурьмы в ней значительно меньше по сравнению с  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$ .

В работах [4,10,11] магнитные свойства  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  объясняют состоянием спинового стекла. На наш взгляд, в твердых растворах  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  имеет место переход из парамагнитной фазы в состояние микромагнетизма. Спиновые стекла, как и микромагнетики, являются системами со случайным обменом [12]. Спиновое стекло обычно реализуется в металлических соединениях с РККИ-обменом при малой концентрации магнитных ионов, а микто-

магнетизм — при большой концентрации. Им присуще общее сходство некоторых свойств с антиферромагнетиками и ферромагнетиками. Так, для них характерно наличие максимума в температурных зависимостях статической и динамической восприимчивости при очень слабых полях, свойственное антиферромагнетикам. При охлаждении в поле наблюдается остаточная намагниченность, типичная для ферромагнетиков. Особенностью микромагнетизма и спиновых стекол является также большая разница значений намагниченности  $M$  в области низких температур при охлаждении в поле и без поля и быстрое уменьшение  $M$  при охлаждении в поле  $H = 0$ . Ниже температуры максимума  $\chi$  в спиновых стеклах замораживаются отдельные спины в случайном направлении, а в микромагнетиках магнитные моменты кластеров ориентируются случайно, но антиферромагнитно относительно друг друга. Теория пока не дает ответа на вопрос о том, существует ли реальный фазовый переход или имеет место постепенное замораживание спинов. Динамическая восприимчивость  $\chi = \chi' + i\chi''$  в области  $T = 4.2-300$  К для  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) была измерена в работе [11]. Для составов с малым содержанием Sb переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное сопровождается резким уменьшением при  $T_c$  действительной составляющей динамической восприимчивости  $\chi'$ , связанной с обратимыми процессами намагничивания, что согласуется с нашими данными по статической восприимчивости  $\chi$ . В области средних концентраций  $0.1 < x < 0.5$  зависимость  $\chi'(T)$  имеет широкий максимум, который с ростом  $x$  смещается в область меньших температур подобно изменению  $\Theta(x)$ . Резкое уменьшение  $\chi'$  в области низких температур также свидетельствует в пользу микромагнетизма, поскольку измерения проводились в полях, близких к  $H = 0$ . Переход в состояние микромагнетизма в этих твердых растворах, по-видимому, существует реально, на что указывает максимум мнимой составляющей динамической восприимчивости  $\chi''$ , характерный для фазовых переходов второго рода и определяющий потери при перемагничивании. Размытие статической восприимчивости в области перехода для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  может быть связано с неоднородным состоянием соединений из-за образования кластеров [8].

Таким образом, легирование сульфидной шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$  ионами Sb не приводит к простому диамагнитному разбавлению, а сложным образом влияет на магнитную структуру твердых растворов. При замещении в анионной подрешетке магнитный порядок сохраняется. Магнитные свойства  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$  в области  $x = 0.05-0.1$  объясняются образованием антиферронов. При катионном замещении наблюдаются сильные изменения магнитного упорядочения. В области малых концентраций  $x$  твердые растворы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{S}_4$  остаются ферромагнетиками, хотя их  $T_c$  понижается. В области средних концентраций  $0.1 \leq x \leq 0.4$  они становятся магнитно-неоднородными за счет образования кластеров и переходят в микромагнитное состояние. При больших  $x$  преобладает антиферромагнитное взаимодействие между кластерами малых размеров, поэтому  $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_4$  становится антиферромагнетиком. Исследование электрических свойств трех систем твердых растворов позволит выявить полупроводниковые составы с высокими  $T_c$ . Наиболее перспективной в этом отношении является система  $\text{CuCr}_2\text{S}_{4-x}\text{Sb}_x$ .

- [1] Самохвалов А.А., Арбузова Т.И., Бабушкин В.С., Гижевский Б.А., Лошкарева Н.Н., Симонова М.И., Чеботаев Н.М. ФТТ **22**, 1, 250 (1980).
- [2] Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М. (1972). 405 с.
- [3] Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Кеслер Я.А. Магнитные полупроводники-халькогенидные шпинели. М. (1981). 279 с.
- [4] Кеслер Я.А., Королева Л.И., Михеев М.Г., Одинцов А.Г., Филимонов Д.С., Сайфуллаева Д.А. Тез. докл. 13 Всесоюз. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Астрахань (1992). Ч. 2. С. 137-138.
- [5] Королева Л.И., Шалимова М.А. ФТТ **21**, 2, 449 (1979).
- [6] Ковтун Н.М., Найден Е.П., Прокопенко В.К., Шемяков А.А. ЖЭТФ **77**, 1, 404 (1979).
- [7] Эмирян Л.М., Гуревич А.Г., Шукюров А.С., Бержанский В.Н. ФТТ **23**, 10, 2916 (1981).
- [8] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М. (1979). 347 с.
- [9] Чеботаев Н.М., Арбузова Т.И., Самохвалов А.А. ФТТ **32**, 8, 2460 (1990).
- [10] Губайдулин Р.К., Сафин Ш.Р., Садыков Р.А. и др. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Прикладная мессбауэровская спектроскопия». Казань (1990). С. 20.
- [11] Марук С.В., Садыков Р.А., Аминов Т.Г., Америкова Е.В., Руднев А.В. Тр. ИОФ РАН **44**, 173 (1993).
- [12] Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М. (1988). 303 с.