

# Магнитные свойства кристаллов тройного соединения $\text{FeIn}_2\text{S}_4$

© И.В. Боднар<sup>†</sup>, С.В. Труханов\*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Белоруссия

\* Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 22 декабря 2010 г. Принята к печати 28 декабря 2010 г.)

Направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный метод Бриджмена) выращены кристаллы тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . Определен состав полученных кристаллов и их кристаллическая структура. Проведены исследования магнитных свойств кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  в интервале температур 4–310 К и в магнитных полях 0–140 кЭ. Показано, что исследуемые кристаллы являются парамагнетиками вплоть до  $\sim 12$  К, а удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Установлен антиферромагнитный характер косвенных взаимодействий между катионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Обсуждаются наиболее вероятные причины и механизм образования магнитного состояния в кристаллах  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ .

## 1. Введение

Тройное соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  относится к группе разбавленных магнитных полупроводников, которые в последнее время привлекают внимание различных групп исследователей. Связано это прежде всего с перспективностью их использования для целей спинтроники [1], а также для создания приборов различного назначения: диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, модуляторов света и других устройств [2–5]. В данной работе представлены результаты исследования магнитных свойств кристаллов тройного соединения в интервале температур  $T = 4\text{--}300$  К.

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена). Металлические компоненты (железо и индий) полупроводниковой степени чистоты, взятые в стехиометрических соотношениях, загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком относительно стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом  $\sim 2.0$  атм. После откачки ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, а сера — в „холодной“ зоне. Температуру „горячей“ зоны устанавливали  $\sim 1400$  К. Температуру „холодной“ зоны, где находилась сера, повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до 680–700 К и выдерживали на этом уровне в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания реакции температуру с такой же скоростью повышали до 950 К с повторной

выдержкой в течение 1 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры „горячей“ зоны со скоростью  $\sim 2$  К/ч. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 200 ч. Выращенные в таких условиях кристаллы были крупноблочными с размерами отдельных блоков  $10 \times 5 \times 3$  мм.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла  $\pm 5\%$ .

Равновесность выращенных кристаллов соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения  $2\theta$  со скоростью 0.5 град/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Исследования удельного магнитного момента  $M$  были выполнены с помощью универсальной криогенной высокопольной измерительной системы (Liquid Helium Free High Field Measurement System, Cryogenic Ltd, London, UK) в интервалах температур  $T = 4\text{--}310$  К и полей  $H = 0\text{--}140$  кЭ. Указанные измерения проводились на монокристаллических образцах, вырезанных из полученных слитков, со средними размерами  $2 \times 3 \times 5$  мм. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC). Измерения удельного магнитного момента при использовании режима полевого охлаждения (FC) были выполнены

<sup>†</sup> E-mail: chemzav@bsuir.by

в прямом и обратном направлениях изменения температуры. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров ( $T_f$ ) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой. Температуры начала расходимости ZFC- и FC-кривых при возрастании ( $T_{rev}$ ) и уменьшении ( $T_x$ ) температуры определялись в точках, для которых различия превышали 3%. Температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) определялась по температурной зависимости FC-кривой как точка, эквивалентная точке минимума производной FC-кривой по температуре,  $\min\{dM/dT\}$ . Спонтанный атомный магнитный момент ( $\sigma_s$ ) определялся по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Анализ экспериментальных данных и численные расчеты выполнены с помощью компьютерной программы Origin 7.5.

### 3. Экспериментальные результаты

Результаты микронзондовых рентгеноспектральных измерений  $FeIn_2S_4$  показали, что содержание элементов в выращенных кристаллах (Fe:In:S = 14.07:28.44:57.49 ат%) хорошо согласуется с заданным составом исходной шихты (Fe:In:S = 14.29:28.57:57.14 ат%).

Из рентгеновских исследований установлено, что на всех зарегистрированных дифрактограммах присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых  $2\theta > 60^\circ$ , равен  $a = (10.613 \pm 0.005) \text{ \AA}$ , что согласуется как с нашими данными [4], так и результатами других авторов [6].

Результаты магнитных измерений показали, что исследуемые кристаллы  $FeIn_2S_4$  являются парамагнетиками вплоть до  $\sim 12 \text{ K}$  (рис. 1). Удельный магнитный момент  $M$  монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 10 кЭ температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) составляет  $\sim 16.8 \text{ K}$ . С увеличением поля до 50 кЭ температура магнитного упорядочения  $T_{mo}$  смещается в сторону высоких температур и достигает  $\sim 21.5 \text{ K}$ . Установлено отсутствие различий при измерении FC-кривых в прямом и обратном направлениях изменения температуры, что наблюдается при классических магнитных переходах II рода. В области 12 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Этот факт указывает на наличие еще одного магнитного фазового перехода. Такое поведение характерно для антиферромагнитного состояния [7]. Температура этого перехода составляет  $\sim 12.5 \text{ K}$  в поле 10 кЭ и уменьшается до  $\sim 11.9 \text{ K}$  в поле 50 кЭ.

Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния были выполнены измерения полевых зависимостей удельного магнитного момента

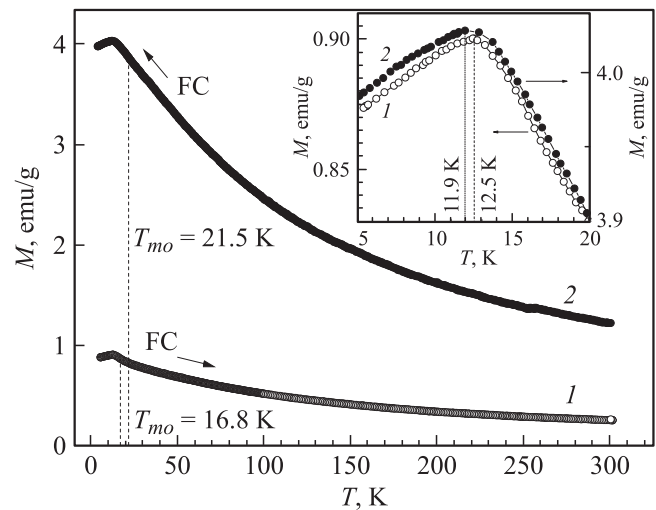


Рис. 1. Температурные зависимости удельного магнитного момента  $M$  в поле 10 (1) и 50 кЭ (2). На вставке — поведение удельного магнитного момента в области низкотемпературного фазового перехода.

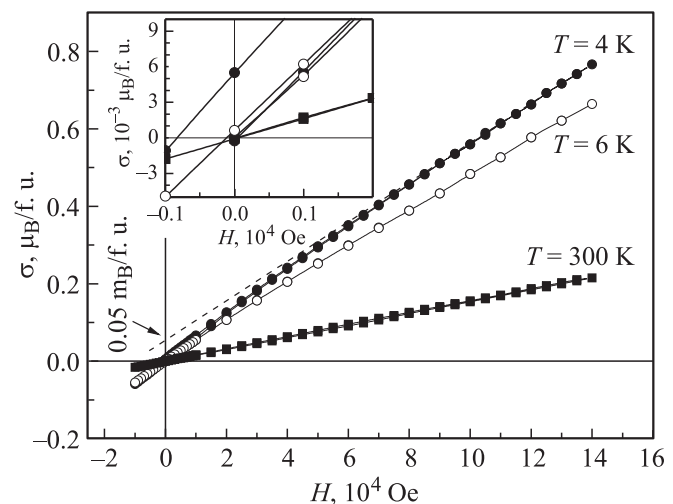
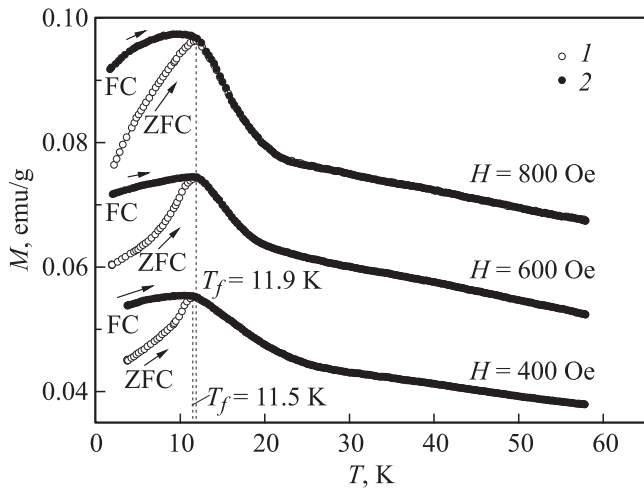


Рис. 2. Полевые зависимости атомного магнитного момента при температурах 4, 6 и 300 К. На вставке — поведение атомного магнитного момента в области слабых полей.

(рис. 2). Видно, что вплоть до температуры 4 К все полевые зависимости почти линейны, что характерно для парамагнитного состояния. С уменьшением температуры от 300 до 4 К атомный магнитный момент  $\sigma$  во внешнем магнитном поле 140 кЭ возрастает от  $0.22 \mu_B/\text{ф.е.}$  до  $0.77 \mu_B/\text{ф.е.}$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора, ф.е. — формульная единица). Даже в таком большом поле атомный магнитный момент не достигает максимально возможной для катиона  $Fe^{2+}$  величины в случае 100%-й спиновой поляризации, которая составляет  $\sim 4 \mu_B$ . В низкотемпературной области ( $< 12 \text{ K}$ ) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы, свойственные ферромагнитному упорядоченному состоянию или



**Рис. 3.** Температурные ZFC- (1) и FC-зависимости (2) удельного магнитного момента в полях 400, 600 и 800 Э.

наличие ферромагнитных корреляций ближнего порядка [8]. Такое поведение не соответствует однородному антиферромагнитному состоянию. При 4 К спонтанный атомный магнитный момент  $\sigma_s$  равен  $\sim 0.05 \mu_B/\text{ф.е.}$

Результаты измерения температурных ZFC- и FC-зависимостей удельного магнитного момента в слабых полях представлены на рис. 3. Установлено, что в низкотемпературной области ( $< 12$  К) как ZFC-, так и FC-кривые являются спадающими с уменьшением температуры, причем ZFC-кривые спадают более резко. На ZFC-кривых наблюдается пик, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла [9]. Температура замерзания  $T_f$  почти постоянна в слабых полях.

Магнитные полупроводники характеризуются, как правило, наличием так называемого косвенного обменного взаимодействия между  $d$ -ионами. В кристаллической решетке магнитного полупроводника  $d$ -катионы разделены немагнитными катионами и поэтому волновые функции  $d$ -электронов не перекрываются. Прямое обменное взаимодействие между ними отсутствует. Однако возникает косвенное взаимодействие, обусловленное тем, что волновые функции  $d$ -катионов перекрываются через волновые функции немагнитных катионов. Как правило, для вырожденных магнитных полупроводников косвенное 90-градусное обменное взаимодействие является антиферромагнитным. Согласно эмпирическим правилам Гуденафа–Канамори [10], косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на частично заполненных, а также полностью незаполненных энергетических уровнях, являются отрицательными. Таким образом, косвенное обменное взаимодействие  $\text{Fe}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$  между катионами  $\text{Fe}^{2+}$ , находящимися в А-подрешетке структуры шпинели  $\text{AB}_2\text{C}_4$ , должно быть антиферромагнитным. Антиферромагнитное состояние в соединении  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  ранее было обнаружено другими авторами [11]. Это реализуется в случае нормальной

шпинели. Если наблюдается некоторая степень обращенности структуры шпинели, т.е. частичное заполнение А-подрешетки катионами индия, происходит обрыв протяженных обменно-связанных цепочек  $\text{Fe}^{2+}-\text{S}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$ . Это так называемое диамагнитное разбавление, которое может приводить к формированию неоднородного магнитного состояния. Косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на полностью и частично заполненных энергетических уровнях, а также полностью незаполненных энергетических уровнях, являются положительными. Таким образом, в разбавленной магнитной подсистеме могут появляться ферромагнитные корреляции ближнего порядка. Конкуренция антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий между катионами железа приводит к фрустрации обменных связей и образованию однородного магнитного фазового состояния — спинового стекла. Обменная связь называется фрустрированной, если взаимная ориентация соответствующих магнитных моментов не совпадает по знаку с их обменными взаимодействиями [12]. Состояние спинового стекла наблюдалось ранее другими авторами в соединении  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$ , подобном соединению  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , исследованному в настоящей работе [13].

Среди многих типов магнитоупорядоченных веществ особое место принадлежит так называемым спиновым стеклам. Ориентация магнитных моментов спинового стекла в области температур ниже некоторой критической  $T_f$  не имеет никакой пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом, подобно расположению атомов в обычном стекле. Для спинового стекла наблюдаются ферромагнитные корреляции ближнего порядка. В отличие от парамагнетиков, где магнитные моменты флуктуируют во времени, спиновые стекла характеризуются „замороженными“ магнитными моментами, т.е. ненулевыми средними по времени векторными величинами. Состояние типа кластерного спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких как сплавы  $\text{Co}-\text{Cu}$  и  $\text{Co}-\text{Ag}$  [14,15]. В них ферромагнитные кластеры внедрены в неферромагнитную матрицу. Уменьшение температуры замерзания  $T_f$  свидетельствует об уменьшении среднего размера ферромагнитно упорядоченных кластеров. Можно выполнить количественную оценку среднего размера ферромагнитных кластеров. С этой целью необходимо использовать формулу Бина–Ливенстона [16], связывающую средний размер ферромагнитных кластеров с константой магнитной кристаллографической анизотропии, представляющей собой не что иное, как объемную плотность энергии магнитной кристаллографической анизотропии, и критической температурой  $T_f$ :

$$\langle K \rangle \langle V \rangle = k_B T_f,$$

где  $\langle K \rangle$  — среднее значение константы магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнитного кластера,  $\langle V \rangle$  — его средний объем,  $k_B$  — постоянная

Больцмана,  $T_f$  — температура замерзания (максимум на ZFC-кривой). Константы анизотропии можно получить из уравнения для энергии магнитной кристаллографической анизотропии в плоскости (100):

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta,$$

где  $K_1, K_2$  — константы магнитной кристаллографической анизотропии,  $\theta$  — угол между направлением намагниченности и осью [010]. Энергия магнитной кристаллографической анизотропии определяется площадью между кривыми  $\sigma(H)$ , измеренными для монокристаллов вдоль направлений [010] и [001]. Так, для анион-дефицитного манганита  $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$  средний размер ферромагнитных включений составляет  $\sim 10$  нм [9]. Температура расхожимости ZFC- и FC-кривых, измеренных в одинаковом режиме изменения температуры  $T_{\text{rev}}$ , определяет максимальный размер ферромагнитного кластера [17], который в данном случае почти совпадает со средним размером.

Свойства спинового стекла поняты далеко не полностью. Понимание природы магнитного состояния спинового стекла важно для развития фундаментальной физики. Это понимание может привести к новым применениям спиновых стекол. Ранее была установлена аналогия между набором почти вырожденных метастабильных низколежащих состояний охлажденных спиновых стекол и функцией человеческой памяти [18]. Поэтому возможно, что изучение спиновых стекол будет способствовать созданию более совершенных принципов компьютерной памяти [19].

#### 4. Заключение

Проведены исследования удельного магнитного момента кристаллов тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  в интервалах температур 4–310 К и магнитных полей напряженностью 0–140 кЭ. Результаты магнитных измерений показали, что исследуемые кристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  являются парамагнетиками вплоть до  $\sim 12$  К. Показано, что удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Установлен преимущественно антиферромагнитный характер косвенных обменных взаимодействий между катионами  $\text{Fe}^{2+}$ . Обнаружено наличие ферромагнитных корреляций ближнего порядка. Основным магнитным фазовым состоянием исследуемого соединения является состояние спинового стекла с температурой замерзания  $\sim 12$  К. С увеличением внешнего магнитного поля температура замерзания незначительно уменьшается. Обсуждаются наиболее вероятные причины и механизм образования магнитного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф10МЛД-001).

#### Список литературы

- [1] А.В. Огнев, А. Самардак. Вестн. ДВО РАН, № 4, 70 (2006).
- [2] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [3] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. Nature, **402**, 790 (1999).
- [4] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1549 (2009).
- [5] И.В. Боднар, С.А. Павлоковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [6] H.D. Lutz, M. Feher. Spectrochim. Acta, **27A**, 357 (1971).
- [7] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела (М., Наука, 1978) с. 547.
- [8] С.В. Труханов. ЖЭТФ, **128**, 597 (2005).
- [9] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, H. Szymczak. ЖЭТФ, **138**, 236 (2010).
- [10] J.V. Goodenough. Phys. Rev., **100**, 564 (1955).
- [11] T. Kanomata, H. Ido, T. Kaneko. J. Phys. Soc. Jpn., **34**, 554 (1973).
- [12] S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, H. Szymczak et al. J. Phys. Chem. Sol., **67**, 675 (2006).
- [13] V. Sagredo, M.C. Mororón, L. Betancourt, G.E. Delgado. J. Magn. Magn. Mater., **312**, 294 (2007).
- [14] S. Nafis, J.A. Woollam, Z.S. Shan, D.J. Sellmyer. J. Appl. Phys., **70**, 6050 (1991).
- [15] F. Conde, C. Gomez-Polo, A. Hernando. J. Magn. Magn. Mater., **138**, 123 (1994).
- [16] C.P. Bean, J.D. Livingstone. J. Appl. Phys., **30**, S120 (1959).
- [17] С.В. Труханов. ЖЭТФ, **127**, 107 (2005).
- [18] В. Кинцель. УФН, **152**, 123 (1987).
- [19] M.H. Kruder, A.B. Bortz. Phys. Today, **37**, 20 (1984).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Magnetic properties of $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ternary compound crystals

I.V. Bodnar, S.V. Trukhanov\*

Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

\* Scientific-Practical Materials Research Centre,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

**Abstract**  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  ternary compound crystals have been grown by directed flux crystallization (horizontal Bridgman method). The composition of the crystals obtained and their structure have been determined. For the  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  crystals magnetic properties have been investigated in 4–310 K temperature and 0–140 kOe magnetic field ranges. It is shown that the crystals investigated are paramagnetics down to  $\sim 12$  K, the specific magnetic moment monotonically rises with temperature decrease. The antiferromagnetic character of indirect interactions between  $\text{Fe}^{2+}$  cations has been established. The most likely reasons and mechanism of magnetic phase formation for  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  crystals are discussed.