

7. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1963, 1100 с.
8. Бойко В. И. Электронное уширение перекрывающихся спектральных линий.— ЖЭТФ, 1975, 68, вып. 3, 855—865.
9. Гинзбург В. Л., Рухадзе А. А. Волны в магнитоактивной плазме. М., 1975, 256 с.

Поступила в редакцию
28.06.78

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 538.22

**К. П. БЕЛОВ, Л. И. КОРОЛЕВА, М. А. ШАЛИМОВА,
В. Ю. ПАВЛОВ, И. В. ГОРДЕЕВ, Я. А. КЕСЛЕР**

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ ШПИНЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

$\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Существующие в настоящее время магнитные полупроводники, как на основе редкоземельных халькогенидов, так и халькогенидные шпинели, обладают низкотемпературными точками Кюри (значительно ниже комнатной температуры). Очень важным в практическом отношении является изыскание составов магнитных полупроводников с точками Кюри выше комнатной температуры. Нами изучалась система халькогенидных шпинелей $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Согласно данным [1—5] она интересна с точки зрения электрических и магнитных свойств, так как в ней наблюдается переход от ферромагнетизма и полупроводниковой проводимости (CoCr_2S_4) к ферромагнетизму с высокой точкой Кюри ~ 377 К и металлической проводимости (CuCr_2S_4).

Синтез твердых растворов системы $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,5; 0,7; 0,8; 1,0$) проводился как из индивидуальных хромитов CoCr_2S_4 и CuCr_2S_4 , так и из простых веществ. Установлено, что период решетки нелинейно изменяется с составом (рис. 1), что согласуется с литературными данными Лутца [5]. Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех перечисленных выше составов.

В широкой области температур экспериментально изучены температурные зависимости намагниченности, парамагнитной восприимчивости, электросопротивления и измерен магнитный момент на молекулу при 4,2 К у всех перечисленных выше составов.

Парамагнитная восприимчивость на моль χ_m измерялась с помощью горизонтальных торсионных весов с электромагнитной компенсацией. Намагниченность образцов σ измерялась вибрационным магнитометром. Омические контакты для измерения удельного электросопротивления ρ создавались втиранием индий-галлиевой пасты. Сопротивление контактов было менее 10% сопротивления образцов. Измерение сопротивления производилось мостовым методом на постоянном токе. В качестве «нуль-прибора» использовался самописец ПДС-021. Изменение сопротивления образца с температурой измерялось по раскомпенсации моста, предварительно проградуированной по эталонному сопротивлению. На вход Y самописца подавалась ЭДС от трех термопар, соединенных последовательно и расположенных в непосредственной близости от образца. В сверхпроводящем соленоиде в полях до 55 кЭ баллистическим методом были сняты зависимости намагниченности об-

разцов от поля при 4,2 К. Градуировка баллистической установки производилась по образцу из никеля (очищенного электролитическим методом), имеющему форму, идентичную с формой исследуемого образца.

Из кривых $\sigma(H)$ при разных температурах (начиная с 77 К) методом термодинамических коэффициентов [6] были рассчитаны ферромагнитные точки Кюри (Нееля) T_c всех исследованных составов. Парамагнитные температуры Кюри θ были получены из кривых $1/\chi_M(T)$ путем продолжения их до пересечения с осью температур.

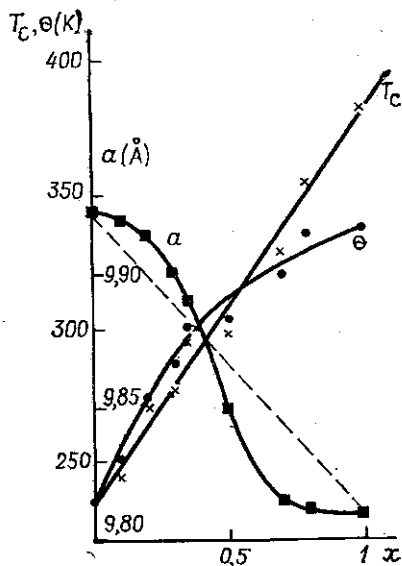


Рис. 1. Зависимость параметра решетки a , ферро- (T_c) и парамагнитной (θ) точек Кюри (Нееля) от содержания меди в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$. Пунктиром показана зависимость $a(x)$, если бы она подчинялась закону Вегарда

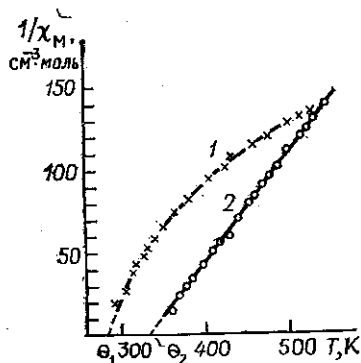


Рис. 2. Зависимость обратной молярной парамагнитной восприимчивости $1/\chi_M$ от температуры для составов: $\text{Cu}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (1) и $\text{Cu}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ (2)

Физические свойства системы $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ представлены в таблице. Распределение валентности между ионами принято нами в соответствии с формулой $\text{Cu}_x^{2+}\text{Co}_{1-x}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]\text{S}_4^{2-}$. Однако, по данным других авторов, возможны разновалентные состояния меди (Cu^{4+} , Cu^{2+}) и кобальта (Co^{2+} , Co^{3+}) и другие валентные модели, например, $\text{Cu}_x^{1+}\text{Co}_x^{3+}\text{Co}_{1-2x}^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]\text{S}_4$ [1, 4].

Кривые зависимости намагниченности от температуры начиная с 77 К для всей системы имеют обычный вейссовский вид, характерный для ферро- и ферримагнетиков, в то же время вид кривых обратной парамагнитной восприимчивости от температуры резко меняется с изменением содержания меди. Имеется постепенный переход от закона Нееля к закону Кюри — Вейсса (см. рис. 2 и таблицу). Состав с $x=0,5$ является переходным. Отсюда мы делаем заключение, что переход от ферримагнетизма к ферромагнетизму при увеличении содержания меди в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ осуществляется для $x > 0,5$.

На рис. 1 показаны также зависимости ферро- и парамагнитных точек Кюри (Нееля) от состава. Обычно для ферро- и ферримагнетиков $\theta \geq T_c$, что объясняется существованием ближнего порядка в расположении спинов. Однако из рисунка видно, что $\theta < T_c$ при $x > 0,5$,

| z | $a, \text{ \AA}$ | $T_c, \text{ K}$ | $\theta, \text{ K}$ | $\lambda_{4,2} \text{ K, } \mu\text{Б/молек}$ | Закон изменения χ_M | S_M эксл | $\chi_M \cdot 10^3$ см ³ ·моль ⁻¹ (400K) | Электрические свойства | $\rho_{100 \text{ K}}$ Ом·см | $\rho_{300 \text{ K}}$ Ом·см | $\lg \rho_{300 \text{ K}}$ Ом·см | $E_a (T < T_c)$, эВ | $E_a (T > T_c)$, эВ |
|------|------------------|------------------|---------------------|---|--------------------------|------------|--|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
| 0 | 9,923 | 235 | 235 | 2,02 | Нееля | 6,30 | 8,3 | полупроводник, p-тип | $4 \cdot 10^2$ | 80 | 1,9 | 0,015 | 0,30 |
| 0,1 | 9,920 | 245 | 250 | 2,10 | » | 6,00 | 6,1 | » | $1,2 \cdot 10^2$ | 30 | 1,48 | 0,010 | 0,07 |
| 0,2 | 9,915 | 270 | 274 | 2,13 | » | 5,40 | 8,00 | » | 5,00 | 3,0 | 0,48 | 0,006 | 0,05 |
| 0,3 | 9,900 | 282 | 286 | 2,15 | » | 4,50 | 11,4 | » | 1,40 | 0,80 | -0,10 | 0,005 | 0,02 |
| 0,35 | 9,890 | 295 | 300 | 2,50 | » | 3,40 | 9,50 | » | 0,18 | 0,08 | -1,10 | 0,004 | 0,007 |
| 0,5 | 9,850 | 298 | 304 | 2,65 | » | 1,40 | 7,10 | » | 0,11 | 0,075 | -1,12 | 0,002 | 0 |
| 0,7 | 9,816 | 329 | 319 | 3,20 | Кюри — Вейсса | 1,33 | 16,1 | » | 0,10 | 0,045 | -1,35 | 0,002 | 0 |
| 0,8 | 9,813 | 355 | 335 | 3,70 | » | 1,54 | 23,8 | » | — | — | — | — | — |
| 1 | 9,813 | 377 | 335 | 4,32 | » | 1,80 | 28,6 | слабый металл, p-тип | 0,02 | 0,04 | -1,5 | 0 | 0 |

т. е. составы с $x > 0,5$ являются ферромагнетиками с аномальным расположением ферро- и парамагнитных точек Кюри. Природа этого явления пока до конца не ясна. Одной из причин может быть существование для этих составов магнитных фазовых переходов 1-го рода ферромагнетизм — парамагнетизм, рассмотренных в [7]. Подтверждением этому служит обнаруженный нами гистерезис намагниченности для составов с $x=0,8$ и $x=1$. Для практических применений важно, что точки Кюри составов с $x > 0,5$ лежат выше комнатной температуры.

Из зависимости намагниченности образцов от магнитного поля при 4,2 К был вычислен магнитный момент насыщения на молекулу $n_{4,2}$ к для всех составов (таблица и рис. 3). На рис. 3 также дано изменение с x теоретического магнитного момента насыщения на молекулу $n_B^{\text{теор}}$, который вычислялся исходя из валентной формулы $\text{Cu}_x^{2+} \text{Co}_{1-x}^{2+} [\text{Cr}_2^{3+}] \text{S}_4^{2-}$. Мы полагали следующие значения для магнитных моментов ионов: $n_B(\text{Cu}^{2+}) = -1 \mu_B$ (для простоты расчетов в дальнейшем магнитный момент меди считается локализованным на ионе меди, хотя данные нейтронной дифракции говорят о размазанности его по решетке [8]), $n_B(\text{Co}^{2+}) = -3,6 \mu_B$ (значение g -фактора для Co^{2+} , равное 2,4, взято из работы [3]). Отсюда получается следующее значение для магнитного момента на молекулу:

$$n_B^{\text{теор}}(\text{Cu}_x \text{Co}_{1-x} \text{Cr}_2 \text{S}_4) = 2,4 + 2,6 x.$$

Из рис. 3 видно, что на опыте не наблюдается линейной неелевской зависимости (ср. кривые 3 и 4), а также то, что экспериментальные значения магнитного момента занижены по сравнению с теоретическими.

Для составов $0 \leq x \leq 0,5$ с нелинейным (неелевским) видом функции $1/\chi_M(T)$ была вычислена константа Кюри-Вейсса $C_M^{\text{эксп}}$ исходя из уравнения асимптоты к кривой (гиперболе) $1/\chi_M = \frac{T - \theta_a}{C_M^{\text{эксп}}}$, где θ_a — асимптотическая точка Кюри. Для составов $0,5 < x \leq 1$ с линейным видом функции $1/\chi_M(T)$ была вычислена $C_M^{\text{эксп}}$ исходя из закона Кюри-Вейсса

$$1/\chi_M = \frac{T - \theta}{C_M^{\text{эксп}}}.$$

Зависимость $C_M^{\text{эксп}}(x)$ дана в таблице и на рис. 3.

По теории Нееля для двух коллинеарных не эквивалентных подрешеток A и B была рассчитана константа Кюри — Вейсса на моль $C_M^{\text{теор}}$ как сумма констант двух подрешеток:

$$C_M^{\text{теор}} = C_A + C_B,$$

где

$$C_i = N_A x_i g_i^2 S_i (S_i + 1) \mu_B^2 / 3k_B \quad (i = A, B).$$

Здесь N_A — число Авогадро, k_B — постоянная Больцмана, g_i — фактор спектроскопического расщепления для i -го иона, S_i — спин i -го иона, x_i — количество ионов сорта i в одной молекуле. Тетраэдрическая подрешетка A неоднородна с точки зрения неэквивалентности узлов по сорту заполняющих их ионов, поэтому она, в свою очередь, разбивается на подрешетку меди и подрешетку кобальта. Для трех сортов ионов $C^{\text{теор}}$ в расчете на 1 ион равны:

$$C^{\text{теор}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,375; \quad C^{\text{теор}}(\text{Co}^{2+}) = 2,7$$

(g -фактор Co^{2+} считаем равным 2,4); $C^{\text{теор}}(\text{Cr}^{3+}) = 1,875$. В итоге получаем

$$C_M^{\text{теор}}(\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4) = 6,45 - x \cdot 2,325.$$

Из рис. 3 видно сильное расхождение между $C_M^{\text{теор}}$ и $C_M^{\text{эксп}}$. Удовлетворительное согласие между экспериментом и теорией получается лишь для $x = 0 - 0,1$. В то время как $C_M^{\text{теор}}$ линейно зависит от x , зависимость $C_M^{\text{эксп}}(x)$ нелинейна и немонотонна, причем $C_M^{\text{теор}} > C_M^{\text{эксп}}$.

Наиболее вероятными причинами таких расхождений между $C_M^{\text{теор}}$ и $C_M^{\text{эксп}}$, а также между $n_{4,2\text{К}}$ и $n_B^{\text{теор}}$ кажутся следующие: 1) возможность существования другого исходного валентного распреде-

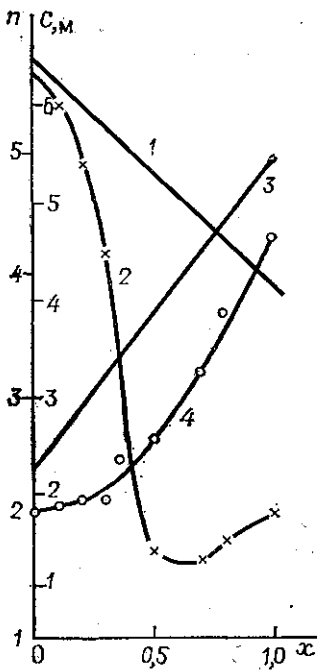


Рис. 3. Концентрационные зависимости констант Кюри $C_M^{\text{теор}}$ (1) и $C_M^{\text{эксп}}$ (2) в $\text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$, а также магнитных моментов $n_B^{\text{теор}}$ (3) и $n_{4,2\text{К}}$ (4) в $\mu_B/\text{моль}$. в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

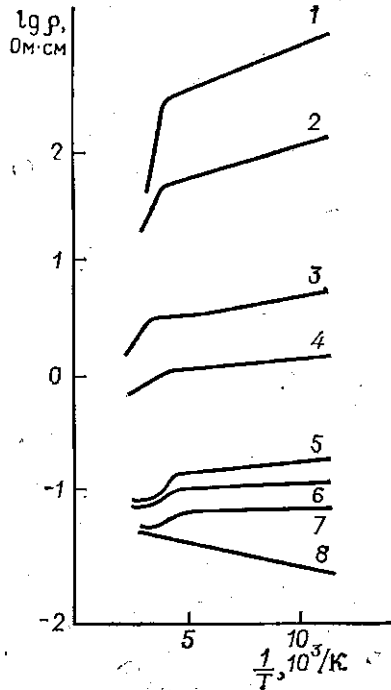


Рис. 4. Зависимость логарифма удельного электросопротивления от обратной температуры в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$: $x=0$ (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,35 (5); 0,5 (6); 0,7 (7) и 1,0 (8).

ления или его изменения с температурой, 2) неколлинеарность магнитных моментов подрешеток, 3) неправомерность допущения однородности подрешетки A и локализации магнитного момента иона Cu^{2+} на узлах меди. Очевидно, свойства системы $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ значительно сложнее по сравнению с неелевским ферримагнетиком с двумя коллинеарными подрешетками. Совместное рассмотрение поведения $n_{4,2\text{К}}$ и

$\chi_M^{\text{экс}}$ говорит о переходе к ферромагнитному упорядочению между А- и В-подрешетками при $x > 0,5$.

Электрические свойства системы также подробно исследованы (таблица и рис. 4). Данные по электросопротивлению крайних составов $x=0$ и $x=1$ согласуются с [2]. Коэффициент термоЭДС положителен для всех составов [5], что говорит о p -типе проводимости в системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$.

Из рис. 4 видно, что вплоть до $x=0,7$ при низких температурах (начиная с 77 К) наблюдается полупроводниковая проводимость. Для чистого CoCr_2S_4 в точке Кюри $T_C=235$ К имеется резкий излом кривой $\lg \rho$. По мере увеличения x эта особенность сглаживается, но все же существует вплоть до $x=0,7$. При температурах выше T_C для малых x наблюдается резкое падение сопротивления с температурой. По мере увеличения x это падение уменьшается, но быстрее, чем при $T < T_C$. Так, для $x \geq 0,35$ сопротивление при $T \geq 300$ К почти не зависит от температуры. При каждой фиксированной температуре сопротивление монотонно падает с увеличением x (таблица и рис. 4). Из прямолинейных участков кривых $\lg \rho$ при $T < T_C$ и $T > T_C$ была вычислена энергия активации проводимости E_a (см. таблицу) для всех составов, за исключением CuCr_2S_4 , обладающего металлической проводимостью. Энергия активации при $T < T_C$ и $T > T_C$ монотонно падает с увеличением x , но для $T > T_C$ это падение быстрее. Отсюда следует, что составы с $0 \leq x \leq 0,35$ являются обычными полупроводниками с красным сдвигом ширины запрещенной зоны при уменьшении температуры (что можно объяснить спиновым расщеплением энергетических зон носителей при увеличении магнитного порядка), в то время как составы с $0,35 < x < 1$ являются полупроводниками со слабым голубым сдвигом (см. таблицу).

Итак, в исследованной системе $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ составы с $0,5 < x < 1$ являются ферромагнитными полупроводниками с точками Кюри выше комнатной температуры, с аномальным расположением ферро- и парамагнитных точек Кюри и с голубым сдвигом ширины запрещенной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lotgering F. K. Ferromagnetism in spinels: CuCr_2S_4 and CuCr_2Se_4 —Solid State Commun., 1964, 2, N 2, 55—56.
2. Bouchard R. J., Russo P. A., Wold A. Preparation and electrical properties of some thiospinels.—Inorganic Chem., 1965, 4, N 5, 685—688.
3. Lotgering F. K. Mixed crystals between binary sulphides or selenides with spinel structure.—J. Phys. Chem. Sol., 1968, 29, N 4, 699—709.
4. Goodenough J. B. Descriptions of outer d-electrons in thiospinels.—J. Phys. Chem. Sol., 1969, 30, N 2, 261—280.
5. Lutz H. D. von, Becker R. A., Türk W. von, Buch V. Mischkristallbildung in den Systemen $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ und $\text{Co}_{1-x}\text{CuCr}_2\text{S}_4$.—Monatshefte für Chemie, 1973, 104, 572—578.
6. Белов К. П. Упругие, тепловые и электрические явления в ферромагнитных металлах. М., 1951, 256 с.
7. Белов К. П., Королева Л. И., Шалимова М. А., Баторова С. Д. Фазовый переход первого рода ферромагнетизм—парамагнетизм в CuCr_2Se_4 .—Физ. тв. тела, 1975, 17, № 2, 322—323.
8. Robbins M., Lehmann H. W., White J. G. Neutron diffraction and electrical transport properties of CuCr_2Se_4 .—J. Phys. Chem. Sol., 1967, 28, N 6, 897—902.

Поступила в редакцию
22.02.78