### МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Департамент «ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ» Кафедра физики конденсированного состояния

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ВАНАДИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>

Направление подготовки «03.04.02 Физика» Магистерская программа «Физика конденсированного состояния»

Допустить к защите: Зав. кафедрой: д. ф.-м. н., проф. Германенко А.В.

Магистерская диссертация Хоссени Уиссам Адел Лотфи

Нормоконтролер:

к. ф.-м. н., доц. Селезнева Н.В.

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доц. Селезнева Н.В.

Екатеринбург 2017

#### РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 76 страницы, 58 рисунков, 4 таблиц, 34 библиографических наименований.

# ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ВАНАДИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

## СИСТЕМЫ Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>

В магистерской диссертации представлены экспериментальные данные по впервые синтезированной системе Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Синтез образцов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгенографическая аттестация образцов проводилась на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK $\alpha$ -излучении. Установлено, что замещение железа ванадием является не ограниченным. В работе выполнено исследование теплового расширения и электросопротивления. Для всей системы Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> на температурных зависимостях теплового расширения и электросопротивления наблюдаются аномалии в интервале температур 150 К < *T* < 165 К, которая обусловлена структурными фазовыми переходами. Установлено, что данный переход является переходом первого рода.

Для получения информации о характере замещения и для выявления изменений магнитных свойств в результате замещений были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности. Замещение атомов железа ванадием сопровождается монотонным снижением температуры магнитного фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние для  $V_7Se_8$ . Установлено, что величина результирующей намагниченности соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, измеренной при низких температурах, также как и коэрцитивная сила, изменяется немонотонно с ростом концентрации ванадия.

Результаты работы опубликованы в сборниках тезисов:

- Упорядочение в минералах и сплавах 19-й международный симпозиум, 10-15 сентября 2016 г., г. Ростов-на-Дону-пос. Южный;
- 2. VIII Всероссийская молодёжной научной конференции минералы: строение, свойства, методы исследования, 17-20 октября 2016 г., г. Екатеринбург.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-02-00480 и 16-03-00733) программы УрО РАН (проект № 15-17-2-22).

# содержание

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ
Error! Bookmark not defined.
ВВЕДЕНИЕ5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР7
1.1 Кристаллическая структура халькогенидов переходных металлов типа NiAs
1.1.1 Кристаллическая структура и физические свойства соединений Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub> и
V7Se8
1.1.2. Физические свойства бинарных соединений M <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>
(M=Fe,V)16
1.1.3. Фазовые диаграммы систем V-Se и Fe-Se
1.2. Влияние замещения по катионной подрешетке на кристаллическую структуру и
2. ПОСТАПОВКА ЗАДАЧИ
3.1. Твердофазный синтез поликтристаллических материалов
3.2. Аттестация полученных образцов
3.3. Метолика измерения магнитной восприимнивости 40
3 3 1. Определение параметров уравнения Кюри-Вейсса 41
5.5.2. Связь макроскопических и микроскопических параметров42
3.4. Методы измерения электросопротивления
3.5. Измерение теплового расширения
3.5.1. Фазовые переходы45
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ48
4.1. Структурные изменения в соединениях Fe <sub>7-y</sub> V <sub>y</sub> Se <sub>8</sub> , вызванные замещением железа
48 A 2 D
4.2. Влияние замещения на кинетические своиства соединении $Fe_{7-y}V_ySe_8$
4.3. Изменение магнитного состояния системы $Fe_{7-y}V_ySe_8$
Выводы73
Список питературы 74
chinok anti-put yput

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- СКВИД сверхпроводящий квантовый интерферометр;
- а, с параметры элементарной ячейки;
- $\vec{B}$  вектор магнитной индукции;
- С-постоянная Кюри-Вейсса;
- *g* фактор Ланде;
- $\vec{H}$  напряженность магнитного поля;
- $\vec{M}$  магнитный момент;
- т масса образца;
- $m^0$  масса эталонного соединения;
- *μ* магнитный момент;
- *µ*<sub>эфф</sub> эффективный магнитный момент;
- $\mu_{\rm b}$  магнетон Бора;
- *µ<sub>f.u.</sub>* магнитный момент рассчитанный на формульную еденицу;
- *R* электрическое сопротивление;
- $\rho$  удельное электрическое сопротивление;
- T температура;
- *T<sub>N</sub>* температура Нееля;
- *θ* парамагнитная температура Кюри;
- χ магнитная восприимчивость;
- *χ<sup>0</sup>* магнитная восприимчивость эталонного соединения;
- *χ<sub>пара</sub>* температурно-независимый член;
- *χ<sub>диа</sub>* диамагнитный вклад;
- *χ<sub>nn</sub>* Паулевский парамагнитный вклад.

#### введение

Халькогениды переходных (М) металлов состава М<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> обладают дефектной слоистой структурой типа NiAs. Анионы селена образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а катионы металлов занимают октаэдрические пустоты. При этом позиции катионов и анионов в этой структуре неравноценны. В зависимости от условий синтеза в соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> может реализоваться сверхструктуры типа 4C или 3C с учетверенным или утроенным периодом по сравнению с ячейкой NiAs в направлении перпендикулярном слоям. При нагревании до критической температуры в соединениях наблюдаются структурные фазовые переходы типа «порядок-беспорядок», связанные с разупорядочением вакансий в катионных слоях. Соединение Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> является ферримагнетиком с температурой Нееля 450 К [1]. Магнитные моменты железа упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие между слоями является антиферромагнитным. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что и приводит к существованию результирующей намагниченности и ферримагнетизму этих соединений [2]. Поэтому результирующая намагниченность является хорошим инструментом для исследования распределения вакансий в катионных слоях. Наличие вакансий в катионных слоях и их упорядочение, также как и замещение по обеим подрешетка, оказывает сильное влияние на физические свойства таких соединений [3]. Замещение железа атомами кобальта  $Fe_{7-v}M_vSe_8$  может осуществляться во всем интервале концентраций до v = 7 и приводит к сильному уменьшению (до ~ 10 % при y = 7) параметра решетки  $c_0$ , характеризующего среднее межслоевое расстояние. Замещение атомами титана является ограниченным концентрацией у = 3 и наблюдается рост межслоевого расстояния с увеличением концентрации титана. Магнитные измерения образцов Fe<sub>7-</sub>  $_{v}M_{v}Se_{8}$  (M = Ti, Co) показали, что температура магнитного упорядочения монотонно уменьшается при замещении, несмотря на кардинальное различие в поведении межслоевого расстояния в этих системах. Из полученных данных следует, что атомы кобальта в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, так же как и атомы титана в системах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом и выступают в качестве разбавителей магнитной подсистемы железа [4]. Соединение V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при медленном охлаждении кристаллизуется в моноклинной сингонии со сверхструктурой 4С. По магнитным свойствам соединение V7Se8 является либо антиферромагнетиком, либо

паулиевским парамагнетиком [14]. В литературе отсутствуют исследования влияния замещения атомов железа атомами ванадия в соединениях Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>.

#### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.

### 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

#### 1.1 Кристаллическая структура халькогенидов переходных металлов типа NiAs.

Халькогениды переходных металлов со стехиометрическим составом 1:1 обладают гексагональной слоистой структурой типа NiAs, элементарная ячейка представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура типа NiAs. Тригональные призмы Ni<sub>6</sub>As закрашены серым цветом. Один октаэдр из шести атомов As, окружающих атом Ni показан в центре фигуры.

Катионы находятся в октаэдрической координации, поэтому каждый катион координируется шести атомами анионов. Анионы также координированы шестью катионами, но находятся в тригональнопризматической координации. С точки зрения слоевой упаковки, структура NiAs является упаковкой типа AcBcAcBc ..., где позиции A и B (ГПУ решетки) занимают атомы As, позиции C, которые расположены вдоль слоя, занимают атомы Ni. В отличие от структуры NaCl, где анионные и катионные позиции являются эквивалентными, в структурном типе NiAs анионные и катионные позиции не эквмавлентны. Последовательность упаковки слоев NiAs выглядит следующим образом:

- ----- A
- ---C----
- ----- B
- ---C----
- ----- A
- ----- B
- ---C----

Идеальная структура типа NiAs состоит из гексагональной плотноупакованной анионной подрешетки, в октаэдрических междоузлиях которой расположены катионы, составляющие простую гексагональную подрешетку. Октаэдрические междоузлия, расположеные не вдоль оси с, имеют общие грани сверху и снизу, так что катионы располагаются в виде линейной цепочки, обеспечивая тем самым оптимальные условия для катион - катионных взаимодействий через орбитали Г<sub>т1</sub>. Каждый катион, расположенный в октаэдрическом междоузлии, подвержен действию тригонального поля лигандов (рисунок 1.1). Являются ли электроны Г<sub>т1</sub> коллективизированными или локализованными, зависит от размера и поляризуемости аниона и от величины соотношения с/а. При плотнейшей упаковке анионов соотношение осей равно 1.63. В базисной плоскости октаэдры имеют общее ребро, поэтому катион-катионные взаимодействия возможны и в направлениях, перпендикулярных оси с, однако последние слабее, как например, в корунде. Экспериментальные трудности при изучении структуры NiAs определяются тем, что тетраэдрические междоузлия анионной подрешетки также имеют общую грань, а это означает, что каждая пара тетраэдрических междоузлий образует одну тригонально-бипирамидальную пустоту, имеющую пятикратиую координацию. эти пустоты достаточно велики, особенно в тех случаях, когда анионы имеют большие радиусы так радиусы так что катионы могут свободно размещаться в них. в действительности упорядоченно расположить все октаэдрические октаэдрических междоузлях затруднительно. катионы В И бипирамидальные пустоты имеют общую грань, так что катионы, расположенные в них, могут непосредственно взаимодействовать по типу катион - катион с щестью соседними катионами в октаэдрических междоузлях; для идеальной (с/а = 1.63) плотноупакованной анионной подрешетки отношение указанного выше расстояния

между катионами к расстоянию между катионами вдоль оси *c* равно  $(1+\sqrt{2})/2 \sqrt{2} = 0.85$ . отсюда следует, что внедренные катионы могут приводить к появлению коллективизированных электронов и, следовательно, металлической проводимости даже в том случае, когда вдоль оси *c* расстояние  $R_{tt} > R_{kp} (3d)$ . Междоузлия большого размера не только затрудняют упорядочение катионов по октаэдрическим положениям, но позволяют также растворить в данной фазе значительное избыточное количество металлической составляющей. Область концентрации, соответствующая фазе со структурой NiAs, может располагаться по обестороны от стехиометрического состава, поскольку возможны как дефектные структуры, так и структуры внедрения. На практике получить никель-арсенидную фазу стехиометрического состава часто оказывается невозможно [5].

Структура NiAs не может быть реализована в ионных соединениях, так как катионкатион отталкивание будет внутренне дестабилизирующим для ионного соединения. Эта структура в основном характерна для ковалентных и полярно-ковалентных соединений МХ, как правило, с "мягкими" Х-анионами (S, Se, P, As,....) и переходными металлами. Например, некоторые соединения со структурой NiAs являются: MS, MSe, MTe (M = Ti, V, Fe, Co, Ni). Часто это нестехиометрических или сложные стехиометрии с упорядоченными вакансиями (Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>).

Халькогениды (сульфиды, селениды, теллуриды) переходных металлов интенсивно изучаются в последнее время. Это является следствием того факта, что эти материалы показывают большое разнообразие магнитных и электрических свойств. Большое количество соединений в системе металл-халькогена связано с тем, что переходные металлы могут иметь разные валентные состояния. Целый ряд халькогенидов переходных металлов имеют кристаллическую структуру типа NiAs. Если полностью удалить катионы в каждой второй металлической плоскости получают структуру типа Cd(OH)<sub>2</sub>. Существуют соединения, с так называемой, промежуточной структурой, в которых полностью заполненые металлические слои чередуются с частично заполненными. В случае упорядочения атомов в них получаются сверхструктуры от структурного типа NiAs. Согласно Гудинафу, структура NiAs стабилизируется за счет прямого взаимодействия связей металл-металл вдоль c - оси. Если связь металл-металл короче критического расстояния Rc, происходит делокализации d-электронов, что приводит к металлическому типу проводимости. Из-за анизотропного поведения dорбиталей возможна комбинация локализованных и делокализованных электронов. С

другой стороны, как предполагает Фрэнзен, устойчивость структуры NiAs предполагает взаимодействие между атомами металла и неметалла. Нисман объясняет устойчивость халькогенидов со структурой NiAs тем, что халькогены находятся в тригонально-призматическом окружении катионов. Такой выовд был сделан на основании расчетов стабилизации структуры за счет *d*-ковалентности для ионов с конфигурациями  $d^{\circ}$ ,  $d^{1}$  и  $d^{2}$  в тригонально-призматическом окружении. Вклады металл-металл и металл-халькоген взаимодействий в стабильность соединений со структурой NiAs могут значительно отличаться для разных соединений. Например, для сульфидов ванадия металл-металл взаимодействия должны играть важную роль.

При понижении содержания атомов переходных металлов образуются нестехиометрические соединения М<sub>1-у</sub>Х, которые можно отнести к твердым растворам вычитания.



Рисунок 1.2 – Схематическое представление различных структурных типов.

В структурном типе *NiAs* межслоевое пространство *MX* заполнено полностью, а в  $CdJ_2$ - слои *MX*<sub>2</sub> полностью занятые слои чередуются с незанятыми слоями. В нестехиометрических составах  $M_{1+y}X_2$  незанятые слои в  $CdJ_2$  структуре частично заполнены избыточными атомами металла с концентрацией у. Поэтому, в общем, слои упаковываются  $M^f X M^v X M^f X$ ..., где  $M^f$  - обозначает полностью занятый слой атомами металла, а  $M^v$  - металлический слой занятый частично. Кроме того, сами вакансии в металлических слоях могут быть либо разупорядочены, либо упорядочены как в пределах  $M^{\nu}$  слоя, так и перпендикулярно слоям. Это зависит от концентрации металлических атомов, температуры, давления. Схематическое представление различных структурных типов приведено на рисунке 1.2. В работе [6] представлены все возможные группы, которые могут, согласно симмейтрииному анализу, быть получены из пространственной группы *P6<sub>3</sub>/mmc* (D<sub>6h</sub><sup>4</sup>).

Если предполагать, что все анионы в элементарной ячейке химически эквивалентны, тогда между *NiAs* и *CdJ*<sub>2</sub> структурными типами геометрически возможны следующее структуры:

I. Среднестатистическое распределение вакансий в решётке металла. Такие разупорядоченные структуры были найдены, например, для  $Fe_7S_8$  выше T = 340 °C,  $Fe_{0.90}S$  ниже T = 190 °C. При этом получаемая дифракционная картина аналогична *NiAs* типу.

II. Вакансии находятся в каждом втором металлическом слое, но беспорядочно распределены в пределах этих слоев. Такая частично разупорядоченная структура была найдена, например, для Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. При этом получаемая дифракционная картина аналогична *CdJ*<sub>2</sub> типу.

III. Вакансии находятся в каждом втором металлическом слое, но упорядочены в слое. В упорядоченном состоянии для сохранения химической эквивалентности анионов могут сохранить тригональную симметрию только составы  $MX_2$  ( $CdJ_2$  тип),  $M_2X_3$ ,  $M_5X_6$ и MX (NiAs тип). Для составов с другим соотношением атомов металла к атомам халькогена должны иметь более низкую симметрию, например, Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Сульфиды хрома точно соответствуют этой схеме, за исключением CrS, для которого ожидали NiAs тип. Фактически структуры этого типа наблюдаются очень редко при комнатной температуре. NiAs тип структуры более вероятен при переходах к высокотемпературным фазам. При более низких температурах этот тип выражается одним из следующих вариантов:

1. Отношение радиусов  $R_x:R_M$ . мало: наблюдается разупорядочивание по подрешётке халькогена *X*, например, в NbS, что приводит к структуре типа.

2. Отношение радиусов  $R_x:R_M$ . имеет промежуточное значение, тогда возможны следующие варианты: (*a*) деформация структуры с понижением симметрии, например, в соединении CrS структурный тип *MnP*; (*b*) формирование сверхструктур, например,

11

FeS; (c) формирование новых типов структур, например, NiS; (d) кратное увеличение элементарной ячейки в направлении c, например, в TiS.

3. Отношение радиусов  $R_x:R_M$ . достаточно велико: химическое разложение, т.е. наблюдается смесь фаз  $M+M_{1-x}X$ , например, в Rh<sub>1-x</sub>Bi, Co<sub>1-x</sub>Te, Cr<sub>1-x</sub>Te. В этих соединениях отношение c/a намного ниже значения 1.663, соответствующего плотной упаковки.

В области низких температур фазы со структурным типом *NiAs* либо ферромагнетики, либо антиферромагнетики. Ферромагнитные сплавы обладают осью легкого намагничивания либо параллельно тригональной оси, например, MnBi при комнатной температуре, Cr<sub>1-x</sub>Te при комнатной температуре, либо в плоскости перпендикулярно к этой оси, например, в MnBi ниже 85 ° K.

В случае антиферромагнитного упорядочения можно условно разделить решётку из металлических атомов на две подрешетки следующими способами:

1. Одна подрешетка состоит из металла с нечетным перпендикулярно слоям тригональной оси, другая чётным металлических слоев.

2. Подрешетки параллельны тригональной оси; одна подрешетка состоит из с нечетным номером, другая с чётным количеством слоёв металла слои.

Модель (1) вызывает антиферромагнетизм для структур, описанных как тип I и в соединениях составов MX, но ферримагнетизм (= некомпенсированный антиферромагнетизм), закончится в структурах типа III (кроме составов MX) и во всех структурах типа II. Модель (2) с магнитной точки зрения не обладает тригональной симметрией вызывает антиферромагнетизм во всех тригональных структурах, существующих между *NiAs* и *CdJ*<sub>2</sub> типами, в Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, но к ферримагнетизму в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Следовательно, переход из ферримагнитного состояния в антиферромагнитное возможен двумя путями:

(*a*) Переход от типа II или III в тип I – переход типа порядок-беспорядок с атомной перестройкой структуры и поэтому высокотемпературное состояние может быть как бы заморожено (модель для Fe<sub>0.9</sub>S).

(б) Перестановка спинового упорядочения от модели (1) к модели (2), без атомной перестройки, наблюдается, например, в Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>.

12

# 1.1.1 Кристаллическая структура и физические свойства соединений Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Из литературных данных известно, что упорядочение в селениде железа Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> зависит от температуры синтеза [7, 9, 8, 12, 13, 10]. Медленное охлаждение от температуры синтеза в соединении приводит к фазе с триклинной сингонией при температуре  $T \sim 280$  °C. При этом наблюдается кратное увеличение параметров решетки во всех кристаллографических направлениях  $A = \sqrt{3B}$ , B = 2a,  $C = 4c_0$ , где прописные и строчные буквы обозначают размеры элементарной ячейки сверхструктуры и основной ячейки NiAs, соответственно. Для всех наблюдаемых отражений индексы (*hkl*) либо четные, либо нечетные. Если для наблюдаемых плоскостей с индексами (*hk0*) (*h*+*k*)/2 четные, то все вакансии в катионной подрешетке распределены равновероятно (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Схематичное изображение в плоскости элементарной ячейки Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> сверхструктуры и основной решетки (обозначены линиями и пунктирными линиями, соответственно). Упорядоченное расположение атомов Fe и вакансий в альтернативном металлическом слое, параллельном с плоскости, сплошные и открытые круги представляют собой атомы и вакансии Fe, соответственно [10].

На рисунке 1.4 представлено схематическое изображение сверхструктуры 4С.



Рисунок 1.4 – Схематичное изображение элементарной ячейки Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 4C сверхструктуры. Сплошные и открытые круги представляют собой атомы Fe и вакансии, соответственно. Базовая решетка обозначена пунктирными линиями, атомы Se опущены для наглядности [10].

Установлено, что закалка от температуры около 670 К (397 °С) позволяет получить гекспгональную 3С фазу при комнатной температуре [7, 8, 9, 10], имеющие следующие размеры элементарной ячейки: A = 2a и C = 3c (рисунок 1.5). Такой тип сверхструктуры для удобства сравнения со структурой 4С был выбрана следующая ортогексаганальная ячейка всего:  $A = \sqrt{3b}$ , B = 2a и C = 3c (рисунок 1.4), для всех наблюдаемых отражений h+k четно.



Рисунок 1.5 – Схематичное изображение ортогексагональной элементарной ячейки 3С структуры Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, гексагональной ячейки показана пунктирными линиями [10].



Рисунок 1.6 – Температурная зависимость параметров элементарной ячейки и объем элементарной ячейки Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [10].

На рисунке 1.6. представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки и объема при нагревании до 350 °C. Отклонение от линейной зависимости параметров соответствует наличию магнитного перехода в данном соединении ниже 190 °C.

В соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> переход от 4C структуры к 3C структуре начинается при температуре 513 К (240 °C) и заканчивается при температуре 571 К (298 °C) [13]. В интервале между этими температурами, сосуществуют обе фазы. Как было установлено в работе [10], при более высоких температурах 3C фаза превращается в структуру 1C (без упорядочения вакансий). Этот переход происходит в интервале температур от 360 °C до 375 °C и распределение вакансий становится случайным при T = 400 °C. В работе [10] отмечено, что иногда структурное превращение в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> происходит сначала из 3C фазы в 2C гексагональную фазу, а затем 2C фаза превращается в 1C фазу при T = 450 °C.

Соединение	Структура	Параметры решётки,	Литература
		пространственная группа	
$V_7Se_8$	Моноклинная 4С-	a = 12.472 Å,	[35]
	сверхструктура	b = 7.152 Å,	
	$\left[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0\right]$	c = 23.978  Å,	
	(получена медленным	$\beta = 90.40^{\circ}$	
	охлаждением от 900 °C).		
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	триклинная 4С	a = 12.53 Å,	[7, 9]
	$[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$	b = 7.236 Å,	
	сверхструктура,	c = 23.54  Å,	
	стабильная при Т≤237	$\alpha = 89.8^{\circ}, \beta = 89.4^{\circ}, \gamma = 90.0^{\circ}$	
	°С. (получена медленным		
	охлаждением после		
	отжига при 280 °С).		
	Гексагональная 3С	<i>a</i> = 7.21 Å,	[8, 12, 13, 10]
	$[2a_0 \times 3c_0]$ сверхструктура,	c = 17.60 Å,	
	стабильная при Т ≥ 237	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21	
	°С (получена закалкой от		
	350-400 °C)		

Данные о сверхструктурах и условиях, при которых они реализуются, а также о параметрах кристаллической решетки соединений V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

#### 1.1.2. Физические свойства бинарных соединений М<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (M=Fe,V).

Из многочисленных литературных данных известно, что соединение Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> является ферримагнетиком. При этом температуры Кюри в разных источниках варьируются от 450 K до 483 K [8, 13, 1]. Эффективный магнитный момент на атоме железа ( $\mu_{3\phi\phi}$ ) 5.19  $\mu_B$ , а средний магнитный момент на формульную единицу ( $\mu_{\phi E}$ ), определяемый из намагниченности насыщения при низких температурах составляет 2.2  $\mu_B$  [14, 8, 13, 1, 15].

Согласно данным нейтронографии [2, 7] магнитные моменты железа упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие между слоями является антиферромагнитным, однако благодаря наличию вакансий магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что приводит к ферримагнетизму. Схема магнитной структуры пирротина показана на рисунке 1.7. Величина магнитного момента атома железа, определенная из нейтронографических измерений, равна 3.16  $\mu_B$ , что составляет 74 % от спинового момента [2]. Следует отметить, что заниженная величина

магнитного момента на атомах железа наблюдается во многих сульфидах и связывается с участием 3d электронов в ковалентных связях Fe-Se.

Для образца Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдалась аномалия (резкое изменение) на кривой M(T) при температуре около 110К, Эта аномалия связана с резкой переориентации (вставанием) магнитных моментов от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярно этой плоскости [13, 16, 7].

При исследовании монокристаллических образцов соединения  $Fe_7Se_8$  установлено, что при температуре 4.2 К магнитный момент составляет угол 20° С направлением [001]. При нагревании происходит процесс спиновой переориентации – вращение магнитного момента Fe к плоскости (001). Этот осуществляется по-разному в зависимости от структурной модификации: в 4С модификации Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> он постепенно с ростом температуры, а в соединении  $Fe_7Se_8$  с 3С модификацией направление магнитного момент при нагревании происходит резко в узком интервале температуре 120 К – 130 К [14,17,18].

Данных о магнитных свойствах соединения  $V_7$ Se<sub>8</sub> существенно меньше. В работах [18, 19] он описан как антиферромагнетик с существенно разными температурами магнитного упорядочения  $T_N$  425-505 К Значений эффективного магнитного момента нами не обнаружено.

Наличие магнитного упорядочения в халькогенидах переходных металлов типа М<sub>7</sub>X<sub>8</sub> связывается со сверхобменным взаимодействим через немагнитные ионы халькогена, а также с косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости типа РККИ [20].



Рисунок 1.7 – Магнитная структура  $Fe_7S_8$  при T = 11 K [2].

Величина удельного сопротивления селенида Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при комнатной температуре составляет около 2 – 3 мкОм·м [1, 21]. Как следует из рисунка 1.8, зависимость  $\rho(T)$ , измеренная на монокристаллах Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при температурах ниже 300 К имеет также металлический характер. При исследовании образцов со структурными модификациями 3C и 4C обнаружено небольшое различие кривых  $\rho(T)$  в области спиновой переориентации.



Рисунок 1.8 – Температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные на поликристаллическом образце соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [1] (слева) и вдоль оси *b* монокристалла Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, обладающего сверхструктурой 3С и 4С [21] (справа).



Рисунок 1.9 – Температурная зависимость намагниченности для ZFC и FC в поле 11 kOe для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> с гексаганальной структурой [22].



Рисунок 1.10 – Температурная зависимость намагниченности для ZFC и FC измерения в поле 100 kOe для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> с гексаганальной структурой [22].

Измерения намагниченности на Fe0.864Se (тип 3C) монокристаллов были проведены вокруг температуры перехода оси вращения (Ts = 150). Выше Ts, материал ведет себя имеющий как обычный ферримагнетик, легкую плоскость плоскости). (c Намагниченность ниже Ts является индуцированное полем магнитный переход первого рода системы антиферромагнитно связанных областей. Экстраполяцией намагниченности к насыщению были оценены поля анизотропии в 80 КЭ при 289 К и 82 КЭ при 77 К [23].



Рисунок 1.11 – Кривые намагничивания при 289 К вдоль оси *с* и вдоль *а* и *b*. Гистерезис практически отсутствует в любом направлении [23].



Рисунок 1.12 – Петли гистерезиса при 77 К вдоль разных направлений [23].

Для Fe<sub>0.864</sub>Se ниже 150 K (Ts) имеет суженные петли гистерезиса с почти нулевым remanance; резкое изменение намагниченности с критическим полем наводит на мысль о переходе первого рода, не наблюдается на намагниченности насыщения. Образец остается в основном ферримагнитном состоянии [23].

Измерения намагниченности и удельного электрического сопротивления на  $Fe_7Se_8$  монокристаллов, обладающих структурой 3с проводились в непосредственной близости от температуры оси вращения переход ( $T_s$ =133.0 K). Вблизи  $T_s$  сопротивления при нулевой или приложенного постоянного поля также показал discontinous изменение примерно на 2%. Как показано [12], структура 3С содержит группу ионов железа, которые отличают их положение относительно окружающих свободных участков железных и чей нижний орбитальный уровень двукратно вырожден в кристаллическом поле с кубической и тригональной симметрии [16].



Рисунок 1.13 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления в направлении, перпендикулярном к оси *с*. Удельное сопротивление при 80 К в направлении приложенного поля (а) перпендикулярно оси *с*, (направление тока обозначается і на вставке) и (b) параллельно оси *c* [16].

Таким образом, из экспериментальных результатов делается вывод, что изменение сопротивления не связано с магниторезистивным эффектом, но по своей сути связан с электронным изменением сопровождающего спин-флопа [16].

При понижении температуры наблюдается упорядочения вакансий и атомов железа. Берто изучил процесс упорядочения в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> с NiAs-типа структурой и обнаружил, что уменьшение внутренней энергии при упорядочении вакансий по сравнению с хаотическим распределением настолько велико, что все ионные дефектные структуры, как ожидается, должны упорядочиваться. В случае FeSe фазы две такие сверхструктурные фазы были установлены Okasaki и Hirakawa, один в диапазоне составов Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> до Fe<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>, другой в диапазоне Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub> до Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Более поздние работы Hirone и Tiba [7] с использованием рентгеновского излучения, тепловых и магнитных методов подтверждает несуществование стехиометрического FeSe и помещает богатые железом предел гексагональной фазы при Fe<sub>0.88</sub>Se при температурах ниже 350 ° C. Они также нашли ферримагнетизм, связанный с гексагональной фазой и наличие спонтанная намагниченности 0,20 магнетонов Бора. Температура Нееля в такой фазе составляет 174 С и постепенно возрастает до 192 С с увеличением содержания селена, а затем быстро падает до 40 С для состава Fe<sub>0.77</sub>Se.

Были изучены магнитные свойства монокристаллов Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, используя динамометрический магнитометра. Для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> направление легкого намагничивания в (000) плоскости при комнатной температуре, но изменения в направлении [001] ниже примерно 150 К. Намагниченность насыщения при температуре жидкого гелия для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> составила 68 гс см<sup>-3</sup> [24].

В соответствии с электростатической обработки Yosida<sup>12</sup>, Берто<sup>3</sup>, Lotgering<sup>13</sup>, распределение Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup> ионов в Fe<sub>1-x</sub>Se в плоскостях и и п по нормали к с-оси NiAs как структура является (Когда о обозначает долю Fe<sup>+3</sup> ионов в плоскости I, и все вакансии находятся в плоскости п): на основе спин-только магнетизма магнитный момент Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в результате антипараллельной спиновой договоренности между решеткой и и прассчитывается варьировать между 0,29 и 0,86 магнетонов Бора на атом железа, как  $\rho$  от 0 до 1, то есть, как число Fe<sup>+3</sup> ионы в решетке 1 возрастает от нуля до максимального значения. в предположении, все Fe<sup>+3</sup> ионов и вакансий быть расположены в одной плоскости, экспериментально найденным момент 0,2 Бору магнетонах достаточно хорошо объяснены [24]. Теплоемкости железа селенида Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> была измерена адиабатическим экранирующего калориметрии в диапазоне 298 до 1050 К. при высоких температурах все они имеют Fe<sub>1-x</sub>Se-фазе с NiAs-подобной структуры в качестве основного или единственного компонента. Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> показывает два перехода λтипа, один с максимальной теплоемкости при 451 К, связанной с переходом от ферри-к парамагнетизму в образце, и один с максимумом при 638 К, связанной с изменением структуры в образце. Общие приращения энтропии и энтальпии между 298.15 К и 1000 К являются 39,84 Jk-1 и 22,980 Дж на 1/15 моль Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [25]. Теплоемкость в сравнении с температурной кривой, показаны на следующем рисунке 1.14.



Рисунок 1.14 — теплоемкости 1 / 2,04 моль  $Fe_{1.04}Se$  и 1/15 моль  $Fe_7Se_8$  как функции температуры [25].

В Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> было отмечено два лямбда-типа в последний рисунок, одна с максимумом при 451 К, а другая с максимумом при 638 К. первый, очевидно, связано с исчезновением ферримагнетизма в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, которое происходит при температуре около 150 ° в соответствии с магнитными измерениями Hirone, Маэда и Tsuya,<sup>13</sup> в 174 ° с в течение FeSe<sub>1.13</sub> по данным термического анализа с помощью Hirone и Тиба,<sup>2</sup> и при 210 к в соответствии с нейтронограмме работе Андресен и Leciejewicz.<sup>6</sup>

второй переход, который значительно острее, по-видимому, связано с одним из порядок-беспорядок явлений, обнаруженных в рентгеновской работе Okazaki.<sup>5</sup> никаких дальнейших аномалий или нарушений в теплоемкости были obseved в диапазоне температур до 1037 К [25].

Возможное объяснение отклонения при более высоких температурах, что никель селенида имеет более металлический характер, чем железо селенида и, таким образом, вероятно, больший электронный вклад в теплоемкость [25].



Рисунок 1.15 – постоянные решетки и объема элементарной ячейки для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> постоянные решетки и объем ячейки для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в диапазоне от 20 до 495 С.о представляет в настоящее время данные, • представляет данные по Оказаки и Хиракауа [25].

#### 1.1.3. Фазовые диаграммы систем V-Se и Fe-Se.



На рисунке 1.16 представлена фазовая диаграмма системы V – Se.

Рисунок 1.16 – Фазовая диаграмма системы V – Se. По оси x – атомные проценты ванадия и селена, по оси у – температура.

В качестве основы для построения предварительной фазовой диаграммы были использованы различные источники. Центральная часть диаграммы от 33.3 до 60 % ванадия аналогичныа фазовым диаграммам систем V – S и V – Te. Teм не менее, некоторые детали еще предстоит уточнить. Система V – Se отличается от двух других систем в областях как с низкой концентрацией ванадия, так и с высокой.

На рисунке 1.17 представлена фазовая диаграмма системы Fe – Se.



Рисунок 1.17 – Фазовая диаграмма системы Fe – Se. По оси x – атомные проценты ванадия и селена, по оси у – температура.

# 1.2 Влияние замещения по катионной подрешетке на кристаллическую структуру и физические свойства соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>

В работе [3] проведено исследование влияния замещения железа в соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> от 3 до 10 ат. % атомами титана (Ti), ванадия (V), хрома (Cr), марганца (Mn), кобальта (Co) и никеля (Ni). Показано, что даже небольшое количество атомов переходных металлов приводит к сильным изменениям магнитных свойств. Так, при замещении железа титаном или ванадием до 10 ат. % происходит понижение эффективного магнитного момента с 5.8  $\mu_B$  до 4  $\mu_B$ . Аналогичная тенденция наблюдается в поведении  $\mu_{эф\phi}$  при замещении до 10 ат. % атомами кобальта или никеля. Замещение по катионной подрешетке атомами хрома или марганца практически не влияниет на магнитное состояние. Анализ экспериментальных данных показал, что для объяснения изменения магнитного состояния в таких системах нельзя

опираться как на модель полностью локализованных моментов, так и на модель коллективизированных электронов. В другой работе [29], при исследовании систем  $(Fe_{1-x}Co_x)_7Se_8$  и  $(Fe_{1-x}Ni_x)_7Se_8$  (x = 0, 0.02, 0.05, 0.08) высказано предположение о том, что для описания свойств полученных соединений, более точным является использование промежуточного состояния 3d-электронов.



Рисунок 1.18 – Концентрационные зависимости параметров кристаллической решётки и температуры магнитного упорядочения в соединениях ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (A) и ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (B) [30, 11].

В более широком концентрационном диапазоне ( $0 \le x \le 1$ ) выполненны исследования для системы (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [30, 11, 31]. Установлено, что в зависимости от условий синтеза, в ней наблюдаются два типа сверхструктур - 3С или 4С упорядочения. Показано, что с ростом содержания кобальта происходит сильное сжатие решетки вдоль оси *c*. Уменьшение параметра решётки *c* до 10% при практически постоянном параметре решётки *a* указывает на сильную анизотропию сжимаемости (рисунок 1.18). При этом происходит уменьшение температуры магнитного упорядочения и исчезновение дальнего магнитного порядка (рисунок 1.19). Соединения (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub> Se<sub>8</sub> с концентрацией кобальта выше  $x_c \approx 0.6$  являются паулиевскими парамагнетиками. Как видно из рисунка 1.22, наблюдается монотонное снижение намагниченности насыщения, а величина эффективного магнитного момента остается постоянной до x = 0.3 и составляет порядка 5.5 µ<sub>Б</sub> [30].



Рисунок 1.19 – Зависимость намагниченности насыщения и эффективного магнитного момента от содержания кобальта в соединениях (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> ( $0 \le x \le 0.3$ ) [30].

Поликристаллические однофазные образцы  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  были получены во всем интервале концентраций кобальта  $0 \le y \le 7$ . все образцы, содержащие кобальт, обладают гексагональными сверхструктурами 3C типа NiAs с пространственной группой  $P3_121$ .



Рисунок 1.20 — Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта.

Для незамещенного образца Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдался резкий пик при температуре 645 К, соответствующий структурному переходу первого рода. Для этого образца также наблюдалась еще одна аномалия при температуре около 660 К. По-видимому, эти аномалии отражают последовательные структурные превращения от сверхструктуры с упорядоченными вакансиями к структуре типа NiAs без упорядочения вакансий. Но как было установлено в литературе [10], что эти превращения могут происходить в два этапа. Было показано, что в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при нагревании сначала происходит переход из сверхструктуры 3С в сверхструктуру 2С, которому соответствует первый пик на кривой  $\alpha(T)$ , затем наблюдается второй переход из сверхструктуры 2С в структуру 1С без упорядочения. Последний переход сопровождается дополнительной аномалией на кривой  $\alpha(T)$  при более высокой температуре. Следует отметить, что эти две аномалии на зависимостях  $\alpha(T)$  наблюдались также для всех замещенных образцов, что свидетельствует о существовании структурных переходов во всех замещенных образцах. Как следует из Рисунока 1.20, аномалии на кривых  $\alpha(T)$ , сопровождающие структурные переходы становятся менее выраженными с ростом содержания кобальта, а температура первого структурного перехода увеличивается с ростом концентрации кобальта от T = 645 K при y = 0 до 665 K при y = 3.5, затем при дальнейшем росте концентрации кобальта она почти останется постоянной. Изменение критических температур переходов с концентрацией показано на рисунке 1.21.

Замещение железа кобальтом в системе  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  приводит к монотонному уменьшению температуры Нееля, и также приводит к монотонному снижению низкотемпературной намагниченности. Из полученных данных следует, что концентрация кобальта  $y_c \approx 4.5$  является критической, а образцы с большей концентрацией кобальта являются парамагнетиками Паули.

29



Рисунок 1.21 — Температурные зависимости намагниченности, измеренные при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ на образцах Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта. Вставка показывает концентрационную зависимость температуры Нееля.

Однако данные о поведения намагниченности при замещении железа кобальтом в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в работе [30] представлены не были. Как следует из рисунка 1.21, на котором показаны полученные нами полевые зависимости намагниченности образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при температуре 2 K, спонтанная намагниченность селенидных соединений монотонно уменьшается с ростом содержания кобальта и исчезает при критической концентрации кобальта. В этой системе наблюдаются несколько большие значения коэрцитивной силы ( $H_c$  до 4 кЭ при температуре 2 K), чем в сульфидных соединениях Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (не более 2.5 кЭ), однако эти величины  $H_c$  значительно уступают тем, что наблюдались при замещении железа титаном. Как было показано выше (см. 3.1.3 и 3.2.3), в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при увеличении концентрации титана коэрцитивная сила может достигать 24 кЭ, что связывается с возможным увеличением орбитального момента ионов Fe.



Рисунок 1.22 — Петли гистерезиса, измеренные при 2 К на образцах селенидов  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  с разной концентрацией кобальта. На вставке представлена концентрационная зависимость намагниченности в поле 50 кЭ.

Монотонное снижение результирующей намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  с ростом содержания кобальта, отличается от поведения намагниченности системы  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  и соединений  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  с титаном, в которых нами было обнаружено немонотонное изменение намагниченности при увеличении концентрации замещающих элементов.

В работе по замещению Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> Однофазные поликристаллические образцы Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> были получены нами только при концентрации титана  $y \le 3$ . при увеличении концентрации титана происходит переход от сверхструктуры типа 4C для соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> к сверхструктуре 3C для соединения Fe<sub>6</sub>TiSe<sub>8</sub>, а затем в сверхструктуру 2C при концентрации титана y > 1. Параметр  $c_0$  незначительно увеличивается с ростом содержания титана в системе Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, однако при  $y \ge 2$  среднее межслоевое расстояние почти не меняется. Что касается параметра  $a_0$ , то он очень практически не изменяется с ростом содержания титана.

На рисунке 1.23 показана температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения для образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Для исходного соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдался резкий пик при температуре 645 К, соответствующий структурному переходу первого рода от сверхструктуры с упорядочением вакансий в структуру типа NiAs без упорядочения. Для этого образца наблюдалась также аномалия при температуре около 440 К, которая соответствует магнитному переходу.



Рисунок 1.23 — Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения (α) образца Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se8. Стрелки показывают температуры магнитного перехода.

Как следует из рисунка 1.23, структурный переход наблюдается также во всех замещенных образцах. Интенсивность пика на кривой  $\alpha(T)$  при критической температуре структурного перехода значительно уменьшается с ростом содержания титана, указывает на размытие перехода; и для концентраций титана y = 2.5 и y = 3 вместо пиков на кривых  $\alpha(T)$  наблюдается только скачкообразное изменение коэффициента в окрестности структурного превращения. Критическая температура

структурного перехода  $T_t$  уменьшается с ростом концентрации титана от 645 К при y = 0 до около 590 К при y = 2.5 Затем, при дальнейшем увеличении концентрации титана  $T_t$  увеличивается вновь.



Рисунок 1.24 — Температурная зависимость намагниченности образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при разных концентрациях титана в магнитном поле 1 кЭ. Вставка показывает концентрационную зависимость температуры Нееля.

Как видно из рисунка 1.24, замещение железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ приводит к уменьшению температуры Нееля. Такое поведение температуры магнитного упорядочения также свидетельствует в пользу предположения об отсутствии или о малой величине магнитного момента на атомах титана в исследуемых соединениях. Для незамещенного образца  $Fe_7Se_8$  на кривой M(T) наблюдается резкое изменение при температуре около 110 K, что хорошо согласуется с литературными данными [14, 16] и связано со спиновой переориентацией от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярно этой плоскости при охлаждении. В замещенных образцах эта аномалия не наблюдалась, что может быть связано с изменением магнитокристаллической анизотропии при замещении железа титаном. Обращает на себя внимание тот факт, что низкотемпературная намагниченность соединений  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  при увеличении концентрации титана изменяется немонотонно (рис. 1.24).

Для того чтобы ответить на вопрос, влияет ли замещение на величину магнитного эффективного момента атома железа, были проведены измерения в парамагнитной области. На рисунке 1.25 показано температурная зависимость обратной восприимчивости образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в магнитном поле 10 кЭ, и в интервале температур от 300 K до 1000 K.



Рисунок 1.25 — Температурная зависимость обратной восприимчивости образцов Fe<sub>7</sub>. <sub>y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в магнитном поле 10 кЭ. На вставке показана концентрационная зависимость эффективного момента на атом железа в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> в предположении, что атомы титана не обладают магнитным моментом. Точка при y = 0 взята из литературы [3].

Полученные значения  $\mu_{9\phi\phi} = (5.5 - 5.7)\mu_{\rm b}$  для замещенных соединений оказались в хорошем согласии с литературными данными для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (µ<sub>эфф</sub> = 5.5 µ<sub>Б</sub> [30]). Следует отметить, что в отличие от сульфидов Fe7-, Ti<sub>v</sub>S8, в которых эффективный магнитный атома железа уменьшается от 5.8  $\mu_{\rm B}$  до 4.4  $\mu_{\rm B}$  с ростом концентрации титана до y = 4, в селенидах Fe7-yTiySe8 величина µэфф атома железа почти не изменяется с ростом концентрации титана. Различие в поведении  $\mu_{9\phi\phi}$  в этих двух системах, по-видимому, связано с большим ионным радиусом селена по сравнению с серой и, соответственно, с увеличенными межатомными расстояниями в селенидах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, по сравнению с сульфидами Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>. Это различие приводит к меньшему перекрытию 3d орбиталей атомов железа и титана, т.е. к большей локализации 3d электронов железа в сульфидах по сравнению с селенидами. Следует также отметить, что парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение для всех измеренных образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, что свидетельствует о преобладании отрицательного обменного взаимодействия в этой системе так же, как это наблюдалось для системы Fe7-vTivS8. Обращает на себя внимание. что на температурных зависимостях обратной восприимчивости, представленных на рисунке 1.25, наблюдаются отклонения от линейной зависимости в области температур 550 К – 650 К и 500 К – 700 К при концентрациях титана y = 2 и у 2.5. соответственно. Эти = аномалии являются следствием повышения намагниченности, что, по-видимому, связано со структурными изменениями или превращениями, поскольку в этих же температурных интервалах фазовыми наблюдалось аномальное изменения коэффициента линейного теплового расширения (см. рис. 3.14). Причины такого поведения требуют дополнительного исследования. Влияние замещения железа титаном на магнитные свойства соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> демонстрирует также рисунок 1.24, на котором представлены полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-v}Ti_vSe_8$ , измеренные при температуре 2 К. Как видно, в отличие от сульфидной системы во всех образцах соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при низких температурах (T = 2 K) наблюдается спонтанная намагниченность и петли гистерезиса, характерные для ферри- или ферромагнетиков.

Замещение железа титаном приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы и изменению результирующей намагниченности. Характер изменения этих величин с концентрацией наглядно демонстрирует рисунок 3.19а. Как видно, значения намагниченности  $M_{50}$ , полученные температуре 2 К в поле H = 50 кЭ, изменяются при замещении немонотонно. Сначала при увеличении содержания титана

намагниченность  $M_{50}$  значительно уменьшается, достигая минимума при  $y \approx 1.5$ . При этой концентрации сохраняется петля гистерезиса и остаточная намагниченность, что указывает на отсутствие полной компенсации магнитных моментов в отличие от ситуации, которая наблюдалась в сульфидах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>. Как было показано выше, в системе  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  при y = 1 было обнаружено антиферромагнитное поведение, свидетельствующее о полной компенсации намагниченностей 2-х подрешеток. В отличие от сульфидной системы подъем намагниченности при дальнейшем увеличении концентрации титана в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> не столь значителен, как в сульфидной системе. Как видно из рисунка 3.19, значение намагниченности соединения Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> в поле 50 кЭ примерно в 6 раз ниже, чем величина M<sub>50</sub> для соединения Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> с таким же содержанием титана. Наличие минимума результирующей намагниченности в системе Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при у  $\approx 1.5$  позволяет предположить, что в этих соединениях так же, как и в сульфидной системе, замещение атомов железа титаном происходит в соседних металлических слоях неравновероятно. Однако отсутствие полной компенсации намагниченностей подрешеток свидетельствует о том, что неравновероятный характер замещения в соединениях с селеном менее выражен. Причина наблюдаемых различий между системами с серой и с селеном, может быть связана с разными радиусами ионов  $S^{2+}$  и Se<sup>2+</sup> и с характером связей ионов серы и селена с ионами железа (связь Se-Fe является более ковалентной, чем S-Fe). Кроме того меньшее значение результирующей намагниченности соединений Fe7-vTivSe8 при у > 1.5 по сравнению с сульфидной системой может быть обусловлено тем, что магнитная структура соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при больших концентрациях титана является более сложной. Возможно, что антиферромагнитное взаимодействие в этих соединениях имеет место не только между слоями, как в незамещенных соединениях Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, но и внутри слоев. Как видно из рисунка 3.19, коэрцитивная сила образцов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> так же увеличивается с ростом содержания титана, как и в сульфидной системе, и достигает значения почти 20 кЭ при концентрации титана y = 3. Как отмечалось выше для системы Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>, такое поведение может быть связано с ростом орбитального момента ионов железа при увеличении концентрации Ті. В целом, для соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> характерны более высокие значения коэрцитивной силы по сравнению с сульфидными образцами при тех же концентрациях титана, что может свидетельствовать о повышенной величине орбитального момента ионов Fe в селенидах по сравнению с сульфидами. Также можно отметить, что концентрационная зависимость коэрцитивной силы *H*c(*y*) в обеих
системах имеет немонотонный характер с максимумом при концентрации титана  $y \approx 1.5$ . Такое повышение коэрцитивной силы связано с уменьшением намагниченности в результате компенсации. В обычных ферримагнетиках часто наблюдается немонотонное изменение коэрцитивной силы при изменении температуры вблизи так называемой температуры компенсации [32].

Согласно результатам исследования ядерного магнитного резонанса [31] в системе ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<sub>7</sub>S<sub>8</sub> атомы кобальта обладают маленьким магнитным моментом при *x* < 0.6, однако при концентрациях кобальта больше критической ( $x \ge 0.6$ ) как на атомах кобальта, так и железа магнитный момент отсутствует. Для объяснения такого поведения было сделано предположение, что ключевую роль в исчезновении дальнего магнитного порядка и в подавлении магнитного момента в этих системах играет уменьшение межплоскостного расстояния при замещении железа кобальтом. Коллапс магнитного момента на атомах 3d металлов в соединениях ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<sub>7</sub>X<sub>8</sub>, по мнению авторов работ [30, 11, 33, 31], может быть обусловлен коллективизацией 3d электронов вследствие перекрытия волновых функций при уменьшении расстояний вдоль оси с. Однако, по-видимому, нельзя исключать и другую причину исчезновения магнитного момента на ионах Fe в системах (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>X<sub>8</sub>, связанную с изменением кристаллического поля при замещении, что может приводить к переходу иона в немагнитное (низкоспиновое) состояние. Возможность такого перехода рассматривалась при анализе результатов исследования рентгеновской эмиссионной спектроскопии под давлением на образцах соединения FeS (троилита) [34].

# 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Впервые синтезировать систему Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> и выявить основные изменения физических характеристик в полученных соединениях.

Целью настоящей работы является комплексное исследование влияния замещения атомов железа в системе Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> на кристаллическую структуру и физические свойства.

В работе были поставлены следующие задачи:

- Провести твердофазный синтез поликристаллических образцов Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> (y = 0 7 с шагом 1) и их рентгенографическую аттестацию. Установить предел растворимости.
- 2. Исследовать влияние замещения на кинетические свойства.
- Используя данные по измерению коэффициента термического линейного расширения выявить наличие/отсутствие фазовых переходов в полученных материалах.
- 4. Установить влияние замещения на магнитные свойства системы Fe<sub>7-у</sub>V<sub>у</sub>Se<sub>8</sub>.

#### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

# 3.1. Твердофазный синтез поликтристаллических материалов.

Для решения поставленных задач были приготовлены следующие образцы системы  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  с концентрацией ванадия y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Все образцы синтезировали методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами были: маленькие кусочки ванадий V (чистота 99.95); Se марки ОСЧ (чистота 99.999), маленькие кусочки электролитического ванадий марки Вэл-1 (чистота 99.9), дополнительно подвергнутый отжигу при 800 °C под откачкой.

Первый нагрев ампул в печи выполнялся очень медленно со скоростью 15 °С/час до температуры 800 °С с промежуточной выдержкой при 200 °С, 400 °С и 600 °С в течение суток при каждой температуре. Такой нагрев позволяет избежать резкого вскипания халькогена, что, в противном случае, может привести к разрыву ампул. Затем образцы отжигались при температуре 800 °С в течение 2 недель, после чего перетирались в агатовой ступке не менее 30 минут и прессовались в таблетки. Далее проводились гомогенизационные отжиги в течение недели. Длительное хранение синтезированных соединений осуществляли в вакуумированных стеклянных ампулах.

# 3.2. Аттестация полученных образцов.

Анализ фазового состава и исследование кристаллической структуры полученных соединений проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Брукер D8 Advance с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye (CuKα<sub>1,2</sub> излучение).

Интенсивности дифракционного профиля в каждой точке спектра обрабатывали методом полнопрофильного анализа (метод Ритвелда) с помощью программного пакета FullProf [89].

Процедура обработки проводится методом наименьших квадратов:

$$M_{p} = \sum_{i} w_{i} (y_{0i} - y_{ci})^{2} ,$$

где w<sub>i</sub>=1/(*i* - наблюдаемая переменная), по нахождению наилучшей сходимости в каждом цикле: w<sub>i</sub>=1/(расчетная переменная). Форма пика (профиль) уточнялся функцией псевдо-Войта в аппроксимации Томсона-Кокса-Гастингса. Степень

39

расхождения между рассчитанным и экспериментальным профилем оценивалась по факторам недостоверности, более известным как *R*-факторы.

# 3.3. Методика измерения магнитной восприимчивости.

Полевые и температурные зависимости намагниченности образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS (Quantum Design) в температурном интервале 2 -400 К и в магнитных полях до 70 kOe в ИЕН - УрФУ совместно с к.ф.м.н. А.С. Волеговым, а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300 - 1000 К в ИФМ УрО РАН совместно с Д.А. Шишкиным. Была отработана методика приготовления образцов для измерения намагниченности в области высоких температур (до 1000 К). Такие измерения необходимы для определения магнитного момента, т.к. часть полученных соединений имеют температуры магнитного перехода существенно выше комнатной температуры. Чтобы в процессе измерения не образовывался оксида железа, плотный кусочек образца запаивался в вакуумированную кварцевую ампулу диаметром 5 мм и длиной не более 20 мм. Кроме того, чтобы избежать смещений образца при вибрациях штока, образец фиксировался внутри ампулы с помощью кварцевого стержня (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Образец для измерения на вибромагнитометре.



различных магнетиков.

#### 3.3.1. Определение параметров уравнения Кюри-Вейсса.

Все три параметра ( $A_0$ , С и  $\Theta$ ) легко определяются из температурной зависимости магнитной восприимчивости. Посмотрим, как это делается. Пусть мы измерили температурную зависимость восприимчивости некого вещества (рисунок 3.2) Оказалось, что она имеет гиперболический вид, что свидетельствует о парамагнитной природе исследуемого объекта. Для того чтобы определить параметры ( $A_0$ , С и  $\Theta$ ) можно воспользоваться любой программой, которая позволяет аппроксимировать экспериментальные массивы нужной функцией (например, Table Curve, Sigma Plot и.т.д). Но во многих случаях удобнее поступить иначе, и определить параметры по отдельности. Для этого строим сначала зависимость  $1/\chi$  (T). Зависимость  $1/\chi$  (T) не является линейной и связано с наличием температурно-независимого члена, который составляет существенную часть магнитной восприимчивости при высоких температурах. В точке  $1/\chi = 0$ , T =  $\Theta$  можно определить и константу Кюри (C). Для определения  $A_0$  строят зависимость  $\chi(1/T)$ . При T  $\rightarrow \infty \chi \rightarrow A_0$ . Внеся поправку на  $A_0$  в экспериментальные значения магнитной восприимчивости ( $\chi_{3кc} - A_0$ ) мы можем

дополнительно уточнить значения С и  $\Theta$ . Запишем еще раз выражение для закона Кюри:

$$\chi_{\rm m} = N_{\rm A} \,\mu^2 \,\mu^2_{\rm B} \,/\, 3k_{\rm B} * 1/T = C \,/\, T$$

$$C = N_{\rm A} \mu^2 \mu^2_{\rm B} \,/\, 3k_{\rm B}$$
(1)

здесь  $\chi_m$  –восприимчивость моля вещества,

N<sub>A</sub> - число парамагнитных центров в моле вещества (парамагнитными центрами принято называть центры, на которых локализованы магнитные моменты).

 µ – магнитный момент, приходящийся на парамагнитный центр, выраженный в магнетонах Бора,

µ<sub>B</sub> (в тех случаях, когда речь идет об экспериментальных значениях магнитного момента, магнетон Бора принято обозначать как μB, а не β.

Соотношение физических констант в (1) таково, что с очень большой точностью  $\mu^2 = 8C$  (2)

Величины  $\mu_{9\varphi\varphi} = (8\chi_m^*T)^{1/2}$  и  $\mu_{3\varphi\varphi} = (8*C)^{1/2}$  принято называть эффективным моментом. В случае выполнения закона Кюри они совпадают. В рассмотренном нами примере восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с достаточно большими температурно-независимым членом и константой Вейсса. В связи с этим квадрат эффективного магнитного момента, вычисленный как  $\mu^2_{3\varphi\varphi} = 8\chi_m^*T$ , зависит от температуры (Рисунок 3.2), что в данном случае не соответствует физической реальности, а определенный по формуле  $\mu_{3\varphi\varphi} = (8*C)^{1/2}$  (Рисунок 3.2) является константой. Таким образом, измерив температурную зависимость магнитного момента, приходящегося на парамагнитный центр, например на ион переходного или редкоземельного металла.

#### 3.3.2. Связь макроскопических и микроскопических параметров.

Магнитные свойства электронов в атоме можно описывать двумя способами. В первом способе считается, что собственный (спиновый) магнитный момент электрона не оказывает влияния на орбитальный (обусловленный движением электронов вокруг ядра) момент и наоборот. Точнее, такое взаимное влияние есть всегда (спинорбитальное взаимодействие), но для 3d-ионов оно мало, и магнитные свойства можно с достаточной точностью описывать двумя квантовыми числами L (орбитальное) и S (спиновое). Для более тяжелых атомов такое приближение становится неприемлемым и вводится еще одно квантовое число полного магнитного момента J, которое может принимать значения J = L+S, L+S-1... |L-S, | поэтому в случае f-элементов магнитный момент включает в себя обе составляющие.

$$\mu = g\sqrt{J(J+1)} \tag{3}$$

Для 3d-элементов орбитальная составляющая во многих случаях в значительной степени подавлена полем лигандов, и поэтому магнитный момент близок к чисто спиновой величине. Для таких систем величина эффективного магнитного момента (в магнетонах Бора) определяется полным спином атома (иона) S или числом неспаренных электронов n.

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}; \ \mu^2 = 4S(S+1)$$
  
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}; \ \mu^2 = n(n+2)$$
(4)

С учетом этого закон Кюри и константа Кюри (4.22) могут быть записаны как:

$$\chi_{\rm m} = N_{\rm A} \,\mu^2 \,\mu^2_{\rm B}/3k_{\rm B}*1/T = C/T; \qquad C = 4N_{\rm A}S(S+1)\mu^2_{\rm B}/3k_{\rm B} \tag{5}$$

Нетрудно сосчитать, что чисто спиновое значение магнитного момента

для  $3d^1$  ионов составляет  $\mu = \sqrt{3} = 1.73 \ \mu_B$ ;

для 
$$3d^2$$
  $\mu = \sqrt{8} = 2.83$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^3$   $\mu = \sqrt{15} = 3.87$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^4$   $\mu = \sqrt{24} = 4.90$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^5$   $\mu = \sqrt{35} = 5.92$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^6$   $\mu = \sqrt{24} = 4.90$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^7$   $\mu = \sqrt{15} = 3.87$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^8$   $\mu = \sqrt{8} = 2.83$   $\mu_B$ ;  
для  $3d^9$   $\mu = \sqrt{3} = 1.73$   $\mu_B$ .

Макроскопические значения эффективного магнитного момента, полученные из эксперимента, могут быть сопоставлены с микроскопическими величинами, определенными по (4). На основании этого делаются выводы о степенях окисления элементов и о концентрации магнитных ионов, входящих в то или иное соединение.

Так, если для некоторого соединения ванадия V(L)х мы измерили температурную зависимость восприимчивости и определили, что C = 1.1 см<sup>3</sup> К/моль, то с большой долей уверенности мы можем утверждать, что ванадий находится в состоянии V<sup>3+</sup>. Поскольку  $\mu^2 = 8C \sim 8$ , что практически соответствует состоянию 3d<sup>2</sup>. Если же C ~ 0.35 см<sup>3</sup> К/моль, то мы имеем дело с соединением четырехвалентного ванадия.

Другой пример. Для некого соединения, содержащего ионы трехвалентного  $(3d^1)$  и четырехвалентного  $(3d^0)$  титана, определена константа Кюри C = 0.1 см<sup>3</sup> К/моль. Какова концентрация тех и других ионов? Обозначив как х концентрацию Ti<sup>3+</sup>, запишем:

 $C = N_A \mu_B^2 / 3k_B [x^* \mu^2 Ti^{3+} + (1-x)\mu^2 Ti^{4+}] = N_A \mu_B^2 / 3k_B^* 3x.$  Отсюда x=0.27 (27%).

Это, разумеется, идеализированная простая схема, но в огромном числе случаев она вполне применима и широко используется.

#### 3.4. Методы измерения электросопротивления.

Исследование зависимости электрического сопротивления от температуры проводилось стандартным 4-х контактным способом на постоянном токе с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204 в интервале температур 6-300 К. Образец вырезался в форме параллелепипеда с размерами 5мм х 2мм х 2мм и перед измерением еще раз отжигался при температуре синтеза в течение часа для снятия поверхностных напряжений и улучшения межчастичного контакта. К образцу с помощью токопроводящей серебряной пасты прикреплялись 4 контакта из медной проволоки диаметром 0.1 мм. Образец припаивался к медному держателю, на котором размещены нагреватель и термодатчик. Для выявления наличия гистерезиса измерения проводились в режиме охлаждение/нагрев с постоянной скоростью 1 К/мин. Процесс термоциклирования осуществлялся до 4 раз.

Для применения четырехзондовото метода не требуется создания омических контактов к образцу. Возможно измерение удельного сопротивления монокристаллических слитков разнообразной кристаллографической ориентации.

Условия его применения:

1) зонды расположены на плоской поверхности однородного образца;

2) инжекиия электронов (дырок) в объем образца отсутствует;

3) зонд не должен химически реагировать с полупроводниковым материалом.

Схематично четырехзондовый метод реализуют как показано на рисунке 3.3. На плоской поверхности образца вдоль прямой линии размешают четыре металлических иглообразных электрода, расстояния между которыми  $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$  много меньше толщины полупроводникового слоя. Через два внешних зонда 1 и 4 возбуждают электрический ток  $I_{14}$ , на двух внутренних зондах 2 и 3 измеряют разность потенциалов  $U_{23}$ . По

измеренным значениям разности потенциалов между зондами 2 и 3 и тока, протекающего через зонды 1 и 4, определяют удельное сопротивление *р* образца.

Обычно зонды имеют контакты с поверхностью образца в точках, которые расположены вдоль прямой линии или по углам квадрата.



Рисунок 3.3 – Схема измерения удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом

### 3.5. Измерение теплового расширения.

Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом дилатометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме нагрев/охлаждение с постоянной скоростью 2 К/мин в атмосфере гелия (давление P = 55 - 70 kPa). Температурный диапазон измерений составлял от 80 K до 800 K. Погрешность измерения КТЛР не превышала  $\pm 0.3 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. Измерения были проведены в ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) с.н.с, к ф м.н. В.А. Казанцевым.

#### 3.5.1. Фазовые переходы.

Основные характеристики вещества – это структура, одним из основных параметром которой является удельный объем V (или плотность), энтропия S и внутренняя энергия E (или другие термодинамические потенциалы, например, энтальпия H или свободная энергия G). Фазовое превращение, при котором плотность вещества,

термодинамические потенциалы, энтропия меняются скачком, выделяется или поглощается теплота фазового перехода, называют фазовым переходом первого рода.

Большинство химических соединений могут кристаллизоваться с образованием нескольких различных кристаллических модификаций. Это свойство называют полиморфизмом. При изменении внешних условий одна кристаллическая модификация может переходить в другую. Такие ФП называют *структурными фазовыми переходами* (СФП) или полиморфными превращениями. СФП – это фазовые переходы «кристалл-кристалл», переходы, при которых не меняется агрегатное состояние, но меняется кристаллическая структура.

Особенность СФП состоит в том, что мы можем точно и детально описать структуру вещества до и после перехода, что позволяет выделить основные факторы, определяющие картину структурных изменений.

Многие СФП происходят быстро и охватывают весь объем образца, минуя стадию разделения фаз. В этом случае говорят о быстром СФП, о структурно согласованном СФП иди о СФП второго рода.

**Фазовый переход второго рода** - это фазовое превращение, при котором экстенсивные характеристики вещества - объем, энтропия и термодинамические потенциалы, не испытывают скачкообразных изменений, но меняются скачком первые производные этих параметров – теплоёмкость (dH/dT), сжимаемость (dV/dP), коэффициент термического расширения (dV/dT), диэлектрическая проницаемость и др.

Переходы второго рода представляют особенный интерес для практических применений в силу того, что при приближении к точке СФП обе фазы становятся неустойчивыми по отношению к деформации, переводящей одну структуру в другую. Коэффициент возвращающей силы по отношению к этой деформации стремится к нулю. Следовательно, в области фазового перехода система обладает высокой лабильностью, т.е. проявляет сильный отклик на слабое внешнее воздействие (это может быть механическое напряжение, электрическое или магнитное поле). Именно эта особенность СФП 2-го рода приводит к тому, что, как правило, такие переходы сопровождаются различного рода аномалиями: скачком, или аномально высокими (или аномально низкими) значениями коэффициентов сжимаемости или теплового расширения, теплоемкости или поляризуемости. Это обстоятельство и определяет интерес к кристаллам, испытывающим СФП 2-го рода как к системам с уникальными механическими, диэлектрическими или оптическими свойствами.

Опыт показывает, что структуры двух кристаллических фаз, связанных СФП второго рода, вблизи точки фазового перехода отличаются незначительно, а структура одной из фаз (низкосимметричной фазы, HC) может быть получена малым искажением структуры другой фазы (высокосимметричной фазы, BC). При этом, группа симметрии HC-фазы является подгруппой группы симметрии BC фазы. Последнее обстоятельство позволяет предложить простую схему феноменологического описания изменений, которые испытывают при ФП второго рода различные характеристики вещества.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

# 4.1. Структурные изменения в соединениях Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, вызванные замещением железа ванадием.

Методом твердофазного ампульного синтеза впервые получены однофазные поликристаллические образцы системы  $Fe_{7-y}V_ySe_8$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что поликристаллические образцы системы  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  однофазны во всем интервале концентрации ванадия  $0 \le y \le 7$ , в отличие от системы  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ , для которой замещение возможно до концентрации титана y = 3.

Рентгенографическая аттестация соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> показала, что оно кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа *P* 3<sub>1</sub>21 c параметрами элементарной ячейки a = b = 7.22(4) Å, c = 17.554(4) Å (рисунок 4.1.1). Соединение обладает сверхструктурой 3С  $[2a_0 \times 2a_0 \times 3c_0]$ , с утроенным параметром с относительно ячейки типа NiAs. Полученные параметры согласуются с литературными данными a = 7.21 Å, c = 17.60 Å. Различие обусловлено термообработкой: в литературе приведены параметры для образца, закаленного от 400 °C. При замещении атомов железа на ванадий в соединениях Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> выявлены фазовые переходы между сверхструктурами. Для состава Fe<sub>6</sub>V<sub>1</sub>Se<sub>8</sub> (рисунок 4.1.2) обнаружен переход к структуре типа NiAs с разупорядоченными вакансиями 1С  $[a_0 \times a_0 \times c_0]$  (пр. группа  $P6_{3}/mmc$ ). Установлено, что образцы Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> с концентрацией ванадия y = 2, 3, 4обладают моноклинной сверхструктурой типа 2C  $[a_0\sqrt{3} \times a_0 \times 2c_0]$  (пр. группа P2/m) (рисуноки 4.1.3 - 4.1.5). Дальнейшее замещение приводит к увеличению ячейки до 4С  $[a_0 2\sqrt{3} \times 2a_0 \times 4c_0]$  (пр. группа *F2/m*) (рисунок 4.1.6). Соединение V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (рисунок 4.1.8) также кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. группа F2/m) с параметрами элементарной ячейки: a = 12.463(4) Å b = 7.079(4) Å, c = 23.900(3) Å,  $\beta = 90.961(3)^{\circ}$ .

Изменение сверхструктур ( $3C \rightarrow 1C \rightarrow 2C \rightarrow 4C$ ) при замещении железа ванадием связано с разными видами упорядочения вакансий в металлических слоях, которое, повидимому, может быть связано с дефектами упаковки в катионной подрешетке.

В таблице 4.1 представлены пространственные группы, упорядочение и параметры решётки всех полученных образцов Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>.



Рисунок 4.1.1 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P* 3<sub>1</sub>21). Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.2 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>6</sub>V<sub>1</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P* 6<sub>3</sub>/*mmc*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.3 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>5</sub>V<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.4 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>4</sub>V<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.5 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>3</sub>V<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.6 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>2</sub>V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *F 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.7 – Дифрактограмма соединения Fe<sub>1</sub>V<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *F 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.



Рисунок 4.1.8 – Дифрактограмма соединения V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *F 2/m*) Символы – наблюдаемая интенсивность, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.

#### Таблица 4.1.

Соединение	Сверхструктура	Пр.гр.	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β, deg.
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	$3C [2a_o \times 2a_o \times 3c_o]$	P 3 <sub>1</sub> 21	7.22(4)	7.22(4)	17.554(4)	90
Fe <sub>6</sub> V <sub>1</sub> Se <sub>8</sub>	$1C [a_o \times a_o \times c_o]$	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	3.615(4)	3.615(4)	5.874(4)	90
Fe <sub>5</sub> V <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	$2C \left[a_o \sqrt{3} \times a_o \times 2c_o\right]$	P 2/m	6.209(4)	3.488(4)	11.710(4)	91.198(3)
Fe <sub>4</sub> V <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3 \times a_o \times 2c_o}]$	P 2/m	6.22(4)	3.484(4)	11.717(3)	91.162(3)
Fe <sub>3</sub> V <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	$2C \left[a_o \sqrt{3} \times a_o \times 2c_o\right]$	P 2/m	6.225(7)	3.496(1)	11.806(2)	91.320(4)
$Fe_2V_5Se_8$	$4C \left[a_o 2\sqrt{3} \times 2a_o \times 4c_o\right]$	F 2/m	12.381(4)	6.934(4)	23.681(4)	91.635(3)
Fe <sub>1</sub> V <sub>6</sub> Se <sub>8</sub>	$4C \left[a_o 2\sqrt{3} \times 2a_o \times 4c_o\right]$	F 2/m	12.392(4)	6.918(4)	23.735(4)	91.726(3)
$V_7Se_8$	$4C \overline{[a_o 2\sqrt{3} \times 2a_o \times 4c_o]}$	F 2/m	12.463(4)	7.079(4)	23.900(3)	90.961(3)

Ст	руктурные характерист	гики соединений Fe <sub>7-y</sub> V <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>
(ао и со являются па	раметрами базовой гек	сагональной ячейки NiAs).

Изменение сверхструктур ( $3C \rightarrow 1C \rightarrow 2C \rightarrow 4C$ ) при замещении железа ванадием связано с разными видами упорядочения вакансий в металлических слоях, которое, повидимому, может быть связано с дефектами упаковки при замещении.

На рисунке 4.1.9 представлен объем элементарной ячейки в зависимости от концентрации ванадия, приведенный к ячейке NiAs. Замещение в катионной подрешетке приводит к немонотонному росту объема.

53



Рисунок 4.1.9 – Объем элементарной ячейки в зависимости от концентрации, приведенный к ячейке NiAs.

# 4.2. Влияние замещения на кинетические свойства соединений Fe7-yVySe8.

Для выявления особенностей теплового расширения были проведены дилатометрические измерения. На рисунке 4.2.1 показаны температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения ( $\alpha$ ) и удлинения образцов V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в интервале температур от 300 K до 800 K. Для исходного соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдался резкий пик при температуре 645 K, соответствующий структурному переходу первого рода от сверхструктуры с упорядочением вакансий в структуру типа NiAs без упорядочения. При нагревании до критической температуры в соединении V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, также как и в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, наблюдается структурный фазовый переход типа «порядок–беспорядок». Можно предполажить, что он также связан с разупорядочением вакансий в катионных слоях.

Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для образцов  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  в температурном интервале от 90 К до 300 К представлена на рисунке 4.2.2. Для всей системы  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  на температурных зависимостях теплового расширения наблюдаются аномалии в интервале температур 150 К < T < 165 К.



Рисунок 4.2.1 – Температурные зависимости линейного коэффициента теплового расширения (α) и удлинения образцов V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Хотя дилатометрический метод, давая только интегральную характеристику размеров кристаллической ячейки, не позволяет отслеживать относительные смещения ионов, его высокая чувствительность оказывается незаменимой для выявления слабых аномалий структурного поведения, в том числе связанных с электронным, магнитным или орбитальным упорядочением. Исследования теплового расширения показали, что во всех замещенных образцах наблюдаются фазовые переходы. Особенности в температурной зависимости теплового расширения при низкой температуре наиболее ярко проявляются в образце Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Природа низкотемпературного гистерезиса пока не понятна.



Рисунок 4.2.2 – Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  от концентрации ванадия для образцов Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8.</sub>



Рисунок 4.2.3 – Зависимость относительного линейного удлинения от температуры системы  $Fe_{7-y}V_ySe_{8.}$ 

На всех образцах имеется скачок относительного линейного удлинения dL/L (рисунок 4.2.3), что соответствует относительному скачку объема dV/V. Эта аномалия надежно воспроизводится в экспериментах. Так как с понижением температуры обнаруживается ступенчатое изменение размеров образца со значительным гистерезисом можно сделать вывод, что данный переход является фазовым переходом первого рода.

Следует отметить, что температура аномалий теплового расширения в образцах, включая гистерезисное поведение при термоциклировании, очень хорошо согласуется с резистивными особенностями (рисунки 4.2.4 - 4.2.5). Эти одновременные изменения объема элементарной ячейки и электросопротивления можно объяснить в предположении о наличии структурных фазовых переходов при данных температурах.

57



Рисунок 4.2.4 – Зависимость относительного электросопротивления от температуры для составов Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Стрелками указаны направления изменения температуры. Данные полученны при охлаждении и нагреве образца.



Рисунок 4.2.5 – Зависимость электросопротивления от температуры для состава Fe<sub>1</sub>V<sub>6</sub>Se<sub>8.</sub> Данные полученны при охлаждении и нагреве образца.



Рисунок 4.2.6 – Зависимость относительного электросопротивления от температуры для системы  $Fe_{7-y}V_ySe_{8.}$ 

Для того чтобы точно и детально описать структуру соединений до и после перехода и выделить основные факторы, определяющие картину структурных изменений, необходимо провести эксперименты по низкотемпературной терморентгенографии. Вероятно, что структуры двух кристаллических фаз вблизи критической температуры отличаются незначительно и могут быть получены малыми искажениями структуры высокотемпературной фазы.

# 4.3. Изменение магнитного состояния системы Fe7., VySe8.

На кривой M(T) для незамещенного Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдается аномалия при температуре около 110 К, что хорошо согласуется с литературными данными и связано со спиновой переориентацией от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярному этой плоскости при охлаждении. Синтезированное нами соединение является ферримагнетиком с температурой Нееля 450 К, что также находится в хорошем согласии с данными, полученными другими авторами (рисунок 4.3.1). Измерение восприимчивости полевых магнитной И зависимостей намагниченности соединения V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> свидетельствуют о том, что этот образец в интервале температур от 2 К до 300 К проявляет поведение, характерное для парамагнетиков Паули (рисунки 4.3.2 и 4.3.3.).



Рисунок 4.3.1 – Температурная зависимость намагниченности для соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, измеренная в магнитном поле 1 кЭ.



Рисунок 4.3.2 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, измеренная в магнитном поле 10 кЭ.



Рисунок 4.3.3 – Полевые зависимости намагниченности для соединений Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, измеренные при температуре 2 К.

Наличие или отсутствие в образцах небольшого количества железа контролировалось по данным магнитных измерений. На рисунке 4.3.4. приведен пример изменения полевых зависимостей образца Fe<sub>2</sub>V<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>.



Рисунок 4.3.4 – Изменение полевых зависимостей намагниченности образца  $Fe_2V_5Se_8$  от количества отжигов, полученные T=2 К.

Известно, что намагниченность, наблюдаемая в ферромагнитных материалах, гораздо больше, чем в парамагнитных. Характерной величиной является предельное значение намагниченности, т.е. магнитный момент, приходящийся на единицу объема, приобретаемый веществом в очень сильном поле. Намагниченность насыщения железа в поле с градиентом в 1700 гс/см сила, действующая на 1 г железа, равно 4\*10<sup>4</sup> дин. Из уравнения, которое связывает силу, действующую на диполь, с градиентом, находим  $M = F / (dB/dz) = 4*10^5$  дин / 1700 гс/см = 235 эрг/гс (для 1 г).

Для получения момента, приходящегося на кубический сантиметр, умножали m на плотность железа 7,8 г/см<sup>3</sup>. Намагниченность M равна тогда

M = 235.78 = 1830 эрг/гс\*см<sup>3</sup> и сравнивали со значением поля в гауссах величину 4 $\pi$ M, а не М. Таким образом, оценивали концентрацию железа и ставили образец на дополнительный отжиг.

Для выяснения влияния замещения на магнитные свойства системы Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности.

Ha рисунке 4.3.5 показана температурная зависимость намагниченности поликристаллических образцов Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при охлаждении в магнитном поле 10 кЭ. В замещенных образцах аномалия при T = 110 К не наблюдается, что может быть связано с изменением магнитокристаллической анизотропии при замещении железа ванадием. Как видно из рисунка, замещение железа ванадием приводит к монотонному уменьшению температуры магнитного упорядочения. Концентрационная зависимость температуры магнитного упорядочения приведена на рисунке 4.3.6. Это вызвано меньшим магнитным моментом атомов ванадия по сравнению с железом. Изменение магнитных характеристик системы Fe7-vVvSe8 при замещении железа ванадием представлено на полевых зависимостях намагниченности, полученных при температуре 2 К (рисунок 4.3.7). Наблюдается спонтанная намагниченность и петли гистерезиса, характерные для ферри- или ферромагнетиков. Наличие спонтанной намагниченности в соединениях Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> указывает на отсутствие полной компенсации магнитных моментов подрешеток и сохранение ферримагнитного порядка при замещении.



Рисунок 4.3.5 – Температурные зависимости намагниченности для соединений Fe<sub>7</sub>. <sub>у</sub>V<sub>у</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием ванадия, измеренные в магнитном поле 10 кЭ.



Рисунок 4.3.6 – Температуры магнитного упорядочения для соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в зависимости от концентрации замещающих элементов.



Рисунок 4.3.7 – Полевые зависимости намагниченности для соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, измеренные при температуре 2 К.

В работе была отработана специальная методика для высокотемпературных магнитных измерений и рассчитаны значения магнитного момента на формульную единицу, поскольку и атомы ванадия, и атомы железа обладают магнитным моментом. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$ , полученных в парамагнитной области в соответствии с законом Кюри-Вейсса, была определена величина эффективного магнитного момента в расчете на формульную единицу. Для системы Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> магнитный момент монотонно уменьшается от 15  $\mu_B$  до 10  $\mu_B$ , что обусловлено меньшим значением магнитного момента на атомах ванадия. На температурных зависимостях обратной восприимчивости соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, наблюдается отклонения от линейной зависимости в области температур 450 K – 800 K. Эти аномалии могут быть связаны со структурными изменениями или фазовыми превращениями. Для понимания природы данных отклонений требуется проведение высокотемпературной терморентгенографии.



Рисунок 4.3.8 – Температурная зависимость обратной восприимчивости соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в поле 10 кЭ.

Все полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  ( $0 \le y \le 6$ ) в парамагнитной области при высокой температуре (800 - 1000 K) описываются обобщенным законом Кюри-Вейсса.

 $\chi(T) = C / (T - \Theta) + \chi_d + \chi_p$ 

где С – постоянная Кюри,  $\Theta$  - парамагнитная температура Кюри,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  - вклады, слабо зависящие от температуры и определяемые, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек и парамагнетизмом свободных носителей заряда (магнетизм Паули).

В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  в соответствии с этим законом были определены величины  $\chi_0$ , *C* и  $\theta$  (рисунки 4.3.9 - 4.3.12). Значение эффективного магнитного момента определялось в расчете на формульную единицу ( $\mu_{eff}$  / f.u.), поскольку и атомы ванадия и атомы железа обладают магнитным моментом (см. таблицу).



Рисунок 4.3.9 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости состава Fe<sub>6</sub>VSe<sub>8</sub> в поле 10 кЭ. На вставке: экспериментальная температурная зависимость обратной восприимчивости и с учетом температурно-независимого вклада.

магнитных моментов и вибромагнетометре при нагреве в интервале температур от 300 до 1000 К парамагнитная область описывается обобщенным законом Кюри-Вейса, Предполагаем, что с =  $\chi_0$  пренебрежимо мало, строим обратную зависимость магнитной восприимчивости от температуры, зависимость линейная, в нашем случае будет иметь вид:  $\frac{1}{y} = \frac{x}{b} + \frac{a}{b}$  Определяем линейные параметры функции, из них находим *C* и  $\theta$ .



Рисунок 4.3.10 – Температурная зависимость восприимчивости состава Fe<sub>5</sub>V<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> в поле 10 кЭ. Сплошная линия – результат аппроксимации функцией Кюри-Вейса.



Рисунок 4.3.11 – Температурная зависимость восприимчивости состава Fe<sub>3</sub>V<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> в поле 10 кЭ. Сплошная линия – результат аппроксимации функцией Кюри-Вейса.



Рисунок 4.3.12 – Температурная зависимость восприимчивости состава Fe<sub>3</sub>V<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> в поле 10 кЭ. Сплошная линия – результат аппроксимации функцией Кюри-Вейса.

Таблица 4.2.

Данные о магнитных свойствах соединений  $Fe_{7-y}V_ySe_8$ . *у* – концентрация ванадия в соединении,  $\mu_{Эф\phi}$  – эффективный магнитный момент;  $\mu_{\phi E}$  – средний магнитный момент на формульную единицу, определяемый из намагниченности насыщения при низких температурах; ФИ – ферримагнетик; ПП – парамагнетик Паули.

у	χο 10 <sup>-6</sup> emu/gOe	$egin{array}{c}  heta_p \  extbf{K} \end{array}$	$\mu_{eff} \ /{ m f.u} \ \mu_{ m B}$	µ на железо	$T_N$ K
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>				5.2-5.5 из литературы	ФИ 450-483К
$\mathrm{Fe}_{6}\mathrm{V}_{1}\mathrm{Se}_{8}$	0.2	-3210	15.8-15.9		
$Fe_5V_2Se_8$	0.2	-1720	13.0-13.1		
Fe <sub>4</sub> V <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>	0.8	-2600	12.7-12.8		
Fe <sub>3</sub> V <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	0.3	-2380	10.2-10.3		
V <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>					ПП

Эффективный магнитный момент на атоме железа ( $\mu_{Эф\phi}$ ) 5.19  $\mu_B$ , а средний магнитный момент на формульную единицу ( $\mu_{\phi E}$ ), определяемый из намагниченности насыщения при низких температурах составляет 2.2  $\mu_B$ . Отрицательный знак температуры Вейсса указывает на доминирование антиферромагнитных корреляций при высоких температурах.

Распределение электронов в атоме железа:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

Распределение электронов в атоме ванадия:

$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$$

В соединениях для железа характерны степени окисления +2 и +3 (редко +6, -2), для ванадия +2, +3, +4, +5.

Имея представление о строении электронных оболочек, можно оценить теоретическое значение эффективного магнитного момента по формуле:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

Экспериментальные же значения эффективного магнитного момента, как правило, достаточно близки к теоретичесим.

Таблица 4.3.

					$\mu_{eff} = g_{s} \sqrt{S(S+1)}$	$\mu_{\scriptscriptstyle e\!f\!f}$
	C	T	T	$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{\mathrm{B}}$	экспериментальн
ИОН	3		J	$\mu_{ m B}$		ый
						$\mu_{\mathrm{B}}$
$V^{4+}$	1/2	2	3/2	1.55	1.73	1.8
V <sup>3+</sup>	1	3	2	1.63	2.83	2.8
V <sup>2+</sup>	3/2	3	3/2	0.77	3.87	3.8
Fe <sup>3+</sup>	5/2	0	5/2	5.92	5.92	5.9
Fe <sup>2+</sup>	2	2	4	6.7	4.90	5.4

Электронные характеристики ионов железа и ванадия

В случае сложных соединений, содержащих несколько магнитных ионов, эффективный магнитный момент, приходящийся на формульную единицу, может быть оценен следующим образом:

$$\left(\mu_{eff}^{F.U.}\right)^{2} = x \cdot \left(\mu_{eff}^{1uoh}\right)^{2} + y \cdot \left(\mu_{eff}^{2uoh}\right)^{2}$$

где х и у – концентрации магнитных элементов в соединении.

Для примера в соединении Fe<sub>6</sub>V<sub>1</sub>Se<sub>8</sub> теоретический эффективный магнитный момент (без учета взаимодействий) можно оценить следующим образом: Исходя из минимальных значений моментов Fe<sup>2+</sup> V<sup>4+</sup> :  $\mu_{eff} = 13.4 \ \mu_B$ 

Исходя из максимальных значений моментов  $\text{Fe}^{3+}$  V<sup>2+</sup> :  $\mu_{eff} = 15 \mu_{B.}$ 



Рисунок 4.3.13 – Зависимость эффективного магнитного момента, расчитанного на формульную единицу, от концентрации ванадия.

Замещение железа ванадием приводит при y = 1 к резкому уменьшению результирующей намагниченности. Как видно из рисунка 4.3.14, значение намагниченности  $M_{50}$ , полученные при температуре 2 К в поле H=50 кЭ, уменьшается в 4 раза. При дальнейшем замещении намагниченность монотонно уменьшается. Такое поведение позволяет предположить, что в этих соединениях замещение атомов железа ванадием происходит в соседних металлических слоях неравновероятно.



Рисунок 4.3.14 – Изменение намагниченности, полученной в поле 50 kOe при температуре 2 K, в зависимости от концентрации ванадия для соединений Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>.



Рисунок 4.3.15 – Концентрационные зависимости коэрцитивной силы в зависимости от концентрации ванадия/титана для соединений  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  и  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  при T=2 K.

Как видно из рисунка 4.3.16, коэрцитивная сила образцов  $Fe_{7-y}V_ySe_8$  также носит не монотонный характер: сначало увеличивается с ростостом концентрации ванадия до y = 2, а затем незначительно падает, но ее значение остается выше, чем для соединения  $Fe_7Se_8$ . Такое поведение сильно отличается от системы  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ , в которой  $H_c$  увеличивается с ростом содержания титана во всем концентрационном диапазоне и

достигает значения почти 20 кЭ при концентрации титана y = 3. Как отмечалось выше, такое поведение может быть связано с ростом орбитального момента ионов железа при увеличении концентрации Ті. Как и для системы Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, немонотонное повышение коэрцитивной силы с максимумом при концентрации ванадия  $y \approx 2$  связано с уменьшением намагниченности в результате компенсации. Известно, что в ферримагнитных материалах наблюдается немонотонное изменение коэрцитивной силы температуры вблизи так называемой температуры компенсации.
## Выводы

Результаты, представленные в работе, позволяют нам сделать следующее выводы о влиянии замещении железа ванадием на кристаллическую структуру, тепловое расширение и магнитные свойства в системе Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>:

- 1. Впервые синтезированы однофазные соединения  $Fe_{7-y}V_ySe_8$ . Получен непрерывный ряд твердых растворов замещения во всем концентрационном диапазоне  $0 \le y \le 7$ . Изменение сверхструктур  $3C \rightarrow 1C \rightarrow 2C \rightarrow 4C$  при замещении железа ванадием связано с разными видами упорядочения вакансий в металлических слоях, которое, может быть связано с дефектами упаковки в катионной подрешетке.
- При нагревании до T = 640 К в соединении V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, также как и в Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, наблюдается структурный фазовый переход типа «порядок-беспорядок», связанный с разупорядочением вакансий в катионных слоях.
- Для всей системы Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> на температурных зависимостях теплового расширения и электросопротивления наблюдаются аномалия в интервале температур 150 К < T < 165 К, которая обусловлена структурными фазовыми переходами. Установлено, что данный переход является переходом первого рода.
- Получены данные, свидетельствующие о том, что соединение V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в интервале температур от 2 К до 300 К проявляет поведение, характерное для парамагнетиков Паули.
- Замещение атомов железа ванадием сопровождается монотонным снижением температуры магнитного фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние для V<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.
- Установлено, что величина результирующей намагниченности соединений Fe<sub>7-</sub> <sub>y</sub>V<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, измеренной при низких температурах, также как и коэрцитивная сила, изменяется немонотонно с ростом концентрации ванадия.

73

## Список литературы

- Serre J. Propriétés physiques de Fe7Se8 / J. Serre, P. Gibert, J. Bonnerot // le journal de physique. – 1969. – V. 30. – P. 93 – 96.
- Powell A.V. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe7S8 ; a powder neutron diffraction study / A.V. Powell, P. Vaqueiro , K.S. Knight, L.C. Chapon, R.D. Sanchez // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – P. 014415.
- 3. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe7Se8 / P. Terzieff. // Journal of Physics and Chemistry of Solids 1982. Vol. 43. P. 305 309.
- Baranov N.V. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotitetype Fe7-yMyX8 chalcogenides (X = S, Se, M = Ti, Co) / N.V. Baranov , P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin , A.S. Volegov, D.A. Shishkin, L.Keller, D. Sheptyakov, E.A. Sherstobitova // Journal of Physics: Condensed matter. [В печати]
- 5. Д. Гуденаф «Магнетизм и химическая связь» Москва, Изд-во Мталлургия 1968 стр. 229-230
- J M Perez-Mato, J L Manes, M J Tello and F J ZunigaStructural phase transitions in crystals with P6<sub>3</sub>/mmc symmetry Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume 14, Number 8
- 7. Kawaminami M. Neutron diffraction study of Fe7Se8 II / M. Kawaminami, A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan 1970. V. 29. P. 649 655.
- Kawaminami M. Neutron diffraction study of Fe7Se8 / M. Kawaminami, A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan – 1967. – V. 22. – P. 924.
- 9. Okazaki A.The variation of superstructure in iron selenide Fe7Se8 / A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan 1959. Vol. 14. P. 112 113.
- 10. Okazaki A. The superstructure of iron selenide Fe7Se8 / A.Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan 1961. V. 16. P. 1162 1170.
- Sato M. Magnetic phase diagram of (Fe,Co)<sub>7</sub>S<sub>8</sub> and (Mn,Ti)Sb / M. Sato, T. Kamimura, T. Shinohora, T. Sato. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 1990. V. 90-91. –P.179 180.
- Новиков Г. В. кристаллическая и магнитная структура. Фазовые превращения / Γ. В. Новиков, В. К. Егоров, Ю. А. Соколов // 1988. – Москва : Наука.
- Andresen A.F. A neutron diffraction study of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/ A.F.Andresen, J. leciejewicz // le journal de physique – 1964. – V. 25. – P. 574 – 578.
- 14. Ericsson T. Superstructure formation and magnetism of synthetic selenian pyrrhotites of  $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8 y \le 1$  composition / T. Ericsson, O. Amcoff , P. Nordblad // European Journal of Mineralogy 1997. V. 9. P. 1131 1146.
- 15. Terzieff P. The paramagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure / P. Terzieff, K.L. Komarek // Monatshefte für chemie. 1978. V. 109. P. 651 659.
- Kamimura T. On the spin axis transition in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (3c) / T. Kamimura // Journal of the Physical Society of Japan – 1977. – V. 43. – P. 1594 – 1599.
- 17. Adachi K. Origin of magnetic anisotropy energy of Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> and Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/ K. Adachi, K. Sato// Journal of Applied Physics 1968. V. 39. P. 1343 1344.

- Chevreton M. Propriétés des Derivés Semi-métalliques / M. Chevreton, M. Murat, and E.F. Bertaut // Bulletin de la Société française de minéralogie et decristallographie – 1967. – V .90. – P. 592.
- 19. Hulliger F. Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition metals / F. Hulliger // Structure and Bonding 1968. V.4. P. 82.
- 20. Гуденаф Д., Магнетизм и химическая связь, пер. с англ, Издательство металлургия / Д. Гуденаф // 1968
- 21. Kawaminami M. Anomalous electric resistivity of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / M. Kawaminami, A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan 1967. V.22. P.925.
- 22. I. S. Lyubutin et al., "Structural, magnetic, and electronic properties of iron selenide Fe <sub>6-7</sub> Se <sub>8</sub> nanoparticles obtained by thermal decomposition in high-temperature organic solvents," J. Chem. Phys., vol. 141, no. 4, p. 44704, Jul. 2014.
- 23. T. Kamimura, "On the Metamagnetic Behavior of Fe <sub>0.864</sub> Se Single Crystals," J. Phys. Soc. Japan, vol. 51, no. 1, pp. 80–84, Jan. 1982.
- 24. G. FREDRIK, F. EDGAR, and W. JR, "low temperature heat capacities and thermodynamic properties of iron selenides Fe1.04Se, Fe7Se8, and Fe3Se4 from 5 to 350 k.," ACTA Chem. Scand., vol. 13, pp. 241–248, 1959.
- 25. G. Fredrik, "heat capacities and thermodynamic properties of the iron selenides Fe1.04Se, Fe7Se8, and Fe3Se4 from 298 to 1050 K.," Acta Chem. Scand., vol. 22, pp. 1219–1240, 1968.
- 26. Wang H. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide, Fe<sub>1-x</sub>S (0 ≤ x ≤ 0.125) / H. Wang, I. Salveson // Phase Transition. – 2005. –Vol. 78. – P. 547 – 567.
- 27. Nesbitt H.W. Crystal orbital contributions to the pyrrhotite valence band with XPS evidence for weak Fe-Fe pi bond formation / H.W. Nesbitt, A.G. Schaufuss, G.M. Bancroft and R. Szargan // Physics and Chemistry of Minerals 2002. V. 29. P. 72.
- Goodenough J.B Cation-Cation Three-Membered Ring Formation / J. Goodenough // Journal of Applied Physics Supplement – 1962. – V. 33. – P. 1197 – 1199.
- 29. Abd-El Aal M.M. Magnetic properties of (Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>/ M.M. Abd-El Aal. // Journal of Materials Science – 1988. – V. 23.– P. 3490 – 3494.
- Sato M. Magnetic properties and anisotropy of (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / M. Sato, T. Kamimura, T. Iwata // Journal of Applied Physics – 1985. – V. 57. – P. 3244 – 3246.
- 31. Sato M. NMR study of Co<sup>59</sup> in (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / M. Sato, T. Kamimura, T. Shinohora, T. Sato // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 1992. V. 104-107. P. 1961 1962.
- 32. Baranov N.V. Magnetic order, field induced phase transition and magnetoresistance in the intercalated compound Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> / N.V. Baranov, E.M. Sherokalova, N.V.

Selezneva, A.V. Proshkin, L. Keller, A.S. Volegov, E.P. Proskurina // Journal of Physics: Condensed Matter – 2013. – V.25. – P.066004

- Kamimura T. Correlation between magnetism and lattice spacing in compounds with NiAs-type structure / T. Kamimura. // Journal de Physique. – 1988. –V. 49. – P. 191 – 192.
- 34. Rueff J.P. Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy/ J.P. Rueff, C.C. Kao, V.V. Struzhkin, J. Badro, J. Shu, R.J. Hemley, H.K. Mao // Physical Review Letters – 1999. – V. 82. – P. 3284 – 3287.