Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

Ибрахим Петер Набиль Гайед

# Влияние катионного и анионного замещения на структуру и физические свойства слоистых халькогенидов переходных металлов типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub>

01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физ.-мат. наук, профессор

Баранов Н. В.

Екатеринбург – 2015 г.

# Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	14
1.1. Кристаллическая структура и физические свойства бинарных	
халькогенидов переходных металлов типа М <sub>7</sub> Х <sub>8</sub>	14
1.1.1. Сверхструктуры и структурные фазовые превращения в	
соединениях М <sub>7</sub> Х <sub>8</sub>	15
1.1.2. Магнитные свойства бинарных соединений М <sub>7</sub> Х <sub>8</sub>	25
1.1.3. Электронная структура соединений $M_7X_8$ (M = Fe, Co; X = S, Se)	29
1.1.4. Электрические свойства бинарных соединений типа $M_7X_8$	33
1.1.5. Влияние давления на структуру и магнитные свойства соединений	
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub> и Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	37
1.2. Влияние замещения атомов 3d-металла в соединениях M <sub>7</sub> X <sub>8</sub>	39
1.3. Влияние замещения в подрешетке халькогена на структуру и свойства	
соединений типа пирротина	42
ГЛАВА 2. Методика эксперимента.	46
2.1. Получение и аттестация образцов.	46
2.2. Методы исследования магнитных и электрических свойств и	
теплового расширения	48
ГЛАВА 3. Влияние замещения железа титаном на структуру и свойства	
соединений $Fe_{7-y}Ti_{y}X_{8}$ (X = S, Se) и $Fe_{7-y}V_{y}S_{8}$	51
3.1. Кристаллическая структура, фазовые превращения и магнитные	
свойства соединений Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> S <sub>8</sub> .	51
3.1.1. Структурные изменения в соединениях Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> S <sub>8</sub> , вызванные	
замещением железа титаном.	51

3.1.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение	
соединений Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> S <sub>8</sub>	55
3.1.3. Изменение магнитных свойств соединений Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> S <sub>8</sub> при замещении	
железа титаном	58
3.2. Селенид железа со структурой пирротина Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub> . Влияние замещения	
железа титаном на структуру и физические свойства.	68
3.2.1. Кристаллическая структура соединений Fe <sub>7-у</sub> Ti <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	68
3.2.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение	
соединений Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	72
3.2.3. Магнитные свойства соединений Fe <sub>7-y</sub> Ti <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	75
3.3. Распределение атомов железа и титана в соединениях $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ по	
данным нейтронографии	81
3.4. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и магнитные	
свойства соединений $Fe_{7-y}Ti_{y}X_{8}$ (X = S, Se)	85
3.5. Влияние замещения железа ванадием на кристаллическую структуру	
и на магнитные свойства в соединениях $Fe_{7-y}V_yS_8$	89
Заключение к главе 3	95

ГЛАВА 4. Влияние замещения железа кобальтом на структуру и свойства	
соединений $Fe_{7-y}Co_{y}X_{8}$ (X = S, Se)	99
4.1. Влияние замещения железа кобальтом на структуру, тепловое	
расширение и магнитные свойства сульфидных соединений Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> S <sub>8</sub>	100
4.1.1. Кристаллическая структура соединений Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> S <sub>8</sub>	100
4.1.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение	
соединений Fe <sub>7-у</sub> Co <sub>у</sub> S <sub>8</sub>	103
4.1.3. Изменение магнитных свойств в системе Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> S <sub>8</sub> при замещении	
железа кобальтом	105
4.2. Влияние замещения железа кобальтом на кристаллическую структуру,	

фазовые превращения и магнитные свойства соединений Fe7-yCoySe8	108
4.2.1. Кристаллическая структура соединений Fe7-уCoySe8	108
4.2.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение	
соединений Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	111
4.2.3. Изменение магнитных свойств при замещении железа кобальтом в	
селенидах Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	114
4.3. Распределение катионов и вакансий при замещении железа атомами	
других 3d переходных металлов в соединениях Fe <sub>7-y</sub> M <sub>y</sub> X <sub>8</sub>	117
4.4. Влияние гидростатического давления на структуру и магнитные	
свойства образца Fe <sub>4.2</sub> Co <sub>2.8</sub> Se <sub>8</sub>	124
4.5. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и магнитные	
свойства соединений Fe <sub>7-y</sub> Co <sub>y</sub> Se <sub>8</sub>	129
Заключение к главе 4	140
1 ЛАВА 5. Влияние анионного замещения на структуру, фазовые	1 4 4
превращения и свойства соединений типа М <sub>7</sub> Х <sub>8</sub>	144
5.1. Влияние замещения серы селеном на распределение вакансий и	
свойства соединений $Fe_7S_{8-y}Se_y$	144
5.2. Изменение фазового состава, структуры и магнитных свойств	
образцов Fe <sub>7</sub> (Se <sub>1-y</sub> Te <sub>y</sub> ) <sub>8</sub> при замещении селена теллуром	150
5.3. Влияние замещения селена теллуром на фазовый состав, структуру и	
магнитные свойства образцов Со <sub>7</sub> (Se <sub>1-y</sub> Te <sub>y</sub> ) <sub>8</sub>	155
Заключение к главе 5	159
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	161
БЛАГОДАРНОСТИ	163
ЛИТЕРАТУРА	164

### Введение

Халькогениды железа вблизи эквиатомного состава в последние годы обнаружения привлекают большое внимание из-за высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях на основе FeSe, имеющих небольшой избыток обладающих тетрагональной кристаллической железа И структурой [1]. Сверхпроводящие свойства массивных и пленочных образцов на основе FeSe сильно зависят от замещений, наличия неоднородностей и вакансий, а также от деформаций. Характерным отличием этих материалов является близость сверхпроводимости и магнетизма [2, 3]. Сильная связь между кристаллической структурой и магнитными свойствами, а также нестабильность магнитного момента Fe характерна и для халькогенидов  $Fe_{1-\nu}X$  (X = S, Se), имеющих дефицит атомов железа и обладающих слоистой кристаллической типа NiAs [4]. Сульфиды железа  $Fe_{1-y}S$  (0.05 <  $y \le 0.125$ ) распространены в природе и составляют группу минералов - пирротинов, исследования которых представляют интерес для палеомагнетизма, метеоритики, металлургии, физики и химии твердого тела. Пирротин Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и халькогениды других переходных (М) металлов состава M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> обладают слоистой структурой типа NiAs. В соединениях M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> полностью заполненные слои халькогена с гексагональной упаковкой чередуются со слоями металла, в которых присутствуют вакансии. Упорядочение вакансий в катионных слоях приводит к формированию сверхструктур. В частности, в зависимости от условий получения в соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> может реализоваться сверхструктура типа 4С или 3С с учетверенным или утроенным периодом по сравнению с ячейкой NiAs в направлении перпендикулярном слоям. При нагревании до критической температуры в соединениях Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> наблюдаются структурные фазовые переходы «порядок-беспорядок», связанные с разупорядочением типа вакансий В катионных слоях.

Соединения  $Fe_7S_8$  и  $Fe_7Se_8$  являются ферримагнетиками с температурой Нееля 590 К и 450 К, соответственно. В этих соединениях магнитные моменты железа упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие между слоями является антиферромагнитным [5]. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что и приводит к существованию результирующей намагниченности и ферримагнетизму этих соединений. Поэтому результирующая намагниченность является хорошим инструментом для исследования распределения вакансий в катионных слоях. Выполненные ранее исследования показали, что замещение атомов железа в пирротине другими 3d металлами может приводить к значительным изменениям физических свойств. В частности, обнаружено, что увеличение концентрации кобальта в системах (Fe<sub>1-v</sub>Co<sub>v</sub>)<sub>7</sub>X<sub>8</sub> до критической концентрации  $y_c \approx 0.6$  приводит к исчезновению дальнего магнитного порядка и магнитного момента на атомах 3d металлов даже при низких температурах [6, 7]. Однако, в большинстве проведенных исследований концентрация замещающих элементов не превышала 10 ат. % [8]. Не выяснена природа различий в свойствах соединений  $Fe_{7-v}M_vX_8$  при замещении железа атомами 3d металлов разного сорта. Замещение серы селеном в пирротине, как оказалось [9], также сильно влияет на упорядочение вакансий в катионной подсистеме и формирование сверхструктур. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования влияния замещения атомов железа в соединениях Fe<sub>7</sub>M<sub>8</sub> другими 3d элементами в широкой области концентраций, а также замещения селена теллуром на кристаллическую структуру, формирование сверхструктур, распределение вакансий и физические свойства материалов со структурой типа пирротина. Нахождение закономерностей и понимание связи между структурными изменениями и поведением физических свойств таких соединений при замещении позволит расширить возможности ДЛЯ целенаправленного синтеза материалов с заданным сочетанием характеристик.

### Цели и задачи работы.

Целью настоящей работы являлось установление роли замещающих атомов 3d металлов и атомов халькогенов разного сорта в изменениях кристаллической

структуры, физических свойств и фазовых превращений в слоистых халькогенидах переходных металлов типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub>.

Для достижения этой цели решались конкретные задачи:

- Синтез халькогенидов переходных металлов типа  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, V, Co; X = S, Se),  $Fe_7(S,Se)_8$ ,  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  и  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ .
- Рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры синтезированных соединений М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>, определение областей существования различных сверхструктур, установление границ растворимости замещающих элементов.
- Изучение влияния условий термообработки на кристаллическую структуру и свойства синтезированных соединений.
- Определение характера распределения атомов замещающих 3d элементов в катионных слоях с использованием данных магнитных и нейтронографических измерений.
- Исследование влияния замещений на фазовые превращения с помощью измерений теплового расширения.
- Изучение влияния гидростатического давления на кристаллическую структуру и магнитное состояние на примере соединения Fe<sub>5.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>.

В настоящей работе были получены и выносятся на защиту следующие новые научные результаты.

1. Обнаружено, что замещение железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ (X = S, Se) ограничено концентрацией y = 4 для сульфидов и y = 3 для селенидов в отличие от замещения железа кобальтом или ванадием, которое может осуществляться во всем интервале концентраций до y = 7. Все синтезированные образцы  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, V, Co) (X = S, Se) обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs с различными периодами в направлении перпендикулярном плоскости слоев в зависимости от концентрации и сорта замещающих атомов. При увеличении концентрации титана в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>X<sub>8</sub> происходит уменьшение периода сверхструктуры в направлении перпендикулярном плоскости слоев.

2. Установлено, что замещенные соединения  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, Co) (X = S, Se) так же, как и исходные соединения  $Fe_7X_8$ , при увеличении температуры испытывают фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» от сверхструктур с упорядоченными вакансиями в катионных слоях к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Замещение одного халькогена другим препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях и формированию сверхструктур, что проявляется в отсутствии структурных переходов, связанных с разупорядочением вакансий.

3. Впервые показано, что в системах  $Fe_{7-y}M_yS_8$  и  $Fe_{7-y}M_ySe_8$  замещение железа атомами других 3d элементов в соседних катионных слоях может происходить неравновероятно. Степень разделения ионов железа и замещающих M ионов по соседним катионным слоям тем выше, чем дальше эти ионы отстоят друг от друга в ряду 3d переходных металлов, что, по-видимому, обусловлено снижением пространственной протяженности 3d орбиталей при увеличении атомного номера в ряду 3d элементов. Получены данные, свидетельствующие о более высокой степени разделения катионов разного сорта по соседним слоям при замещениях в сульфидах  $Fe_{7-y}M_yS_8$  по сравнению с селенидами  $Fe_{7-y}M_ySe_8$ , что может быть связано с различием в степени локализации 3d электронных состояний из-за разницы в межатомных расстояниях.

4. Показано, что как кобальт, так и титан при замещении атомов Fe в соединениях Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа, так как обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом.

5. На примере селенида Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> показано, что приложение гидростатического давления может приводить к исчезновению дальнего магнитного порядка, аналогично тому, как это наблюдалось в пирротине Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>.

6. Показано, что термообработки при различных температурах могут оказывать значительное влияние на структуру и магнитные свойства замещенных соединений  $Fe_{7-y}M_yX_8$ . Обнаружено, что низкотемпературный (200 °C) отжиг наряду с изменением степени упорядочения вакансий в основной фазе, вызывает образование тетрагональной парамагнитной фазы типа  $\beta$ -Fe<sub>1+δ</sub>Se. Установлено, что наблюдаемые изменения являются обратимыми и, что отжиг при температуре 900 °C и последующая закалка приводят к восстановлению, как исходной структуры, так и магнитных свойств.

7. Показано, что замещение селена теллуром в анионной подрешетке в соединении  $Fe_7Se_8$  препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях так же, как и замещение серы селеном в соединении  $Fe_7S_8$ . Установлено, что предел замещения селена теллуром увеличивается при переходе от  $Fe_7Se_8$  к Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

### Научная и практическая значимость.

Полученные в настоящей работе результаты о влиянии замещений в подрешетке железа в слоистых в соединениях типа Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> углубляют представления о роли атомов 3d переходных металлов разного сорта в формировании кристаллической структуры и физических свойств халькогенидов переходных металлов. Эти результаты могут быть использованы для построения новых теоретических моделей, описывающих особенности кристаллической и электронной структуры и физических свойств халькогенидов переходных металлов.

Данные о зависимости характера распределения катионов при замещении в соединениях типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> от сорта замещающих 3d атомов, а также о влиянии

замещения в анионной подрешетке халькогенами разного сорта на упорядочение вакансий в катионных слоях и на физические свойства соединений могут быть использованы при анализе результатов исследования природных пирротинов, содержащих примеси других 3d металлов, а также при разработке новых функциональных материалов на основе халькогенидов переходных металлов.

Методология И методы исследования. Получение образцов для исследования был выполнено методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Для выяснения влияния термообработок на фазовый состав, структуру и свойства соединений образцы, помещенные в вакуумированные кварцевые ампулы, подвергались отжигам при различных температурах с последующим охлаждением при контролируемых скоростях. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры соединений проводились методами рентгеновского дифракционного анализа на порошковых образцах. Для определения характера распределения различных ионов 3d металлов в катионных применялся метод порошковой нейтронографии с использованием слоях дифрактометра высокого разрешения. Расчет дифракционных картин и уточнение кристаллической структуры соединений проводилось методом полнопрофильного анализа с помощью программного комплекса FullProf. Для получения данных о структурных фазовых превращениях выполнялись измерения теплового расширения поликристаллических образцах. Магнитные на измерения проводились с использованием СКВИД-магнитометра (при температурах ниже комнатной) и вибромагнитометра (при высоких температурах). Учитывая ферримагнитный характер магнитного упорядочения соединений типа Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub>, данные о поведении результирующей намагниченности при замещениях служили инструментом для получения информации о характере распределения атомов 3d металлов разного сорта в катионных слоях.

**Достоверность результатов** проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик

измерений. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов, полученных на незамещенных образцах  $Fe_7X_8$  (X = S, Se) и на образцах с кобальтом  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  (X = S, Se), с имеющимися в литературе данными. Экспериментальные данные, полученные разными методиками, находятся в согласии друг с другом.

Личный вклад соискателя. Совместно с научным руководителем автор участвовал в постановке задач и в выборе объектов исследования. Автором лично выполнен синтез поликристаллических образцов  $Fe_{7-v}Ti_vX_8$ ,  $Fe_{7-v}Co_vX_8$  (X = S, Se),  $Fe_{7-v}V_{v}S_{8}$ ,  $Fe_{7}(Se_{1-v}Te_{v})_{8}$  и  $Co_{7}(Se_{1-v}Te_{v})_{8}$  и проведены их термообработки при различных условиях. Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с Н.В.Селезневой (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург). Анализ рентгенограмм и уточнение структур с помощью программного пакета Fullprof для большей части соединений выполнен автором самостоятельно. Анализ нейтронографических данных, выполнены совместно с А.Ф. Губкиным (Институт Физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург). Измерения коэффициента теплового расширения выполнены совместно в В.А. Казанцевом (Институт Физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург). Измерения магнитных свойств выполнены совместно с А.С. Волеговым (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург) и с Д.А. Шишкиным (Институт Физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург). Автор принимал непосредственное участие в составлении программ измерений, в обработке, анализе и обобщении результатов, написании статей и тезисов докладов.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Содержание диссертации соответствует формуле паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, основой которой «является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их

физических свойств при различных внешних воздействиях» и п.1 области исследования «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы были представлены на следующих конференциях И семинарах: XIII проблемам Всероссийская школа-семинар ПО физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13, г. Екатеринбург, 2012 г.); V международный Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism": Nanomagnetism симпозиум (EASTMAG-2013, г. Владивосток, 2013 г.); V Всероссийская молодежная научная конференция МИНЕРАЛЫ: строение, свойства, методы исследования (г. Екатеринбург, 2013 г.); XIV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14, г.Екатеринбург, 2013 г.); Международная конференция по соединениям переходных элементов SCTE-2014 (Генуя, Италия, 2014 г.); Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM-2014, г. Москва, 2014 г.); VI Всероссийская молодежная научная конференция «МИНЕРАЛЫ: строение, свойства, методы исследования» (г. Екатеринбург, 2014 г.), XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15, г.Екатеринбург, 2014 г.), Вторая Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ (г. Екатеринбург, 2015 г.), ХХ международная конференция о магнетизме (ІСМ-20), (Испания 2015).

По теме диссертации опубликовано три статьи в ведущих научных журналах, охватывающих основные проблемы физики конденсированного состояния вещества, входящих в перечень ВАК и 11 тезисов докладов на научных совещаниях и конференциях различного уровня.

Исследования по теме диссертации выполнены при поддержке РФФИ (проекты № 13-02-00364 и № 13-02-96038) и Программы повышения конкурентноспособности УрФУ.

## Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 182 страницы, включая 95 рисунков, 9 таблиц и список цитированной литературы из 130 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В этой главе будут кратко представлены имеющиеся в литературе данные о кристаллической и электронной структуре, магнитных и других физических свойствах халькогенидов переходных металлов типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub>.

# 1.1. Кристаллическая структура и физические свойства бинарных халькогенидов переходных металлов типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>

Халькогениды переходных металлов со стехиометрическим составом 1:1 (MX) обладают гексагональной слоистой структурой типа NiAs за исключением соединений MnS и MnSe, которые кристаллизуются в структуре типа NaCl [10]. ячейка NiAs представлена на рисунке 1.1. При понижении Элементарная содержания атомов переходных металлов образуются нестехиометрические соединения М<sub>1-v</sub>X, которые можно отнести к твердым растворам вычитания. В области от состава MX (y = 0) до MX<sub>2</sub> (y = 0.5) наряду с соединениями типа 7:8, исследованию которых посвящена настоящая работа, были выявлены промежуточные составы с другими соотношениями метал : халькоген, такими как: 5:6, 3:4, 2:3 и 5:8. Для этих соединений характерно наличие вакансий в металлических слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и M атомов в слоях. Вакансии в соединениях M<sub>1-v</sub>X распределяются в каждом втором базисном слое атомов переходных металлов, формирования сверхструктур. что является основным принципом ЭТИХ Минимальным содержанием атомов переходных металлов (y = 0.5), при котором основной мотив структуры NiAs может сохраняться, обладают дихалькогениды переходных металлов  $MX_2$  (y = 0.5), структура которых состоит из трехслойных блоков Х-М-Х с отсутствующим слоем М атомов между блоками. Схематическое изображение структуры соединений MX<sub>2</sub> (типа CdI<sub>2</sub>) также представлено на рис. 1.1. Из-за слабой связи между блоками ван-дер-Ваальсового типа структура дихалькогенидов переходных металлов позволяет внедрять (интеркалировать) в

межблочное пространство различные атомы или структурные фрагменты и таким образом получать новые соединения, свойства которых могут сильно отличаться от исходных матриц. [11,12]



Рис. 1.1. Кристаллическая структура типа NiAs и CdI<sub>2</sub>.

# 1.1.1. Сверхструктуры и структурные фазовые превращения в соединениях М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>

Соединения М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>, как и другие фазы М<sub>1-v</sub>Х, обладают слоистой структурой типа NiAs с вакансиями в каждом втором слое М атомов. При изменении соединениях М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub> выявлены фазовые переходы температуры В между сверхструктурами, а при высоких температурах обнаружен переход к структуре типа NiAs с разупорядоченными вакансиями. Как установлено в результате многочисленных исследований (см., например, [4,13-15]), термообработки при температурах изменение скорости определенных И охлаждения после термообработки оказывают существенное влияние на упорядочение атомов металла и вакансий в слоях. Сведения о наличии фаз M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> со структурой NiAs, взятые из разных источников, представлены в таблице 1.1. Как следует из

таблицы 1.1, бинарные соединения типа  $M_7X_8$  образуются в основном с серой и селеном.

### Таблица 1.1.

	S	Se	Te
Ti			
V	$V_7S_8$	$V_7Se_8$	
Cr	$Cr_7S_8$	$Cr_7Se_8$	$Cr_7Te_8$
Mn			
Fe	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	
Со	$\mathrm{Co}_7\mathrm{S}_8$	$Co_7Se_8$	
Ni		Ni <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	

Существование халькогенидов состава  $M_7X_8$  с разными 3d переходными металлами.

Стабильность соединений  $M_7X_8$  определяется, по-видимому, несколькими факторами: размером ионов, электронной конфигурацией иона переходного металла и наличием вакансий. Роль размерного фактора подтверждается, в частности, данными работы [16], в которой было синтезировано соединение Ni<sub>7</sub>S<sub>7</sub>Se, где один атом серы замещен селеном, в то время как однофазные образцы Ni<sub>7</sub>S<sub>8</sub> получить не удалось. В связи с этим представляет интерес получение и исследование соединений типа  $M_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ , в которых селен частично замещен теллуром, имеющим больший ионный радиус.

Основные структурные характеристики бинарных соединений M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> приведены в таблице 1.2.

Данные о сверхструктурах и условиях, при которых они реализуются, а также о параметрах кристаллической решетки бинарных халькогенидов переходных металлов типа  $M_7X_8$ 

Соединение	Структура	Параметры решётки,	Литература
V <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	Моноклинная 4С- сверхструктура $[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$ (получена медленным охлаждением от 900 °С).	a = 11.671  Å, b = 6.646  Å, c = 23.118  Å, $\beta = 90.99^{\circ}$	[17, 18]
V <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	Моноклинная 4С- сверхструктура $[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$ (получена медленным охлаждением от 900 °С).	a = 12.472  Å, b = 7.152  Å, c = 23.978  Å, $\beta = 90.40^{\circ}$	[17]
Cr <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	Гексагональная 3С- сверхструктура $(2a_0 \times 3c_0)$ (получена медленным охлаждением от 1000 °С + отжиг при 250 °С; стабильна при $T \le 590$ K).	a = 6.918 Å, c = 17.283 Å, P3 <sub>1</sub>	[19, 20]
Cr <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	Моноклинная 2С- сверхструктура (получена медленным охлаждением от 1000 °С + отжиг при 250 °С).	a = 12.67 Å, b = 7.37 Å, c = 11.98 Å, $\beta = 90.95^{\circ}$ , F2/m	[21-23]
Cr <sub>7</sub> Te <sub>8</sub>	Моноклинная 4С- сверхструктура (получена закалкой от 400 °С).	a = 13.652 Å, $b = 7.922$ Å, c = 24.664 Å, $\beta = 90.48^{\circ}$ , C2/c	[15]
	Разупорядоченная гексагональная 1С- структура (получена закалкой от 1000 °С).	a = 4.000  Å, c = 6.242  Å, $P6_3/mmc$	[15]
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	Моноклинная 4С сверхструктура [(2√3) <i>a</i> <sub>0</sub> ×2 <i>a</i> <sub>0</sub> ×4 <i>c</i> <sub>0</sub> ]	a = 11.912 Å, $b = 6.878$ Å, $c = 22.817$ Å, $\beta = 90.50^{\circ}$ , F2/d	[24-29]
	(получена медленным охлаждением; стабильна при $T \le 220$ °C).	a = 11.9258 Å, $b = 6.8822$ Å, $c = 12.9245$ Å, $\beta = 118.015^{\circ}$ , C2/c	[5,30]
	Гексагональная 3С $[2a_0 \times 3c_0]$ сверхструктура, стабильная при $T \ge$ 220°С. (получена закалкой от высоких температур).	a = 6.866 Å, c = 17.088 Å, $P3_121$	[31-34]

Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	триклинная 4С	a = 12.53 Å,	[13, 35]
	$[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$	b = 7.236 Å,	
	сверхструктура,	c = 23.54 Å,	
	стабильная при Т≤237°С.	$\alpha = 89.8^{\circ}, \beta = 89.4^{\circ}, \gamma = 90.0^{\circ}$	
	(получена медленным		
	охлаждением после		
	отжига при 280 °С).		
	Гексагональная ЗС	a = 7.21 Å,	[14,31, 36,37]
	$[2a_0 \times 3c_0]$ сверхструктура,	c = 17.60 Å,	
	стабильная при T ≥ 237	P3 <sub>1</sub> 21	
	°С (получена закалкой от		
	350-400 °C)		
Co <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	Гексагональная 3С-	<i>a</i> = 6.756 Å, <i>c</i> = 15.495 Å,	
	сверхструктура ( $2a_0 \times 3c_0$ )	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	[16]
Co <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	Гексагональная ЗС (2	<i>a</i> = 7.208 Å, <i>c</i> = 15.828 Å,	[16,38]
	$a_0 \times 3c_0$ ) -сверхструктура	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	
Ni <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	Гексагональная 3С (2	<i>a</i> = 7.264 Å, <i>c</i> = 15.954 Å,	[16,38]
	$a_0 \times 3c_0$ ) -сверхструктура	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	

Изменение приведенных параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  при изменении атомного номера (Z) атомов переходных металлов в соединениях  $M_7X_8$  показано на рисунке 1.2 (параметры  $a_0$  и  $c_0$  являются параметрами решетки базовой элементарной ячейки NiAs). Как следует из рис. 1.2, с ростом атомного номера 3d элемента параметр  $c_0$ , характеризующий среднее межслоевое расстояние, слабо уменьшается в ряду V – Cr – Fe, однако при переходе от Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> к Co<sub>7</sub>X<sub>8</sub> наблюдается резкое (около 10%) сжатие решетки в направлении оси *c*. Как будет показано ниже, кроме значительного различия в значениях параметра  $c_0$ соединения Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>X<sub>8</sub>, обладают разным магнитным поведением.



Рис. 1.2. Зависимость приведенных параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от атомного номера атомов 3d переходных металлов в соединениях  $M_7X_8$  по данным, представленным в таблице 1.2.

Среди соединений типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub> наибольшее число работ посвящено Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> исследованию соединения (пирротина) на синтезированных поликристаллических и монокристаллических образцах, а также на образцах природного происхождения. Как показали проведенные исследования [5, 39, 40], температуры, метода приготовления и зависимости от термообработки В может соединение Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладать моноклинной или гексагональной сверхструктурой типа NiAs с упорядочением вакансий в слоях катионов. Моноклинная фаза является стабильной фазой при комнатной температуре, она представляет собой сверхструктуру 4С  $[(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$ , которая описывается пространственной группой F2/d (а<sub>0</sub> и с<sub>0</sub> являются параметрами элементарной ячейки NiAs) [4, 5, 24].

Как и в других нестехиометрических соединениях  $M_{1-x}X$  со структурой типа NiAs, в соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> вакансии распределены в каждом втором слое атомов металла. Поскольку слои железа, содержащие вакансии отличаются характером упорядочения, то согласно работам [24, 41, 42] структура пирротина может быть представлена в виде чередующейся последовательности FAFBFCFD, где F

означает полностью заполненный слой железа без вакансий, а символы A, B, C, D относятся к слоям железа с разным упорядочением вакансий, как это показано на рисунке 1.3а.



Рис. 1.3. Структура 4С моноклинного пирротина [4].

Образцы Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладать могут также слоистой гексагональной сверхструктурой 3С  $[2a_0 \times 3c_0]$  типа NiAs с другим упорядочением вакансий (пространственная группа P3<sub>1</sub>21) [4, 31, 33]. Гексагональный 3С пирротин высокотемпературной фазой, которая является стабильной является при температуре выше 220 °C. Эта фаза может быть также получена и при комнатной температуре с помощью закалки от высокой температуры, однако медленное охлаждение образца до комнатной температуры (или термообработка при низких температурах) приводит к формированию моноклинной 4C структуры [4, 9]. Исследования [5, 30, 31, 40, 42] показали, что при нагревании 4С пирротина, в нем будет происходить ряд структурных превращений из структуры 4С в структуру 3C при температуре около 220 °C, затем превращение в структуру 1C (без упорядочения вакансий) при температуре около 315 °C (β-переход). Эти переходы были подтверждены кривыми дифференциального термического анализа, на которых при нагревании и охлаждении пирротина выявлены пики около 220 °C и 315 °C, как видно на рисунке 1.4. [42]



Рис. 1.4. Кривые ДТА для образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> при нагревании (кривая 1) и при охлаждении (кривая 2) [42].

Установлено, что β-переход в пирротине при температуре ~ 315 °C (588 K) является переходом первого рода и характеризуется резким изменением параметров ячейки (рис. 1.5) [5, 34]. Примечательным является тот факт, что при этой же температуре наблюдается магнитный фазовый переход от магнитоупорядоченного к парамагнитному состоянию при нагревании.



Рис. 1.5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки и магнитного момента для Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> по данным работы [5]. Параметры решетки моноклинной Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> приведены к параметрам гексагональной ячейки типа NiAs  $a = (2\sqrt{3})a_0$ ,  $b = 2b_0$ ,  $c = 4c_0$ .

Диаграмма состояния в области от FeS до FeS<sub>2</sub> представлена на рис 1.6 [4,43], где NC означает фазу с параметрами решетки  $a = 2a_0$ ,  $c = Nc_0$  (*N* изменяется непрерывно от 5 до 11), MC означает фазу с параметрами решетки  $a = 2a_0$ ,  $c = Mc_0$  (*M* принимает значения между 3 и 4), NA означает фазу с параметрами решетки  $a = Na_0$ ,  $c = 3c_0$  (N непрерывно меняется от 4 до 9), где  $a_0$  и  $c_0$  являются параметры решётки ячейки NiAs.



Рис. 1.6. Диаграмма состояний от FeS до FeS<sub>2</sub> [4].

Как следует из таблицы 1.2, селенид железа Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> так же, как и Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладает сверхструктурами 4С или 3С типа. Триклинная 4С фаза является стабильной при температуре ниже 510 К (237 °C) с параметрами  $a = (2\sqrt{3})a_0$ ,  $b = 2a_0$ ,  $c = 4c_0$  ( $a_0$  и  $c_0$  – параметры решётки элементарной ячейки NiAs), и получается путем медленного охлаждения после низкотемпературного отжига при температуре около 280 °C. Однако гексагональная 3С фаза ( $2a_0 \times 3c_0$ ) является

высокотемпературной фазой. Установлено, что закалка от температуры около 670 К (397 °C) позволяет получить 3С фазу при комнатной температуре [13, 14, 35, 37]. Вместе с тем, в работе [36] сообщается о получении образца  $Fe_7Se_8$  со сверхструктурой 3С после медленного охлаждения от 600 °C.

На рисунке 1.7, представлены сверхструктуры 4С и 3С соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.



Рис. 1.7. Элементарная ячейка соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>: a) 4C структура; b) 3C структура, темные и светлые символы представляют атомы железа и вакансий (атомы Se опущены для ясности [13].

В соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> переход от 4C структуры к 3C структуре начинается при температуре 513 K (240 °C) и заканчивается при температуре 571 K (298 °C) [13]. В интервале между этими температурами, обе фазы сосуществуют. Как было установлено в работе [37], 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 [37] 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. Как следует из таблицы 1.2, соединения  $M_7X_8$  с другими 3d металлами (M = V, Cr, Ni) также образуют сверхструктуры различного типа, как и соединения с железом.

## 1.1.2. Магнитные свойства бинарных соединений М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>

Халькогениды переходных металлов с составом  $M_7X_8$  отличаются разнообразием магнитных свойств. Это следует из таблицы 1.3, в которой представлены основные магнитные характеристики. Соединения с 3d металлами, находящимися в начале и в конце ряда (M = V, Co, Ni) являются парамагнетиками. Дальний магнитный порядок обнаружен в соединениях  $M_7X_8$  с хромом и железом.

Таблица 1.3.

Данные о магнитных свойствах бинарных халькогенидов переходных металлов типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub>. µ<sub>эфф</sub> – эффективный магнитный момент; µ<sub>FU</sub> – средний магнитный момент на формульную единицу, определяемый из намагниченности насыщения при низких температурах; Ф – ферромагнетик; АФ – антиферромагнетик; ФИ – ферримагнетик; ПП – парамагнетик Паули.

Соедине ние	Тип магнитного	Температура упорядочения	Эффективный магнитный	Магнитный момент на	Литература
	упорядоче-	$I_{\rm C}$ (или $I_{\rm N}$ )	момент	формулу	
	ния		(μ <sub>эφφ</sub> )	сдиницы	
V <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	АΦ	470 K		(µFU)	[44,45]
V <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	AΦ	425-505 K			[45,46]
Cr <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	ΑΦ	125 K	5 μ <sub>B</sub>		[19]
Cr <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	AΦ	162 K	4.6 μ <sub>B</sub>		[47]
Cr <sub>7</sub> Te <sub>8</sub>	Φ	350 K	4.16 μ <sub>B</sub>	1.83 μ <sub>B</sub>	[15,48]
		(моноклинная	(моноклинная	(моноклинная	
		4С фаза)	4С фаза)	4С фаза)	
		361 K	4.3 µ <sub>B</sub>	2.51 μ <sub>B</sub>	
		(гексагональ-	(гексагональная	(гексагональ-	
		ная 1С фаза)	1С фаза)	ная 1С фаза)	
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	ФИ	588-598K	5.93 μ <sub>B</sub>	2.03-2.5 μ <sub>B</sub>	[4,5,49-53]
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	ФИ	450-483 K	5.19 μ <sub>B</sub>	2.2 μ <sub>B</sub>	[9, 14, 36,

			54, 55]
Co <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	ПП		[16, 38]
Co <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>			
Ni <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	ΠΠ		[16]

Наличие магнитного упорядочения в халькогенидах переходных металлов типа M<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 [56].

Как следует из таблицы 1.3, соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> являются ферримагнетиками с температурами Кюри 315-325 °C (588-598 K) [4, 5, 49, 50, 57] и 450-483 K [14, 36, 54], соответственно. Согласно данным нейтронографии [5, 13] 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 1.8. Величина магнитного момента атома железа, определенная из нейтронографических измерений, равна 3.16  $\mu_B$ , что составляет 74 % от спинового момента [5]. Следует отметить, что заниженная величина магнитного момента на атомах железа наблюдается во многих сульфидах и связывается с участием 3d электронов в ковалентных связях Fe-S.



Рис. 1.8. Магнитная структура  $Fe_7S_8$  при T = 11 K [5].

Отметим, что для пирротина  $Fe_7S_8$  температура магнитного превращения совпадает с температурой структурного  $\beta$  – перехода «порядок-беспорядок», однако для  $Fe_7Se_8$  в отличие от пирротина температуры магнитного и структурного переходов не совпадают.

При комнатной температуре направление лёгкого намагничивания соединений  $Fe_7S_8$  и  $Fe_7Se_8$  находится в плоскости (001) [58], однако при понижении температуры направление лёгкого намагничивания выходит из плоскости к направлению оси *с* [001]. Был установлено, что при температуре жидкого гелия магнитные моменты в  $Fe_7S_8$  находятся под углом 70 ° от оси *с* [59], что было подтверждено позднее в работе [5].

Надо также отметить, что моноклинный пирротин демонстрирует еще один фазовый переход при низких температурах (около 32 К). При этой температуре наблюдается аномалия на кривой температурной зависимости намагниченности, а также на кривых электросопротивления и теплоемкости [50,60-64]. Было установлено, что этот низкотемпературный переход пирротина является характерным переходом и можно использовать для идентификации минералов, содержащих пирротин. Природа этого перехода до конца не выяснена.

При исследовании монокристаллических образцов соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> 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 переход осуществляется по-разному в зависимости от структурной модификации: в 4С модификации  $Fe_7Se_8$  он происходит постепенно с ростом температуры, а в соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> с 3С модификацией изменение направления магнитного момента при нагревании происходит резко в узком интервале температуре 120 К – 130 K [36, 65, 66].

Исследования соединений  $Co_7S_8$ ,  $Co_7Se_8$  и  $Ni_7Se_8$  [16] выявили слабую зависимость магнитной восприимчивости от температуры в интервале 25 К - 250 К, что позволило отнести их к парамагнетикам Паули. Согласно [16] однофазный образец с составом  $Ni_7S_8$  синтезировать не удалось, однако образец с максимальным содержанием серы  $Ni_7S_7Se$  также оказался парамагнетиком Паули.

В работах [67, 68] было предложено разделить халькогениды переходных металлов МХ со структурой типа NiAs по их магнитным свойствам на три различных группы в зависимости от значения параметра решётки c, характеризующего среднее межслоевое расстояния (см. рисунок 1.9): 1-я группа «слабомагнитных» соединений с большим значением параметра c (M = Ti, V); 2-я группа «сильномагнитных» соединений с большим значением параметра c и с высокими температурами магнитного упорядочения (M = Cr, Mn, Fe); 3-я группа парамагнитных соединений с низким значением параметра c (M = Co, Ni).

Эти различия в магнитном состоянии и в межслоевом расстоянии, позволило авторам сделать заключение о том, что существует связь между параметром решётки *с*, характеризующим среднее межслоевое расстояние, и типом магнетизма в этих соединениях. Как следует из рисунка 1.9, переход от от «сильно» магнитных соединений с большими межплоскостными расстояниями к «слабо» магнитным с уменьшенными межплоскостными расстояниями происходит между системами FeX и CoX. В связи с этим представляет большой

интерес исследование неустойчивости магнитного состояния при замещении атомов железа кобальтом в таких соединениях.



Рис. 1.9. Параметры решётки халькогенидов переходных металлов около эквиатомного состава МХ [67].

## 1.1.3. Электронная структура соединений $M_7X_8$ (M = Fe, Co; X = S, Se)

На рисунке 1.10 схематически представлена кристаллическая структура пирротина, а также показана ориентация 3d  $e_g$  и 3d  $t_{2g}$  орбиталей иона железа по данным работы [4,69]. Как следует из рисунка,  $e_g$  орбитали Fe ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) в пирротине ориентированы в направлении ионов серы. При этом каждая  $e_g$  орбиталь перекрывается с орбиталями серы, образуя сильные  $\sigma$ -связи. Однако  $t_{2g}$ 

орбитали не перекрываются с орбиталями серы, они располагаются между осями Х,Ү и Z и поэтому не участвуют в образовании Fe-S связей.



Рис. 1.10. Схема ориентации *e*<sub>g</sub> и *t*<sub>2g</sub> орбиталей иона железа в структуре пирротина [4].

Согласно работы [70] при расстоянии Fe-Fe меньше 3 Å происходит перекрытие орбиталей  $t_{2g}$  соседних атомов железа. Это перекрытие приводит к образованию  $\pi$ -связей вдоль оси *c*, как показано на рисунке 1.10.

В пирротине две  $e_{\rm g}$  орбитали имеют большую энергию, чем три  $t_{\rm 2g}$  орбитали потому что  $e_{\rm g}$  орбитали отталкиваются от ионов серы. Разность энергий между тремя вырожденными t<sub>2g</sub> орбиталями и двумя вырожденными e<sub>g</sub> орбиталями энергетическим расщеплением Δ. Соотношение характеризуется между величиной кристаллического поля, приводящего к расщеплению уровней, и энергией межэлектронного отталкивания Р определяет распределение электронов орбиталям. Размещение дополнительного 3*d* ПО электрона зависит ОТ

соотношения величин  $\Delta$  и *P*. В работе [69] с использованием синхротронного излучения получены фотоэлектронные спектры и определены значения  $\Delta = 1,5$  эВ, и *P* =2,25 эВ. Большее значение *P* показывает, что атомы железа в пирротине находятся в высоко-спиновом электронном состоянии. Это согласуется с данными магнитных измерений.

Рисунок 1.11 показывает схему зонной структуры пирротина при температурах ниже и выше температуры структурного перехода  $T_{\beta}$ .



Рис. 1.11. Схема зонной структуры пирротина при температурах выше температуры структурного перехода  $T_{\beta}(a)$  и ниже температуры структурного перехода  $T_{\beta}(b)$  [4].

Ранее было установлено, что при температуре  $T = T_{\beta}$  в пирротине происходит структурный переход «порядок-беспорядок», а также магнитный фазовый из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. При температуре  $T = T_{\beta}$  для всех составов пирротина Fe<sub>1-y</sub>S ( $0 \ge y \ge 0.125$ ) также наблюдается аномалия проводимости (рисунок 1.12). Как следует из рис. 1.12, все образцы пирротина в области концентраций ( $0 \ge y \ge 0.125$ ) при температуре ниже температуры  $\beta$ -перехода демонстрируют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Положительный наклон  $d\rho/dT$  при температурах выше 315 °C свидетельствует о металлическом характере проводимости в разупорядоченном состоянии.



Рис. 1.12. Температурные зависимости электрического сопротивления образцов пирротина разного состава.

Исследование поведения сопротивления пирротина температурой С показало [71], что неметаллический ход сопротивления наблюдается в магнитоупорядоченном Антиферромагнитное состоянии. распределение магнитных моментов в чередующихся слоях катионов приводит к образованию энергетической щели в электронном спектре на границе новой зоны Бриллюэна (суперзоны) из-за того, что носители зарядка двигаются в обменном потенциале с периодом, в два раза превышающем параметры кристаллической решётки. В пирротине вакансии являются носителями заряда, они образуют примесную зону, как показано на рисунке 1.11. При  $T > T_{\beta}$  эта зона расщепляется на две подзоны изза потенциала с двойным периодом и образует небольшую щель между подзонами, что и приводит к активационному поведению проводимости. При T > T $T_{\beta}$  примесная зона не расщепляется; она перекрывается с зоной  $t_{2\sigma}(\beta)$ , что приводит к исчезновению щели между валентной зоной и зоной проводимости и, следовательно, к металлическому поведению электрической проводимости.

Простая ионная модель пирротина Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [24, 72] из соображений существование следующих электронейтральности предполагает ионов В формульной единице: 5Fe<sup>2+</sup>, 2Fe<sup>3+</sup> и 8S<sup>2-</sup>. Это модель позволяет объяснить величину намагниченности насыщения пирротина ( $\mu_{\rm FU} \approx 2 \mu_{\rm B}$ ) на формульную единицу), однако, она не согласуется с результатами других исследований, в частности, экспериментов по дифракции нейтроннов [5] и по мессбауэровской [73]. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии в спектроскопии соединении  $Fe_7S_8$  ионов  $Fe^{3+}$  не существует [73-76], что было подтверждено позднее исследованиями рентгеновского магнитного кругового дихроизма (ХМСD) [77, 78]. Экспериментальные данные по ХМСD [77] и расчет, выполненный в работе [78], указывают на то, что в соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> имеет место значительная гибридизация 3d-состояний железа с 3р-состояниями железа и серы. Из полученных данных можно заключить, что свойства соединений типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub> не описываются простой ионной моделью, предполагающей существование хорошо локализованных 3d электронов и, соответственно, локализованных магнитных моментов. ХМСД эксперименты показали также, что орбитальный момент ионов железа не заморожен полностью. На атомах железа в пирротине Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> выявлен значительный орбитальный вклад ( $\mu_L \approx 0.6 \mu_B$ ) в полный магнитный момент наряду со спиновым вкладом, который составляет µ<sub>S</sub> ≈ 3.86 µ<sub>B</sub> [77]. Большой (около 15 %) в полный момент должен приводить к орбитальный вклад значительной магнитной анизотропии.

### 1.1.4. Электрические свойства бинарных соединений типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>

Исследования электрических свойств соединения  $Fe_7S_8$  [79, 80] показали, что величина удельного сопротивления соединения  $Fe_7S_8$  при комнатной температуре находится в интервале 2-10 мкОм см. На рисунке 1.13 представлена температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  природного монокристалла Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [71].



Рис. 1.13. Температурная зависимость удельного сопротивления природного пирротина  $Fe_7S_8$  [71].

Как следует из рисунка 1.13, пирротин Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладает металлическим поведением сопротивления при низких температурах (ниже 400 K). В диапазоне температур от 400 K до температуры Нееля, сопротивление уменьшается с ростом температуры до температуры около 600 K, демонстрируя активационный характер, однако при температуре выше температуры Неля снова наблюдается металлическое поведение. Было сделано предположение, что изменение типа проводимости переход в окрестности температуры Нееля ( $T_N \approx 590$  K) связано с магнитным превращением от ферримагнитного упорядочения к парамагнитному состоянию так же, как и в соединениях типа пирротина других составов Fe<sub>1-y</sub>S ( $0 \ge y \ge 0.125$ ) (см. выше). Исследования на монокристаллах [80] показали, что электрическое сопротивление соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> является анизотропным. Как следует из данных, представленных на рисунке 1.14, величины удельного сопротивления и температурный ход кривых  $\rho(T)$  зависят от направления электрического поля E относительно *с* оси.



Рис. 1.14. Температурная зависимость удельного сопротивления природного пирротина (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>): (а) вдоль оси c; (б) перпендикулярно оси c [80].

Величина удельного сопротивления селенида Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при комнатной температуре составляет около 2 – 3 мкОм·м [54, 81]. Как следует из рисунка 1.15, 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.



Рис. 1.15. Температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные на поликристаллическом образце соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [54] (слева) и вдоль оси *b* монокристалла Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, обладающего сверхструктурой 3С и 4С [81] (справа).



Рис. 1.16. Температурная зависимость удельного сопротивления соединений Со<sub>7</sub> Se<sub>8-x</sub> S<sub>x</sub> [16].

При исследовании электрических свойств соединений Co<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, которые являются парамагнетиками Паули, установлено, что эти соединения также проявляют характерное Значения поведение, для металлов. удельного сопротивления соединений Co<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при комнатной температуре составляют 3 и 1.9 мкОм м [16], соответственно, что по порядку величины совпадает со значениями, полученными для соединений Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> (см. выше). Как следует из рисунка 1.16, на котором представлены зависимости  $\rho(T)$  для образцов квазибинарной системы Co<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub>, при замещении серы селеном металлический тип поведения сопротивления сохраняется [16].
#### 1.1.5. Влияние давления на структуру и магнитные свойства соединений Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Рентгеноструктурные исследования под давлением обнаружили сильную анизотропию сжимаемости и нелинейное изменение параметров кристаллической решетки соединений  $Fe_7S_8$  и  $Fe_7Se_8$  с увеличением приложенного давления. Как видно из рисунка 1.17, в обоих соединениях под действием давления происходит



Рис. 1.17. Зависимость параметров решётки от давления в соединениях; (A) Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (Б) Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [82].

быстрое уменьшение параметра *c*, характеризующего среднее межплоскостное расстояние, однако параметр *a*, характеризующий средние межатомные расстояния в плоскости, под давлением изменяется незначительно. При давлениях около  $p_c = 6.2 \Gamma \Pi a$  для Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и  $p_c = 6.8 \Gamma \Pi a$  для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, на зависимостях *c*(*p*) и *a*(*p*) наблюдается излом, указывающий на уменьшение сжимаемости. При этом никаких структурных превращений выявлено не было вплоть до давления 11 ГПа [82, 83]. Обращает на себя внимание существенно меньшая сжимаемость соединений с кобальтом Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, а также линейный характер изменения параметров решетки.

Наиболее интересным результатом является исчезновения дальнего магнитного порядка и магнитного момента на атомах Fe в соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> под действием гидростатического давления. Мессбауэровские исследования соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> в модификациях 3C и 4C, [82, 84] показали, что приложение давления при комнатной температуре приводит к переходу из ферримагнитного состояния в немагнитное состояние при критическом давлении  $p_c = 4.5 - 5$  ГПа для 3C- Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> структуры (рисунок 1.18).



Рис. 1.18. Мессбауэровские спектры для соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> в 3С модификации при различных давлениях при комнатной температуре [83].

При критическом давлении происходит исчезновение (коллапс) магнитного момента на атомах железа. Немагнитное поведение при высоком давлении наблюдается вплоть до низких температур (10 K) [84]. Как отмечалось выше, при  $p < p_c$  наблюдается большая сжимаемость соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в направлении перпендикулярном плоскости слоев, которая уменьшается в 4 раза при давлениях выше критического. Поэтому изменение сжимаемости при критическом давлении в Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> может быть связано с переходом ионов Fe в немагнитное состояние. В

работе [82] было сделано предположение, что расстояние между плоскостями, в которых располагаются ионы 3d металлов, играет важную роль в формировании магнитных свойств этих соединений. Измерения намагниченности  $Fe_7S_8$  под давлением до 16 Кбар показало [85], что удельная намагниченность при комнатной температуре уменьшается с ростом давления (показано на рисунке 1.19).



Рис. 1.19. Зависимости удельной намагниченности соединения  $Fe_7S_8$  от давления при T = 295 K, измеренные в различных магнитных полях [85].

Мы не обнаружили в литературе данных о влиянии давления на магнитные свойства селенида Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, однако, учитывая сходство в поведении его параметров кристаллической решетки с сульфидом [83], можно предположить, что приложение давления также будет оказывать сильное влияние на магнитное поведение соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

#### 1.2. Влияние замещения атомов 3d-металла в соединениях M<sub>7</sub>X<sub>8</sub>

Исследование влияния замещения железа другими атомами переходных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni) в соединении Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> показало [8], что даже небольшое содержание атомов переходных металлов от 3 до 10 ат. % может приводить к сильным изменениям магнитных свойств. Так, по данным работы [8]

замещение железа титаном или ванадием до 10 ат. % вызывает значительное понижение эффективного магнитного момента (от 5.8 µ<sub>B</sub> до 4 µ<sub>B</sub>) в отличие от хрома или марганца, замещение которыми оказывает слабое влияние на магнитные свойства соединения. Также заметное уменьшение µ<sub>эфф</sub> в этой работе наблюдалось в образцах, содержащих до 10 ат. % кобальта или никеля. На основе анализа экспериментальных результатов в работе [8] было сделано заключение, ЧТО ΗИ модель полностью локализованные моментов, ΗИ модель коллективизированных электронов не позволяют удовлетворительно объяснить полученные данные. В работе [86], в которой также исследовались соединения  $(Fe_{1-x}Co_x)_7Se_8$  и  $(Fe_{1-x}Ni_x)_7Se_8$  (x = 0, 0.02, 0.05, 0.08) было сделано предположение о том, что для описания их свойств лучше использовать представления о промежуточном состоянии 3d-электронов в этих системах.



Рис. 1.20. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решётки и температуры магнитного упорядочения в соединениях  $(Fe_{1-x}Co_x)_7S_8$  (A) и  $(Fe_{1-x}Co_x)_7Se_8$  (Б) [6, 7].

В серии работ, выполненных Sato et al., [6, 7, 68] на образцах квазибинарных соединений (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в широкой области концентраций ( $0 \le x \le 1$ ), было показано, что эти замещенные соединения обладают слоистыми сверхструктурами типа 3С или 4С в зависимости от условий

приготовления. Установлено, что параметр решётки *с* значительно (до 10%) уменьшается с ростом содержания кобальта, однако параметр решётки *а* изменяется слабо, что указывает на сильную анизотропию сжимаемости (см. рисунок 1.20) и согласуется с экспериментами по давлению (рис. 1.17). Как следует из рисунка 1.20, замещение атомов железа кобальтом приводит к уменьшению температуры магнитного упорядочения и исчезновению дальнего магнитного порядка и магнитного момента на атомах металла. Из полученных данных следует, что соединения (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>X<sub>8</sub> с концентрацией кобальта выше критической являются парамагнетиками  $x_c \approx 0.6$ . На рисунке 1.21 приведены данные о поведении намагниченности насыщения и эффективного магнитного момента соединений (Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Как видно, с увеличением содержания кобальта происходит монотонное снижение намагниченности насыщения, в то же время величина эффективного магнитного момента на атомах железа, полученная из данных по высокотемпературной восприимчивости, составляет около 5.5  $\mu_{\rm b}$ , и остается постоянной до x = 0.3 [6].



Рис. 1.21. 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> ( $0 \le x \le 0.3$ ) [6].

Согласно результатам исследования ядерного магнитного резонанса [68] 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<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>X<sub>8</sub>, по мнению авторов работ [6, 7, 67, 68], 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 ( $Fe_{1-x}Co_x$ )<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) [87].

### 1.3. Влияние замещения в подрешетке халькогена на структуру и свойства соединений типа пирротина

В работах [9, 88] было проведено исследование замещения серы селеном на структуру и свойства соединений  $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$ . Было показано, что параметры решётки *а* и *с* увеличиваются с ростом содержания селена. Такого поведения параметров и следовало ожидать, учитывая больший ионный радиус селена по сравнению с серой. Обнаружено, что в диапазоне концентраций  $0.15 \le y \le 0.85$  сверхструктуры не образуются, а формируется простая 1С структура типа NiAs. На рисунке 1.22 представлена диаграмма, показывающая области существования различных сверхструктур в системе  $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$  по данным работы [9].



Рис. 1.22. Области существования различных сверхструктур в системе Fe<sub>7</sub> (S<sub>1-y</sub> Se<sub>y</sub>)<sub>8</sub> [9].

Несмотря на то, что ионы серы и селена имеют одинаковую валентность и не обладают собственным магнитным моментом, оказалось, что намагниченность образцов падает значительно в интервале составов  $0.15 \le y \le 0.85$ . Это видно из рисунка 1.23, на котором показана концентрационная зависимость намагниченности в поле 1 кЭ [9].



Рис. 1.23. Зависимость намагниченности образцов  $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$  от концентрации селена при 200 К. Штриховая линия соответствует данным, полученным на образцах после закалки от 473 К, а сплошная линия - для образцов, закаленных от 873 К [9].

Изменения зависимостей полевых намагниченности соединений  $Fe_7(S_{1-\nu}Se_{\nu})_8$ разного состава при разных температурах показали, ЧТО ферримагнитное поведение наблюдается для крайних составов (y = 0, y = 1), однако для промежуточных составов обнаружено поведение, не характерное для ферримагнетиков (рисунок 1.24). Низкое значение восприимчивости и почти линейное изменение намагниченности с полем в образцах при концентрациях близких к у = 0.5 названо в работе [9] «парамагнитным» откликом. Оно связывается с разупорядочением вакансий в катионных слоях, так как одновременное присутствие анионов серы и селена, обладающих разными ионными радиусами, препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях, создает барьеры для упорядочения вакансий. При этом сделано предположение о том, что различие в значениях намагниченности после отжига при разных температурах (см. рисунок 1.24) связано с разной степенью упорядочения вакансий. Магнитное состояние смешанных соединений Fe<sub>7</sub>(S<sub>1-v</sub>Se<sub>v</sub>)<sub>8</sub> при промежуточных концентрациях скорее может быть охарактеризовано, как антиферромагнитное.



Рис. 1.24. Полевые зависимости намагниченности образцов Fe<sub>7</sub>(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>8</sub> разного состава при температуре 150 К [9].

Несмотря на необычное поведение намагниченности, наличие магнитного упорядочения в смешанных соединениях  $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$  подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии [9,88]. В работе [9] предложена модель для объяснения процессов образования и распределения вакансий при изменении концентрации разных халькогенов и температуры. Предполагается, что при охлаждении от высоких температур, когда атомы железа и вакансии распределены равномерно и занимают эквивалентные позиции, происходит образование областей (доменов) с упорядоченными вакансиями в катионных слоях, которые увеличиваются в размерах с понижением температуры. Важную роль при этом, по мнению авторов [9], играют антифазные границы, сохранение которых в каждом катионном слое, будет приводить к равновероятному распределению вакансий в слоях с ферромагнитным упорядочением моментов и в результате к уменьшению и даже к исчезновению результирующей намагниченности.

Влияние замещения серы селеном исследовалось также на примере системы  $Co_7Se_{8-y}S_y$  ( $0 \le y \le 8$ ) [16]. Было установлено, что все образцы обладают гексагональной структурой типа-NiAs. Параметры решетки *а и с* уменьшаются с ростом содержания серы. Измерения магнитной восприимчивости образцов разного состава показали, что все образцы  $Co_7Se_{8-y}S_y$  являются парамагнетиками со слабой температурной зависимостью при T > 50 К. Измерения низкотемпературной теплоемкости не выявили заметных различий в значениях коэффициента Зоммерфельда для образцов с разным соотношением серы и селена.

#### Глава 2. Методика эксперимента.

#### 2.1. Получение и аттестация образцов.

Для решения поставленных задач были приготовлены следующие серии образцов:

$Fe_{7-y}Ti_yS_8$	(y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5)
$Fe_{7-y}Ti_ySe_8$	( <i>y</i> = 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4)
$\mathrm{Fe}_{7-y}\mathrm{V}_{y}\mathrm{S}_{8}$	(y = 0, 1, 2, 3, 5, 7)
$Fe_{7-y}Co_yS_8$	(y = 0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3, 4.2, 5.6, 7)
$Fe_{7-y}Co_ySe_8$	( <i>y</i> = 0, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2, 4.55, 5.6, 7)
$\mathrm{Fe}_{7}\mathrm{S}_{8-y}\mathrm{Se}_{y}$	(y = 0, 4, 8)
$\mathrm{Fe}_{7}(\mathrm{Se}_{1-y}\mathrm{Te}_{y})_{8}$	( <i>y</i> = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5)
$\operatorname{Co}_7(\operatorname{Se}_{1-y}\operatorname{Te}_y)_8$	(y = 0, 0.2, 0.5)

Все образцы синтезировали методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами были маленькие кусочки титана Ті, очищенного йодидной дистилляцией (чистота 99.95); S, Se и Te марки ОСЧ (чистота 99.999), карбонильное железо (чистота 99.98), маленькие кусочки электролитического кобальта (чистота 99.9%) и электролитический 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 около 15 °C/час до температуры 950 °C с промежуточной выдержкой при 200 °C, 400 °C и 600 °C в течении суток при каждой температуре. Медленный ступенчатый нагрев позволял избегать вскипания серы и селена и обеспечивал

прохождение реакций в твердом состоянии. Затем образцы отжигались при температуре 950 °С в течении 2 недель, после чего образцы размалывали, прессовали в таблетки и снова запаивали в откачанные кварцевые ампулы и отжигали ещё раз с целью гомогенизациии в течении недели. Для получения вакансий структур упорядочением В металлических слоях или С С разупорядоченными вакансиями охлаждение образцов после гомогенизационных отжигов при T = 800 - 900 °C проводилось по разным режимам: 1) закалка на воздухе или 2) медленное охлаждение в печи до комнатной температуры в течении одного дня. В ряде случаев гомогенизационный отжиг повторялся несколько раз до получения однородных однофазных образцов. После синтеза проводили рентгенографическую аттестацию фазового состава и однородности полученных соединений, для чего образцы перетирались в порошок. Длительное хранение синтезированных соединений осуществляли в вакуумированных стеклянных ампулах.

Для изучения влияния низкотемпературного отжига на фазовый состав и физические свойства нескольких синтезированных соединений, некоторые образцы нагревали до температуры 200 °С или 350 °С и выдерживали в течение недели. После каждой термообработки проводили рентгенографическую аттестацию фазового состава.

#### Аттестация образцов.

Для аттестации кристаллической структуры и фазового состава синтезированных соединений использовали методы рентгеноструктурного и нейтронографического анализа на порошковых материалах.

Дифрактограммы порошковых образцов при комнатной температуре получали в CuKα<sub>1,2</sub> излучении с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE, оснащенного зеркалом Гёбеля для монохроматизации пучка, и щелей Соллера для ограничения расхождения пучка в CuKα<sub>1,2</sub>

47

излучении. Кроме того, для ряда образцов съемка на дифрактометре Bruker производилась с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye.

Анализ полученных дифракционных картин проводился с помощью программного пакета FullProf [89]. Методика уточнения основана на анализе профильных интенсивностей. Процедура обработки проводится методом наименьших квадратов. При анализе данных важны кристаллографический  $R_F$ -фактор:

$$R_F = 100 \left[ \sum_{h} \left| F_{obs,h} - F_{calc,h} \right| / \sum_{h} \left| F_{obs,h} \right| \right],$$

где *F*<sub>obs,h</sub> и *F*<sub>calc,h</sub> – экспериментальный и теоретический (расчетный согласно предложенной модели) структурные факторы и брэгговский *R*<sub>B</sub>-фактор:

$$R_B = 100 \left[ \sum_{h} \left| I_{obs,h} - I_{calc,h} \right| / \sum_{h} \left| I_{obs,h} \right| \right],$$

где  $I_{obs,h}$  и  $I_{calc,h}$  – экспериментальная и теоретическая (расчетный согласно предложенной модели) интегральные интенсивности брэгговских рефлексов.

Рентгеновская аттестация образцов и уточнение кристаллических структур выполнялись на кафедре физики конденсированного состояния ИЕН УрФУ совместно с к.ф.м.н., доцентом Н.В. Селезневой.

Нейтронограммы образцов (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и (Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> были получены при разных значениях давления (до 4.2 ГПа) в лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка (ЛНФ) в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ) в г. Дубна на дифрактометре высокого давления для микрообразцов ДН-12 с использованием пучка нейтронов от импульсного реактора быстрых нейтронов ИБР-2. Измерения по нашей просьбе были выполнены к.ф.м.н., с.н.с. ИФМ УрО РАН А.Ф. Губкиным.

Нейтронография образцов  $Fe_4Ti_3S_8$  и  $Fe_4Co_3S_8$  были получены при комнатной температуре на дифрактометре высокого разрешения HRPT при

разных длинах волн  $\lambda = 1.15$  Å и  $\lambda = 2.46$  Å в институте Пауля Шеррера (Швейцария). Измерения по нашей просьбе были выполнены к.ф.м.н., с.н.с. ИФМ УрО РАН А.Ф. Губкиным.

#### 2.2 Методы исследования магнитных свойств и теплового расширения

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. Для того, чтобы в процессе измерений на вибромагнетометре при повышенных температурах избежать окисления образца, кусочек образца запаивался в миниатюрную вакуумированную кварцевую ампулу. Кроме того, избежать смещений образца при вибрациях штока, образец был чтобы зафиксирован внутри ампулы с помощью кварцевого стержня (рис 2.1).



Рис. 2.1. Образец для измерения на вибромагнитометре.

Магнитные измерения образца ( $Fe_{0.6}Co_{0.4}$ )<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> под давлением проводились в Институте твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия) с помощью магнитометра MPMS Quantum Design со специальной ячейкой для

измерения под давлением (до 4.3 ГПа). Измерения выполнил по нашей просьбе Вальтер Шоттенхаммель (W. Schottenhamel).

#### 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  $\pm 0.3 \ 10^{-6} \ {\rm K}^{-1}$ . Измерения были проведены по нашей просьбе в ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) к.ф.м.н., с.н.с. В.А. Казанцевым.

### ГЛАВА 3. Влияние замещения железа титаном на структуру и свойства соединений $Fe_{7-v}Ti_vX_8$ (X = S, Se) и $Fe_{7-v}V_vS_8$

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния замещения атомов железа титаном на структуру, фазовые превращения и физические, в основном, на магнитные свойства систем  $Fe_{7-v}Ti_vS_8$ ,  $Fe_{7-v}Ti_vS_8$  и Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>S<sub>8</sub>. Для выявления изменений кристаллической структуры соединений проводился рентгеноструктурный анализ, а для соединений, содержащих титан, также было выполнено исследование теплового расширения (КТР). Для получения информации о характере замещения и для выявления изменений магнитных свойств в результате замещений были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности. Для определения распределения атомов и вакансий в катионных слоях на образце Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> дополнительно проведены нейтронографические исследования. Кроме того, в настояшей главе представлены результаты исследования влияния низкотемпературного отжига на структуру и магнитные свойства соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>. В конце главы представлено заключение.

# 3.1. Кристаллическая структура, фазовые превращения и магнитные свойства соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub>.

# 3.1.1. Структурные изменения в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub>, вызванные замещением железа титаном.

Методом твердофазного ампульного синтеза нами были получены однофазные поликристаллические образцы  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  при концентрации титана  $y \le 4$ . Для концентраций y > 4, рентгенограммы показали, что образцы всегда содержат следы чистого железа даже после длительного отжига при высоких температурах. На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы всех полученных образцов с концентрацией Ti  $y \le 4$ . На рисунке 3.2 в качестве примера

представлены результаты уточнения кристаллической структуры некоторых из полученных образцов с помощью программы «Fullprof». Как отмечалось выше (см. 1.1), соединение Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> обладает моноклинной сверхструктурой 4С с учетверенным параметром *с* относительно ячейки типа NiAs. Результаты уточнения показали, что при замещении одного атома Fe в формульной единице титаном ( $Fe_6Ti_1S_8$ ) структура переходит к гексагональной сверхструктуре 3С, обладающей утроенным параметром c. Установлено, что образцы  $Fe_{7-v}Ti_vS_8$  с концентрацией титана y = 2, 3, 4 обладают моноклинной сверхструктурой типа 2С. В общем, кристаллическая решетка соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> сохраняет слоистый характер и остается типа NiAs. Поэтому оказалось возможным проследить изменения в структуре, используя данные о концентрационных зависимостях параметров *a*<sub>0</sub> и *c*<sub>0</sub> базовой гексагональной ячейки NiAs. В таблице (3.1) представлены пространственные группы и параметры решётки всех полученных образцов  $Fe_{7-\nu}Ti_{\nu}S_8$ .



Рис. 3.1. Изменение дифракционных картин, снятых на образцах Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при увеличении концентрации титана.



Рис. 3.2. Наблюдаемые (символы) и рассчитанные (сплошная линия) дифрактограммы соединений: *а*)  $Fe_6Ti_1S_8$  (пр. группа  $P3_121$ ); *b*)  $Fe_5Ti_2S_8$  (пр. группа I12/m1); *c*)  $Fe_3Ti_4S_8$  (пр. группа I12/m1). Внизу - разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в модели, описываемой соответствующей пространственной группой. Вставки показывают участки рентгенограмм с характерными сверхструктурными рефлексами.

Соединение	Сверхструктура	Пр.группа	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	ß, deg.
Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	$4C\left[(2\sqrt{3})a_{o}\times 2a_{o}\times 4c_{o}\right]$	F 2/d	11.8982(4)	6.8673(2)	22.7527(5)	90.31(4)
Fe <sub>6</sub> Ti <sub>1</sub> S <sub>8</sub>	$3C [2a_0 \times 2a_0 \times 3c_0]$	P3 <sub>1</sub> 21	6.8972(4)	6.8972(4)	17.168(6)	90
Fe <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3 \times a_o \times 2c_o}]$	<i>I</i> 12/ <i>m</i> 1	5.9854(4)	3.4442(2)	11.503(4)	90.23(5)
Fe <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3} \times a_o \times 2c_o]$	<i>I</i> 12/ <i>m</i> 1	5.9669(4)	3.4396(3)	11.561(5)	90.24(6)
Fe <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3 \times a_o \times 2c_o}]$	<i>I</i> 12/ <i>m</i> 1	5.9680(7)	3.4334(1)	11.5468(2)	90.28(4)

Структурные характеристики соединений Fe<sub>7-у</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (*a*<sub>0</sub> и *c*<sub>0</sub> являются параметрами базовой гексагональной ячейки NiAs).

Изменение сверхструктур (4С $\rightarrow$ 3С $\rightarrow$ 2С) при замещении железа титаном связано с изменениями в упорядочении вакансий в катионных слоях, что, повидимому, обусловлено дефектами упаковки, возникающими из-за замещения Fe титаном.

Рисунок 3.3 показывает, что увеличение концентрации Ti до y = 2 приводит к росту значений обоих параметров  $a_0$  и  $c_0$ , характеризующих средние внутрислоевые и межслоевые расстояния, соответственно, в то время как дальнейшее увеличение концентрации Ti несущественно влияет на кристаллическую решетку. К сожалению, информация о распределении Fe и Ti в катионных слоях из рентгеновских данных не может быть получена из-за близости атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей атомами железа и титана.



Рис. 3.3. Зависимость параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации титана в системе Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Погрешности в определении параметров не превышают размеров символов.

# 3.1.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>.

Учитывая, что наличие вакансий в пирротине и степень их упорядочения по имеющимся данным оказывает влияние на тепловое расширение, нами было проведено исследование изменений в тепловом расширении соединений Fe<sub>7-</sub> <sub>v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> при замещении железа титаном. На рисунке 3.4 показаны температурные линейного зависимости коэффициента теплового расширения α поликристаллических образцов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> с разным содержанием титана. Как видно из рисунка, для незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> наблюдается острый пик при 590 K, критической температуре что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [5]. Это аномалия связана со структурным фазовым переходом первого рода от сверхструктуры с упорядоченными вакансиями к структуре типа NiAs без упорядочения выше температуры 590 К. Как было показано ранее, этот переход сопровождаются резкими изменениями параметров решётки и объёма элементарной ячейки [4, 5]. Следует отметить, что при этой же температуре пирротин одновременно испытывает при нагревании магнитный фазовый переход из ферримагнитного состояния в парамагнитное состояние [4,5]. Аномалия коэффициента α также наблюдалась нами и на замещенных образцах

 $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ , но, как видно из рисунка 3.4, высота пика, связанного со структурным переходом, сначала падает с ростом содержания титана до концентрации y = 2, а затем снова возрастает при дальнейшем увеличении содержания титана.



Рис. 3.4. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения ( $\alpha$ ) образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> с разным содержанием титана. Стрелки показывают температуры структурного перехода.

Замещение железа титаном влияет также и на критическую температуру структурного перехода ( $T_t$ ) [90-92]: сначала значение  $T_t$  слабо увеличивается от 590 К до 620 К при увеличении концентрации титана до y = 2, затем достигает 720 – 740 К при высоких концентрациях титана (y = 3 и y = 4) (см. рисунок 3.5). Следует отметить, что в отличие от незамещенного образца (y = 0), для которого температура структурного перехода  $T_t$  совпадает с температурой магнитного перехода, в замещенных образцах  $T_N$  уменьшается с ростом содержания титана, и не совпадает с температурой  $T_t$ . Вопрос о влиянии замещения железа титаном на магнитное упорядочение будет обсуждаться ниже.



Рис. 3.5. Концентрационные зависимости температуры структурного перехода ( $T_t$ ) и коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  при температурах 320 K (светлые символы) и 550 K (темные символы) в образцах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>.

На рисунке 3.5 представлена также зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  от концентрации титана. Значения  $\alpha$  взяты при температурах 320 К и 550 К. Отличие между кривых  $\alpha(y)$  при температурах 320 К и 550 К по нашему мнению связано с влиянием магнитного упорядочения на величину коэффициента теплового расширения образца. Из кривой  $\alpha(y)$  при температуре 550 К, когда все образцы с содержанием титана  $y \ge 1$ , находятся в парамагнитном состоянии, следует, что коэффициент  $\alpha$  уменьшается с ростом содержания титана, что может быть связано с увеличением жесткости решетки и энергии связи при увеличении концентрации титана. Рост критической температуры перехода порядок-

беспорядок в системе вакансий при *y* > 2 также свидетельствует об увеличении энергии связи «катион-анион» в этой системе при замещении железа титаном.

### 3.1.3. Изменение магнитных свойств соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> при замещении железа титаном

На рисунке 3.6 показана температурная зависимость намагниченности поликристаллических образцов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ. Температура Нееля незамещенного образца  $Fe_7S_8$  составляет 590 К и совпадает с температурой структурного перехода (см. выше). Для  $Fe_7S_8$  также наблюдалась аномалия на кривой M(T) при температуре около 32 К (показана стрелкой на рисунке 3.6). Согласно литературным данным [50, 60] эта аномалия является характерной для моноклинного пирротина со сверхструктурой типа 4С.



Рис.3.6. Температурные зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  с разным содержанием титана (*y*), измеренные при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ. На вставке показана температурная зависимость намагниченности образца  $Fe_6TiS_8$ , полученного медленным охлаждением от 800 K, а также после закалки от 900 K.

Как видно из рисунка 3.6, замещение железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  приводит к уменьшению температуры Нееля, что свидетельствует об ослаблении обменного взаимодействия из-за замещения железа титаном. Такое поведение вполне ожидаемо, учитывая, что ионы титана обычно не обладают собственным магнитным моментом в халькогенидных соединениях [11].

В отличие от монотонного изменения температуры Нееля с ростом содержания титана, намагниченность при низких температурах (2 К) показывает необычное поведение (рис. 3.6). Замещение одного атома железа атомом титана в формульной единице приводит к сильному уменьшению намагниченности соединения  $Fe_6Ti_1S_8$  по сравнению с незамещенным образцом  $Fe_7S_8$ , Затем в образце Fe<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>8</sub> с большей концентрацией титана намагниченность увеличивается до значения, близкого к намагниченности незамещенного образца  $Fe_7S_8$ . Дальнейшее повышение концентрации титана до y = 3 и y = 4 приводит к значительному росту намагниченности при низких температурах [90, 93]. Следует отметить, что в отличие от исходного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> аномалия на кривой M(T) при температуре 32 К для образцов с титаном не наблюдалась (рис. 3.6). Оказалось также, что поведение намагниченности образца Fe<sub>6</sub>Ti<sub>1</sub>S<sub>8</sub> зависит от условий охлаждения. Как показано на вставке к рисунку 3.6, величина 800 °C намагниченности образца после закалки ОТ гораздо меньше намагниченности образца, полученного медленным охлаждением. Вид кривой M(T), особенно вблизи температуры магнитного перехода, также сильно после разных режимов охлаждения. На закаленном отличается образце наблюдался небольшой пик намагниченности вместо постепенного уменьшения намагниченности на образце, полученном медленным охлаждением от высокой температуры.

59



Рис. 3.7. Температурная зависимость обратной восприимчивости образцов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  в магнитном поле 10 кЭ.

Для получения информации об изменении эффективного магнитного замещении были момента при выполнены магнитные измерения В высокотемпературной области. На рисунке 3.7. показаны температурные зависимости обратной восприимчивости образцов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>, измеренные в интервале температур от 300 К до 1000 К в магнитном поле 10 кЭ. Наряду с резкими изменениями восприимчивости образов при фазовом переходе из ферримагнитного в парамагнитное состояние при нагревании незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> наблюдалась еще одна аномалия при температуре около 850 К. Наличие этой аномалии хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для пирротина Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [41]. Эта высокотемпературная аномалия, по-видимому, магнитным переходом магнетите  $(Fe_{3}O_{4}),$ который связана С В может присутствовать В образце в небольшом количестве. Как известно [94], критическая температура фазового перехода в магнетите от ферримагнитного упорядочения к парамагнетизму составляет около 850 К. Магнетит не был

выявлен при рентгенофазовом анализе образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, что свидетельствует об очень маленькой концентрации этой примеси (менее 1 %). Следует отметить, что эта аномалия восприимчивости при температуре около 850 К не наблюдалась для образцов с титаном (рисунок 3.7), что может быть связано со способностью титана поглощать кислород. Можно также отметить, что на температурной зависимости обратной восприимчивости образцов Fe<sub>6</sub>TiS<sub>8</sub> и Fe<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>8</sub> наблюдалась небольшая аномалия при температурах T<sub>t</sub>, соответствующих структурным переходам (см. выше), однако эти аномалии вблизи температур  $T_t$  не наблюдались для образцов с высокими концентрациями титана (y = 3, y = 4). Наличие такой аномалии может свидетельствовать об изменении магнитного состояния части атомов железа при изменении локального окружения в результате структурного перехода. Данные по восприимчивости в парамагнитной области при высоких температурах позволяют определить значение эффективного магнитного момента железа с помощью закона Кюри-Вейса  $\chi(T) = C/(T - \theta_P)$ , где *C* - постоянная Кюри температура Кюри. Нами получено, что величина и  $\theta_{\rm P}$  – парамагнитная эффективного магнитного момента железа (µэфф) уменьшается монотонно при замещении железа титаном от 5.8  $\mu_B$  для y = 0 до 4.3  $\mu_B$  для y = 4. Парамагнитная температура Кюри имеет отрицательное значение для всех образцов, но абсолютное значение  $|\theta_{\rm P}|$  уменьшается с ростом содержания титана от 2600 К при у = 0 до 95 К при у = 4. Эти результаты показывают, что отрицательное обменное взаимодействие преобладает в этой системе даже при больших концентрациях титана [90].

На рисунке 3.8 представлены полевые зависимости намагниченности соединений  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ , измеренные при температуре 2 К на образцах охлажденных без поля (ZFC). Эти результаты наглядно демонстрируют влияние замещения железа титаном на магнитное поведение соединений.

61



Рис. 3.8. Полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ , измеренные при 2 К после охлаждение в ZFC режиме.

В отличие от незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, который показывает петлю гистерезиса, типичную для ферримагнетиков или ферромагнетиков, образец  $Fe_6TiS_8$  обладает значительно меньшей намагниченностью, а зависимость M(H)имеет ВИД, который предполагать парамагнитное позволяет или антиферромагнитное поведение. Но, принимая во внимание результаты измерения температурных зависимостей намагниченности (см. вставку на рис. 3.6) и восприимчивости (рис. 3.7), можно заключить, что наблюдаемое в Fe<sub>6</sub>TiS<sub>8</sub> поведение намагниченности является следствием компенсации магнитных моментов подрешеток, т.е. антиферромагнитного упорядочения. Дальнейшее повышение концентрации титана до у = 2 вновь приводит к появлению

спонтанной намагниченности и восстановлению петли гистерезиса, похожей на петлю для незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Наряду с увеличением намагниченности, рост концентрации титана выше y > 2 сопровождается расширением петли гистерезиса при температуре 2 К. Коэрцитивная сила в образце  $Fe_3Ti_4S_8$  c максимальной концентрацией титана достигает необычно высокой величины (*H*<sub>c</sub> до 24 кЭ). Кроме того, на петле гистерезиса в полях, близких к коэрцитивной силе, наблюдались большие скачки (см. рисунок 3.8). Измерения при повышении температуры показали, что подобные скачки на кривых M(T), свидетельствующие о лавинообразном характере процессов перемагничивания, в соединении  $Fe_3Ti_4S_8$ проявляются вплоть до температуры 15 К. Также с ростом температуры происходит резкое снижение коэрцитивной силы; значение  $H_c$  при T = 100 K не превышает 1 кЭ. Следует отметить, что скачки намагниченности в области низких температур были выявлены во многих других материалах, в частности, при метамагнитных фазовых переходах В редкоземельных замещенных интерметаллических соединениях [95], в манганитах [96], а также в аморфных сплавах [97].

Как следует из рисунка 3.8, намагниченность образцов с концентрациями титана *у* > 2 в больших полях достигает более высоких значений, чем исходное соединение  $Fe_7S_8$ . Такое поведение трудно объяснить, предполагая статистическое распределение атомов титана во всех металлических слоях очень. Немонотонное изменение намагниченности с ростом содержания титана можно объяснить с помощью модели, предполагающей неравновероятнное замещение атомов железа титаном в соседних металлических слоях [90, 98]. Как отмечалось выше (см. 1.1.1.), слои железа в пирротине  $Fe_7S_8$  можно разделить на две подрешетки, одна из которых содержит упорядоченные вакансии, а вторая полностью заполнена атомами железа [4]. Магнитные моменты железа упорядочены ферромагнитным образом внутри каждой подрешетки, однако взаимодействие между подрешетками является антиферромагнитным. Поэтому из-за наличия вакансий

63

только в одной подрешетке намагниченности подрешеток скомпенсированы не полностью, что приводит к ферримагнетизму [5]. Если замещение железа титаном в двух подрешетках является статистическим, то это должно приводить к монотонному понижению намагниченности с ростом концентрации титана при сохранении ферримагнетизма во всех замещенных образцах, однако ЭТО предположение не согласуются с полученными нами экспериментальными данными. Если предположить, что в одном слое находится четыре атома железа, а в соседнем три, то замещение одного атома железа из четырех в формульной единице одним немагнитным атомом титана в подрешетке без вакансий может привести к полной компенсации намагниченности двух подрешеток железа [90]. В таком случае должно иметь место антиферромагнитное упорядочение. Именно такая ситуация наблюдалось нами в образце Fe<sub>6</sub>Ti<sub>1</sub>S<sub>8</sub>. Схема возможного распределения атомов железа, титана и вакансий в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> представлена на рис. 3.9. Как показано на схеме, дальнейшее преимущественное замещение атомов железа титаном в полностью заполненных слоях, или в слоях содержащих вакансии должно приводить к раскомпенсации намагниченностей подрешеток и к росту результирующей намагниченности.



Рис. 3.9. Схема возможного замещения железа титаном в катионных слоях.

При концентрации титана y = 2 в соединении Fe<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>8</sub> разность намагниченности между двумя подрешетками в случае неравновероятного замещения будет такой же, как в незамещенном образце Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Для образцов с концентрациями титана выше y = 2 неравновероятное распределение титана в катионных слоях предполагает более высокое значение намагниченности, чем у незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. Ответ на вопрос, какой характер замещения реализуется при больших концентрациях титана, дадут нейтронографические исследования, результаты которых будут представлены ниже.

Изменения основных магнитных характеристик при замещении железа титаном в системе  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  представлены на рисунке 3.10. Как видно, в отличие от монотонного снижения температуры Нееля (рис. 3.10а), изменение

намагниченности носит немонотонный характер с минимумом при y = 1 (рис. 3.10b), что соответствует компенсации намагниченностей соседних слоев.



Рис. 3.10. Концентрационные зависимости *a*) температуры магнитного перехода  $T_N$ , *b*) намагниченности при температуре 2 К и в поле 50 кЭ, *c*) эффективного магнитного момента и *d*) коэрцитивной силы при 2 К в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub>.

Намагниченность образцов Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub> достигает почти в два раза больших значений, чем намагниченность незамещенного образца, что в целом подтверждает наши предположения о неравновероятном замещении слоев. Тот факт, что намагниченность образца Fe<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub> немного меньше, чем Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> намагниченность образца может быть связано с увеличением магнитокристаллической анизотропии с ростом содержания титана, или с некомпенсированного антиферромагнитного присутствием упорядочения магнитных моментов железа внутри каждой подрешетки при высоких концентрациях титана. Следует отметить, что в соединении  $Fe_{0.5}TiS_2$  [99], которое обладает слоистой структурой и составом близким к составу нашего образца Fe<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, с помощью нейтронографии была обнаружена более сложная магнитная структура. Установлено, что в Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> упорядочение магнитных моментов

железа внутри каждого металлического слоя является антиферромагнитным не только между слоями, но и внутри каждого слоя. Как показано на рисунке 3.10(с), с ростом концентрации титана в системе Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> наблюдается монотонное снижение величины эффективного магнитного момента, рассчитанной на атом Fe. Полученные из эксперимента значения  $\mu_{abb} = (5.7 - 5.8) \mu_B$  при  $y \le 1$  ниже ожидаемой величины 5.91 µ<sub>в</sub> для Fe<sup>+3</sup>, но выше, чем 4.89 µ<sub>в</sub> для Fe<sup>+2</sup> в высокоспиновом состоянии без учета возможного орбитального вклада, т.е. при g = 2. Следует отметить, что согласно недавним исследованиям рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) [77, 78] пирротин Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> содержит Fe<sup>+2</sup>, что также подтверждается результатами мёссбауэровской только ионы спектроскопии [73-75]. Учитывая валентность халькогена (-2), эти результаты, вопервых, указывают на неприменимость к этим соединениям простой ионной модели, а во-вторых, дают основание предполагать, что с ростом температуры происходит изменение валентности ионов железа. Согласно нейтронографическим данным [5] величина магнитного момента атома Fe (µ<sub>Fe</sub>) в Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> в магнитоупорядоченном состоянии составляет около 3.2 µ<sub>B</sub>, т.е. ниже величины 4  $\mu_{\text{Б}}$ , которую можно было бы ожидать для иона Fe<sup>2+</sup> в случае полного замораживания орбитального момента. Заниженное значение µ<sub>Fe</sub> в Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> по сравнению с ожидаемым для  $Fe^{2+}$ , по-видимому, связано с участием 3d электронов в образовании связей с анионами серы. Присутствие сильной Fe-S гибридизации в соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> было выявлено экспериментальными исследованиями [77] и вытекает из теоретических расчетов [78]. Тот факт, что с ростом концентрации титана эффективный магнитный момент железа снижается до значений 4.3 - 4.4 ив, может быть связан с гибридизацией 3d электронных состояний железа и титана, т.е. с частичной делокализацией.

Обращает на себя внимание изменение коэрцитивной силы соединений  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  при увеличении концентрации титана. Как видно из рисунка 3.10(d), замещение железа титаном приводит к значительному повышению коэрцитивной

силы при низких температурах, которая в образце Fe<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>S<sub>8</sub> достигает величины H<sub>c</sub> = 24 кЭ [90, 100]. Для соединений, магнетизм которых связан только с наличием ионов железа, такое значение  $H_c$  является очень высоким, так как обычно они обладают магнитомягкими свойствами. В литературе существуют лишь несколько примеров, таких как Lu<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> [101], Fe<sub>0.25</sub>TaS<sub>2</sub> [102] и Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> [11, 99], которые обладают очень большими значениями коэрцитивной силы (от 40 кЭ до 90 кЭ) при низких температурах. Кристаллическая структура всех этих образцов является слоистой, измерения рентгеновского кругового дихроизма (XMCD) показали, что ионы железа в этих соединениях обладают большим орбитальным магнитным моментом [103, 104]. Поскольку незамороженный орбитальный момент также наблюдался в соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [77], увеличение коэрцитивной силы в системы в системе Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> с ростом содержания титана может быть связано с повышением орбитального момента атомов железа из-за изменений кристаллического поля. Следует еше отметить, что на концентрационной зависимости коэрцитивной силы  $H_c(y)$  системы Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> наблюдается еще небольшой подъем при концентрации титана  $y \approx 1.5$  (см. рис. 3.9(d)) Эта аномалия, по-видимому, связана с компенсацией намагниченности слоев (подрешеток). Как известно, повышение коэрцитивной силы, связанное с вблизи уменьшением намагниченности температуры компенсации, часто наблюдается в обычных ферримагнетиках (см., например, [105]).

### 3.2. Селенид железа со структурой пирротина Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Влияние замещения железа титаном на структуру и физические свойства.

#### 3.2.1. Кристаллическая структура соединений Fe7-, Ti, Se8.

Однофазные поликристаллические образцы  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  были получены нами только при концентрации титана  $y \le 3$ . Для концентраций y > 3, рентгенограммы и магнитные измерения показали, что образцы всегда содержат чистое железо, даже

после продолжительного отжига при высоких температурах. На рисунках 3.11 и 3.12 представлены рентгенограммы полученных образцов.



Рис. 3.11. Рентгенограммы образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием титана.

Все полученные образцы обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs, как и незамещенный образец Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, однако детальный анализ дифракционных картин показывает (рисунок 3.12), что 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.



Рис. 3.12. Дифрактограммы соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>: *a*) Fe<sub>6</sub>Ti<sub>1</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *P*3<sub>1</sub>21); *b*) Fe<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (пр. группа *I*12/*m*1). Символы – наблюдаемые интенсивности, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов. Вставки показывают участки рентгенограмм со сверхструктурными рефлексами.

Как было показано выше, аналогичные изменения структуры с ростом содержания титана наблюдались также в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. В обеих системах частичное замещение железа титаном препятствует упорядочению вакансий и приводит к сокращению периода сверхструктуры в направлении

перпендикулярном плоскости слоев, по-видимому, из-за беспорядка в катионных слоях и локальных напряжений в решетке, возникающих при замещении. Данные об изменениях структуры соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при замещении представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Соединение	Сверхструктура	Пр.группа	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β, deg.
Fe <sub>7</sub> Se <sub>8</sub>	$4C [(2\sqrt{3})a_0 \times 2a_0 \times 4c_0]$	P 1				89.42(6)
			12.563(6)	7.231(5)	23.357(4)	$\alpha = 89.71(2)$
						$\gamma = 89.76(6)$
Fe <sub>6</sub> Ti <sub>1</sub> Se <sub>8</sub>	$3C [2a_0 \times 2a_0 \times 3c_0]$	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21	7.270(5)	7.270(5)	17.756(6)	90
Fe <sub>5.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> Se <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3 \times a_o \times 2c_o}]$	I12/m1	6.301(3)	3.642(1)	11.835(4)	90.15(2)
Fe <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3} \times a_o \times 2c_o]$	I12/m1	6.275(1)	3.641(2)	11.863(5)	90.26(6)
Fe <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> Se <sub>8</sub>	$2C [a_o \sqrt{3} \times a_o \times 2c_o]$	I12/m1	6.307(5)	3.596(3)	11.845(7)	90.67(7)

Структурные характеристики соединений Fe<sub>7-у</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> (*a*<sub>0</sub> и *c*<sub>0</sub> - параметры элементарной гексагональной ячейки NiAs)

На рисунке 3.13 приведена зависимость параметров решетки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации титана для соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, а также для системы на основе серы для сравнения. Как видно из рисунка, 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 практически не изменяется с ростом содержания титана.



Рис. 3.13. Зависимость параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации титана (y) в системах  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  и  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ . Погрешности в определении параметров не превышают размеров символов.

Сравнение структурных параметров двух систем показывает (рис. 3.13), что замещение железа титаном оказывает примерно одинаковое влияние на изменение параметров решетки.

### **3.2.2.** Структурные фазовые превращения и тепловое расширение соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>.

На рисунке 3.14 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 K, 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 (см. ниже).



Рис. 3.14. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (α) образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Стрелки показывают температуры магнитного перехода.

Как следует из рисунка 3.14, 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.



Рис. 3.15. Концентрационные зависимости температуры структурного перехода ( $T_t$ ) и коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  при температурах 320 K и 550 K в образцах Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>.

На рисунке 3.15 представлена также зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  при температурах 320 K и 550 K от концентрации титана (y). Тот факт, что образцы с концентрацией  $y \leq 1.5$  при 320 K находятся в магнитоупорядоченном состоянии, оказывает влияние на тепловое расширение образцов и приводит к различию между кривыми  $\alpha(y)$  для температур 320 K и 550 K. Аналогичные различия наблюдались и в случае образцов с серой Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (см. параграф 3.1.2). На кривой  $\alpha(y)$  при температуре 550 K, для образцов в парамагнитном состоянии, наблюдается уменьшение коэффициента  $\alpha$  с ростом содержания титана, что свидетельствует об увеличении жесткости решетки и энергии связи с ростом концентрации титана.

#### 3.2.3. Магнитные свойства соединений Fe7-, Ti, Se8

Как и для сульфидной системы, для выяснения влияния замещения на магнитные свойства соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности образцов с разным содержанием титана. На рисунке 3.16 показана температурная зависимость намагниченности поликристаллических образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при охлаждении в магнитном поле1 кЭ.



Рис. 3.16. 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 3.16, 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 [36, 65] и связано со спиновой переориентацией от направления параллельно плоскости [001] к направлению почти перпендикулярно этой плоскости при охлаждении. В замещенных образцах аномалия не наблюдалась, что может быть эта связано изменением С магнитокристаллической анизотропии при замещении железа титаном. Обращает на себя внимание тот факт, что низкотемпературная намагниченность соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> так И в сульфидных соединениях, при увеличении же, как концентрации титана изменяется немонотонно (рис. 3.16).

Для того чтобы ответить на вопрос, влияет ли замещение на величину магнитного эффективного момента атома железа, были проведены измерения в парамагнитной области. На рисунке 3.17. показана температурная зависимость обратной восприимчивости образцов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  в магнитном поле 10 кЭ, и в интервале температур от 300 К до 1000 К.



Рис. 3.17. Температурная зависимость обратной восприимчивости образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  в магнитном поле 10 кЭ. На вставке показана концентрационная зависимость эффективного момента на атом железа в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  и  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  в предположении, что атомы титана не обладают магнитным моментом. Значение при y = 0 взято из литературы [8].

Эффективный магнитный момент на атом железа был определен в парамагнитной области при высоких температурах с использованием выражения для закона Кюри-Вейса в предположении, что атомы титана не обладают магнитным моментом так же, как и в сульфидной системе. Зависимость величины µ<sub>эфф</sub> в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> от концентрации титана показана на вставке к рисунку 3.17. Полученные нами значения  $\mu_{9\varphi\varphi} = (5.5 - 5.7)\mu_B$  для замещенных соединений оказались в хорошем согласии с литературными данными для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>  $(\mu_{200} = 5.5 \mu_B [6])$ . Следует отметить, что в отличие от сульфидов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>, в которых эффективный магнитный атома железа уменьшается от 5.8 µ<sub>в</sub> до 4.4 µ<sub>в</sub> с ростом концентрации титана до y = 4, в селенидах  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  величина  $\mu_{abb}$  атома железа почти не изменяется с ростом концентрации титана. Различие в поведении µ<sub>эфф</sub> в этих двух системах, по-видимому, связано с бо́льшим 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> (см. рисунок 3.13). 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 образцов  $Fe_{7-\nu}Ti_{\nu}Se_{8}$ , измеренных что свидетельствует 0 преобладании отрицательного обменного взаимодействия в этой системе так же, как это наблюдалось для системы Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>. Обращает на себя внимание, что на температурных зависимостях обратной восприимчивости, представленных на рисунке 3.17, наблюдаются отклонения от линейной зависимости в области температур 550 К – 650 К и 500 К – 700 К при концентрациях титана y = 2 и y =2.5. соответственно. Эти аномалии являются следствием повышения намагниченности, что, по-видимому, связано со структурными изменениями или фазовыми превращениями, поскольку в этих же температурных интервалах наблюдалось аномальное изменения коэффициента линейного теплового

77

расширения (см. рис. 3.14). Причины такого поведения требуют дополнительного исследования.

Влияние замещения железа титаном на магнитные свойства соединений  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  демонстрирует также рисунок 3.18, на котором представлены полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ , измеренные при температуре 2 К. Как видно, в отличие от сульфидной системы во всех образцах соединений  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  при низких температурах (T = 2 K) наблюдается спонтанная намагниченность и петли гистерезиса, характерные для ферри- или ферромагнетиков.



Рис. 3.18. Полевые зависимости намагниченности образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разными концентрациями титана, измеренные при температуре 2 К.

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  $Fe_{7-y}Ti_{y}S_{8}$ . Как было показано выше, в системе  $Fe_{7-y}Ti_{y}S_{8}$  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  $M_{50}$  для соединения Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> с содержанием Наличие таким же титана. минимума результирующей намагниченности в системе  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  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  $Se^{2+}$  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  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  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  $Fe_7.Se_8$  и  $Fe_7S_8$ , но и внутри слоев. Следует отметить, что антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов железа внутри атомных слоев было установлено с помощью дифракции

нейтронов в родственных соединениях  $Fe_{0.5}TiS_2$  и  $Fe_{0.5}TiSe_2$  [99, 106 - 108], которые обладают слоистыми структурами типа NiAs и составами близкими к составу образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  с высокими концентрациями титана.



Рис. 3.19. Концентрационные зависимости намагниченности при H = 50 кЭ (вверху) и коэрцитивной силы (внизу) соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при 2 К.

Как видно из рисунка 3.19, коэрцитивная сила образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  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  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ , такое поведение может быть связано с ростом орбитального момента ионов железа при увеличении концентрации Ti. В целом, для соединений  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  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 [105].

# 3.3. Распределение атомов железа и титана в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> по данным нейтронографии

Чтобы проверить предположение о неравновероятном замещении железа титаном в катионных слоях в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>, нами были проведены нейтронографические исследования при комнатной температуре на порошковом образце Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Измерения были выполнены по нашей просьбе в институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре высокого разрешения HRPT при разных длинах волн  $\lambda = 1.15$  Å и  $\lambda = 2.46$  Å,. Согласно данным магнитных измерений (см. рисунок 3.6) соединение Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии. Это означает, что на нейтронограммах должны были присутствовать только брэгговские рефлексы, обусловленные рассеянием на ядрах атомов. Анализ нейтронографических данных, выполненный нами совместно с А.Ф. Губкиным, показал, что полнопрофильное описание нейтронограммы образца  $Fe_4Ti_3S_8$  в пространственной группе I12/m1, как было сделано при анализе рентгеновских данных (см. таблицу 3.1), не является удовлетворительным. Это может свидетельствовать 0 более сложном упорядочении атомов железа и титана в слоях катионов. Следовательно, необходимо было найти модель, которая дает лучшее согласие между экспериментальными и расчетными профилями. В качестве такой модели, была выбрана элементарная ячейка с уменьшенными в два раза параметрами вдоль а и *b* осей по сравнению с ячейкой в модели, предложенной в работе [5]. Результаты уточнения, проведенного по методу Ритвелда в рамках пространственной группы P2/c для нейтроннограмм, снятых при длинах волн  $\lambda = 1.15$  Å и  $\lambda = 2.46$  Å, представлены на рисунках 3.20(а) и 3.20(b), соответственно. Как видно, в рамках этой модели получено достаточно хорошее согласие между экспериментальными и расчетными профилями.



Рис. 3.20. Нейтроннограммы образца Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, измеренные при длине волн нейтронов  $\lambda = 1.15$  Å (a) and  $\lambda = 2.46$  Å (b) с результатами уточнения в рамках структурной модели, описываемой пространственной группой *P*2/*c*. Символы – экспериментальные интенсивности, сплошная линия – результат уточнения по методу Ритвелда. Внизу показана разность между расчетными и экспериментальными профилями.

Схематическое изображение уточненной кристаллической структуры соединения  $Fe_4Ti_3S_8$  приведено на рисунке 3.21. Уточненные структурные параметры и факторы сходимости представлены на таблице 3.3. Как следует из таблицы 3.3, в соединении  $Fe_4Ti_3S_8$  слои без вакансий содержат больше атомов железа (Fe – 76.6%), чем атомов титана (Ti – 23.3%), в то время как в слоях с вакансиями больше катионных позиций занято атомами титана, чем атомами железа (Ti – 53%; Fe –22.3%; вакансии – 24.7%).



Рис. 3.21. Схематическое представление кристаллической структуры соединения Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub>.

Следовательно, нейтронографические данные для образца  $Fe_4Ti_3S_8$  подтверждают наше предположение, сделанное на основании результатов магнитных измерений, о том, что в системах  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  замещение железа титаном в катионных слоях происходит неравновероятно [109]. Сначала при малых концентрациях титана ( $y \sim 1.0$ ) замещаются атомы железа в слоях без вакансий,

как было показано на схеме, изображенной на рисунке 3.9, а затем замещение происходит в слоях, содержащих вакансии, т.е. по варианту (В) на рисунке 3.9.

#### Таблица 3.3.

Структурные параметры образца  $Fe_4Ti_3S_8$ , рассчитанные по нейтроннографическим данным в рамках модели, описываемой пространственной группой P2/c. Фигурные и квадратные скобки обозначают позиции катионов в слоях, содержащих вакансии, и в слоях без вакансий, соответственно. Параметры ячейки, факторы сходимости и стехиометрия приведены в конце таблицы.

Атом	$x(\delta x)$	у( <i>б</i> у)	<i>z</i> (δ <i>z</i> )	Заселенность ( <i>б</i> N)
[Fe (4 <i>g</i> )]	0.2635(5)	0.2368(11)	0.9997(3)	0.766(3)
[Ti (4g)]				0.233(3)
{Ti (2 <i>f</i> )}	1/2	0.2407(42)	1/4	0.254(5)
$\{\operatorname{Fe}\left(2e\right)\}$	0	0.8592(24)	1/4	0.225(1)
{Ti (2e)}		``´´		0.276(1)
S (4g)	0.7064(11)	0.2478(29)	0.1207(4)	1
S (4g)	0.2110(11)	0.2534(33)	0.6279(4)	1
$a = 5.9749(2)$ Å, $b = 3.4407(1)$ Å, $c = 13.0028(4)$ Å, $\beta = 117.150(4)^{0}$ $\chi^{2} = 1.48, R_{\rm B} = 5.7\%, R_{\rm wp} = 3.9\%, R_{\rm exp} = 3.2\%$ ; Coctab: Fe <sub>3.96</sub> Ti <sub>3.05</sub> S <sub>8</sub>				

# 3.4. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и магнитные свойства соединений $Fe_{7-v}Ti_vX_8$ (X = S, Se).

Как уже отмечалось в обзоре (см. гл. 1), на особенности кристаллической структуры и физические свойства соединений типа пирротина значительное влияние оказывает распределение вакансий, которое в свою очередь зависит от условий термообработок и скорости охлаждения. Учитывая полученные нами данные по тепловому расширения в области фазовых превращениях «порядокбеспорядок», можно было ожидать, что низкотемпературный отжиг при  $T < T_t$ , или закалка после отжига при температуре, превышающей  $T_t$ , приведет к изменениям в структуре и свойствах замещенных соединений. В связи с этим нами дополнительно было проведено исследование влияния отжигов при разных температурах на структуру и свойства соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se).



Рис. 3.22. Рентгенограммы образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> до и после низкотемпературного отжига при температуре 200 °C. Справа показаны участки рентгенограмм в увеличенном масштабе.

Обнаружено, что как в сульфидных, так и в селенидных системах низкотемпературный отжиг при температурах 200 °С приводит к небольшим дифракционных картин изменениям И магнитных свойств. Влияние низкотемпературного отжига оказалось более заметным в селенидах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, сульфидах. Сравнение рентгенограмм для чем В соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, полученных до и после отжига при 200 °С, представлено на рисунке 3.22. После отжига при температуре 200 °С наблюдается небольшой сдвиг рефлексов в сторону больших углов, уширение рефлексов, а также появление сателлитов около основных пиков. Расчет параметров элементарной ячейки  $a_0$  и  $c_0$  по основным рефлексам показал, что низкотемпературный отжиг привел к уменьшению параметров решетки соединений Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>. Как следует из рисунка 3.23, сжатие решетки становится более значительным с ростом концентрации титана. Эти изменения свидетельствуют о том, что большей степенью разупорядочения вакансий обладают соединения с высоким содержанием титана. На структуру таких образцов низкотемпературный отжиг образцов оказывает большее влияние, чем на соединения с низкой концентрацией Ті.



Рис. 3.23. Изменения параметров элементарной ячейки  $a_0$  и  $c_0$  образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  после низкотемпературного отжига.

Уменьшение параметров  $a_0$  и  $c_0$ , как следствие повышения степени упорядочения вакансий, представляется вполне естественным и согласуется с данными исследования теплового расширения, которые указывают на увеличение объема при переходе порядок-беспорядок [4]. Уширение рефлексов и появление сателлитов на рентгенограммах образцов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  после низкотемпературного отжига, по-видимому, вызвано формированием областей (кластеров) с ближним порядком.

Наряду со структурными изменениями низкотемпературный отжиг образцов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> привел к изменениям магнитных свойств. Измерения петель гистерезиса при температуре 2 К показали, что двухнедельный отжиг при 200 °C привел к уменьшению намагниченности насыщения, а также к небольшому росту коэрцитивной силы (см. рисунок 3.24). После отжига относительные изменения намагниченности и коэрцитивной силы возрастают с увеличением концентрации титана в образцах, что согласуется с рентгеноструктурными данными.



Рис. 3.24. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К на образцах Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> до и после низкотемпературного отжига.

На основании полученных результатов можно заключить, что увеличение концентрации титана в образцах Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> приводит к росту беспорядка в катионных слоях, поэтому соединения с большим содержанием титана в большей

степени подвержены влиянию упорядочивающего действия низкотемпературного отжига.

Следует отметить, что на образце Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>, обладающем большой концентрацией титана, после низкотемпературного отжига при 200 °C было обнаружено не только уменьшение результирующей намагниченности, но и снижение температуры магнитного упорядочения от 220 К для исходного образца до  $T_{\rm N} \approx 210$  К. Это следует из температурных зависимостей намагниченности, представленных на рисунке 3.25. Причин, вызывающих уменьшение намагниченности после низкотемпературного отжига, может быть несколько, в а) перераспределение вакансий не только между соседними частности, катионными слоями, но и между слоями; б) изменение фазового состава образцов и г) уменьшение среднего магнитного момента атомов Fe. Более неожиданным является снижение температуры магнитного упорядочения после отжига, что может быть следствием изменения межатомных расстояний и/или величины магнитного момента.



Рис. 3.25. Температурные зависимости намагниченности образцов  $Fe_4Ti_3Se_8$  в поле 1 кЭ при нагреве после ZFC, и при охлаждении в поле FC до и после низкотемпературного отжига при температуре 200 °C.

Что касается фазового состава, то появление новых фаз, которое могло бы привести к изменению состава основной фазы, после отжига обнаружено не было (см. рис. 3.22). Кроме того, трудно предположить, что перераспределение вакансий между катионными слоями происходит при столь низких температурах. Как отмечалось выше, структура типа NiAs со статистическим распределением вакансий (структура 1С) в соединениях M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> возникает при нагревании выше температуры перехода  $T_{\rm t}$ . Возможно, что наблюдаемое уменьшение намагниченности и температуры магнитного превращения связано с изменением магнитного состояния части ионов Fe в результате изменения упорядочения катионов железа, титана и вакансий в слоях в процессе низкотемпературного отжига, так как магнитное состояние атомов железа может зависеть от локального окружения.

# 3.5. Влияние замещения железа ванадием на кристаллическую структуру и на магнитные свойства в соединениях Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>S<sub>8</sub>

Для того чтобы получить информацию о влиянии замещения железа атомами 3d металлов разного сорта нами были получены однофазовые поликристаллические образцы  $Fe_{7-y}V_yS_8$  во всем интервале концентрации ванадия  $0 \le y \le 7$  и проведены исследования их структуры и магнитных свойств. Рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные образцы обладают слоистыми кристаллическими структурами типа NiAs, с образованием различных сверхструктур в зависимости от концентрации ванадия и типа упорядочения вакансий в катионных слоях, аналогично тому, что наблюдалось при замещении атомов железа титаном. На рисунке 3.26 представлена, в качестве примера, рентгенограмма образца  $Fe_6VS_8$  с расчетом с помощью программы «Fullprof».



Рис. 3.26. Дифрактограмма соединения Fe<sub>6</sub>V<sub>1</sub>S<sub>8</sub> (пр. группа *P*3<sub>1</sub>21). Символы – наблюдаемые интенсивности, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.

Установлено, что параметр решетки  $a_0$  уменьшается с ростом концентрации ванадия, а параметр решетки  $c_0$  увеличивается с ростом содержания ванадия, как показано на рисунке 5.27. В целом такое поведение хорошо согласуется с литературными данными для соединений Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [24] [39] и V<sub>7</sub>S<sub>8</sub> [17] (см. таблицу 1.2).



Рис. 3.27. Зависимость параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации ванадия в системе Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Погрешности в определении параметров не превышают размеров символов.

Температурная зависимость намагниченности нескольких из полученных образцов  $Fe_{7-y}V_yS_8$  представлены на рисунке 3.28. Рост концентрации ванадия приводит к монотонному снижению температуры магнитного перехода. Как следует из рисунка 3.29, на котором показана концентрационная зависимость температуры Нееля соединений  $Fe_{7-y}V_yS_8$ , дальний магнитный порядок исчезает при содержании ванадия y > 5.5.



Рис. 3.28. Температурные зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}V_yS_8$  с разными концентрациями ванадия, измеренные при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ.



Рис. 3.29. Температуры Нееля соединений  $Fe_{7-y}V_yS_8$  и  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  в зависимости от концентрации замещающих элементов.

Сравнение данных для соединений с титаном и с ванадием (см. рис. 3.29) показывает, температура Нееля образцов с ванадием  $Fe_{7-y}V_yS_8$  превышает температуру Нееля образцов с титаном  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  при тех же значениях у. Такое

различие очевидно связано с тем, что атомы ванадия в соединениях  $Fe_{7-y}V_yS_8$  обладают собственным магнитным моментом в отличие от титана в системе  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ . Подтверждением этому служат данные, полученные нами из измерений магнитной восприимчивости в области высоких температур. Например, оказалось, что величина эффективного момента в расчете на формульную единицу для образца  $Fe_6VS_8$ , больше, чем для образца  $Fe_6TiS_8$  (13.6  $\mu_B$  и 12.7  $\mu_B$ , соответственно).

На рисунке 3.30 видно также, что низкотемпературная намагниченность (при  $T \sim 2$  K) с ростом содержания ванадия изменяется немонотонно. Немонотонный характер изменения результирующей намагниченности также обнаружен и при измерениях полевых зависимостей намагниченности при  $T \sim 2$  K.



Рис. 3.30. Полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}V_yS_8$ , измеренные при температуре 2 К.

Как следует из рисунка 3.30, на котором представлены зависимости M(H) для соединений Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>S<sub>8</sub>, замещение одного атома железа одним атомом ванадия в формульной единице (y = 1) приводит к сильному падению намагниченности, достигаемой в высоких полях.



Рис. 3.31. Изменение намагниченности  $M_{50}$ , измеренной на образцах Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>S<sub>8</sub> в поле 50 kOe при температуре 2 K, от концентрации ванадия.

Намагниченность возрастает при увеличении концентрации ванадия до у = 3, затем вновь падает при дальнейшем замещении. Спонтанная намагниченность наблюдается во всех соединениях при у < 5. Измерения температурной намагниченности показали, что образец Fe<sub>2</sub>V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> проявляет зависимости антиферромагнитное поведение ниже *T*<sub>N</sub> ≈ 50 К. Согласно измерениям восприимчивости в интервале температур от 2 К до комнатной температуры соединение V<sub>7</sub>S<sub>8</sub> является парамагнетиком Паули. Изменение намагниченности соединений  $Fe_{7-v}V_vS_8$ , измеренной в поле 50 кЭ, с ростом концентрации ванадия показано на рисунке 3.31. Как видно, локальный минимум намагниченности  $M_{50}$ наблюдается в интервале концентраций от у = 1 до у = 2. Подобную ситуацию мы наблюдали в случае систем с титаном  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  (X = S, Se). Однако, в отличие от сульфидной системы Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> в соединениях с ванадием полной компенсации намагниченности в окрестности минимума не наблюдается. По-видимому, распределение атомов ванадия в соседних катионных слоях так же, как и в

системах с титаном является неравновероятным, однако оно является неоднородным. Немонотонные изменения намагниченности в сульфидных соединениях  $Fe_{7-y}V_yS_8$  скорее похожи на поведение в селенидной системе с титаном  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ .

Следует подчеркнуть, что обнаружение немонотонного изменения намагниченности при замещении железа ванадием в соединениях  $Fe_{7-y}V_yS_8$  является дополнительным аргументом в пользу нашего заключения о неравновероятном замещении атомов железа атомами других 3d элементов в катионных слоях кристаллической решетки соединений  $Fe_{7-y}M_yX_8$ .

#### 3.5. Заключение к главе 3.

Результаты, представленные в главе 3, позволяют нам сделать следующее заключение о влиянии замещении железа титаном или ванадием на кристаллическую структуру, тепловое расширение и магнитные свойства соединений  $Fe_{7-v}Ti_vX_8$  (X = S, Se) и  $Fe_{7-v}V_vS_8$ :

1. Впервые синтезированы однофазные соединения  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  (X = S, Se) с концентрациями титана  $y \le 4$  в случае сульфидов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  и  $y \le 3$  в случае селенидов  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ . Установлено, что все полученные образцы  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs, однако с ростом концентрации атомов титана происходит изменение типа сверхструктур, в частности, уменьшается период в направлении перпендикулярном плоскости слоев (4C $\rightarrow$ 3C $\rightarrow$ 2C). В соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  среднее межплоскостное расстояние незначительно увеличивается с ростом содержания титана, однако межатомные расстояния внутри слоев при замещении почти не изменяются.

2. Результаты измерения температурной зависимости коэффициента теплового расширения показали, что все полученные образцы  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  (X = S, Se) при увеличении температуры испытывают фазовые переходы типа «порядок-

95

беспорядок» от сверхструктур с упорядоченными вакансиями в катионных слоях к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Температура структурного перехода в случае сульфидов  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ , увеличивается с ростом концентрации титана, однако, в селенидах  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  температура структурного перехода изменяется немонотонно: сначала уменьшается с ростом содержания титана до y = 2.5, а затем повышается при дальнейшем увеличении концентрации титана. В парамагнитном состоянии наблюдается уменьшение коэффициента линейного теплового расширения соединений  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  с ростом концентрации титана, что может быть связано с повышением энергии связи и жесткости решетки при замещении железа титаном.

3. Замещение атомов железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  (X = S, Se) сопровождается монотонным снижением температуры магнитного фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние, что свидетельствует об отсутствии или о малой величине магнитного момента на атомах титана.

4. Обнаружено, что увеличение концентрации титана в сульфидных соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  сопровождается снижением эффективного магнитного момента атомов железа от 5.8  $\mu_5$  до 4.4  $\mu_5$ , тогда как в селенидах  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  величина  $\mu_{3\phi\phi}$  почти не изменяется при замещении. Различие в поведении  $\mu_{3\phi\phi}$  в этих двух системах, по-видимому, связано с бо́льшим ионным радиусом селена по сравнению с серой и, соответственно, с увеличенными межатомными расстояниями в селенидах  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ , по сравнению с сульфидами  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$ . Такое различие приводит к меньшему перекрытию 3d орбиталей атомов железа и титана, т.е. к большей локализации 3d электронов железа в селенидах по сравнению с сульфидами.

5. В отличие от монотонного уменьшения температуры Нееля при замещении, величина результирующей намагниченности соединений Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>X<sub>8</sub>, измеренной при низких температурах, изменяется немонотонно с ростом

96

содержания титана. Установлено, ЧТО соединение  $Fe_6Ti_1S_8$ проявляет антиферромагнитное поведение из-за компенсации намагниченностей подрешеток, а результирующая намагниченность образцов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> с большой 3) (v концентрацией титана  $\geq$ достигает значений, превышающих намагниченность незамещенного соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>. В системе Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> немонотонное изменение намагниченности менее выражено, чем в случае сульфидных соединений. Немонотонное изменение намагниченности В соединениях Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>X<sub>8</sub> и наличие минимума на концентрационной зависимости при содержании титана  $y \approx 1 - 1.5$  объясняется неравновероятным замещением железа титаном в соседних катионных слоях, что подтверждено данными нейтронографии. Причина наблюдаемых различий между системами с серой и с селеном, может быть связана с различием в характере связей ионов серы и селена железом, а также с различием в ионных радиусах серы и селена.

6. Обнаружено, что в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  коэрцитивная сила изменяется немонотонно с ростом концентрации титана и при больших концентрациях титана достигает необычно высоких значений при низких температурах (24 кЭ для  $Fe_3Ti_4S_8$ , и 20 кЭ для  $Fe_4Ti_3Se_8$ ). Немонотонный характер зависимости  $H_c(y)$  с максимумом при  $y \sim 1.5$ , по-видимому, связан с уменьшением результирующей намагниченности из-за компенсации намагниченностей подрешеток. Высокие значения коэрцитивной силы, наблюдаемые в  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  при высоких концентрациях титана ( $y \ge 2$ ), могут являться следствием повышения орбитального момента атомов железа при замещении.

7. Показано, что низкотемпературный отжиг (T = 200 °C) оказывает заметное влияние на структуру и на магнитные свойства селенидов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, в то время в сульфидах это влияние незначительно. Влияние такого отжига в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> проявляется, в частности, в уменьшении параметров кристаллической решетки, в снижении результирующей намагниченности и температуры магнитного упорядочения, что может быть обусловлено

упорядочивающим действием низкотемпературного отжига и уменьшением среднего магнитного момента ионов Fe из-за изменений локального окружения. Установлено, что влияние низкотемпературного отжига усиливается с ростом содержания титана.

8. Впервые синтезированы соединения Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>S<sub>8</sub> во всем интервале концентрации ванадия  $0 \le y \le 7$  и проведены исследования их кристаллической структуры и магнитных свойств. Показано, что в целом изменение магнитных свойств  $Fe_{7-v}V_{v}S_{8}$  при увеличении концентрации ванадия до y = 5 аналогично тому, что наблюдалось в системах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>X<sub>8</sub>, а именно, при замещении происходит монотонное снижение температуры Нееля и немонотонное изменение намагниченности с локальным минимумом результирующей В области концентраций y = 1 - 2. Полученные для системы Fe<sub>7-v</sub>V<sub>v</sub>S<sub>8</sub> данные подтверждают вывод о неравновероятном замещении атомов железа атомами других 3d элементов в катионных слоях кристаллической решетки соединений Fe<sub>7-v</sub>M<sub>v</sub>X<sub>8</sub>. Тот факт, что соединения Fe7-vVvS8 обладают повышенными значениями температур магнитного упорядочения по сравнению с соединениями Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> при тех же концентрациях замещающих элементов, обусловлен существованием собственного магнитного момента на атомах ванадия в отличие от атомов титана, на которых магнитный момент мал или отсутствует.

9. Получены данные, свидетельствующие о том, что соединение  $V_7S_8$  в интервале температур от 2 К до 300 К проявляет поведение, характерное для парамагнетиков Паули.

98

## ГЛАВА 4. Влияние замещения железа кобальтом на структуру и свойства соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se)

В предыдущей главе были рассмотрены результаты исследования замещения железа в халькогенидах Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> титаном и ванадием, стоящими в начале ряда 3d металлов. Для того чтобы выявить влияние замещающих 3d элементов разного сорта, в настоящей главе мы будем рассматривать влияние замещения атомов железа кобальтом, который располагается во второй половине ряда 3d переходных металлов следом за железом. Учитывая имеющиеся в литературе данные о сжатии кристаллической решетки при замещении железа кобальтом в  $Fe_{7-v}Co_{v}X_{8}$  (X = S, Se), в данной главе будут также приведены системах результаты экспериментов по влиянию давления на структуру и магнитные свойства замещенных образцов на примере соединения Fe<sub>5.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>. Кроме того, будут представлены результаты исследования влияния низкотемпературного отжига на структуру, тепловое расширение и магнитные свойства образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>. Будет показано, что низкотемпературный отжиг, и вызванные им изменения в структуре, оказывают существенно большее влияние на фазовые превращения и магнитные свойства образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, по сравнению с системой  $Fe_{7-v}Co_vS_8$ . В настоящей главе будет проведено обсуждение полученных выше результатов В рамках предложенной модели 0 нестатическом распределении замещающих атомов в катионных слоях. Для проверки этой модели наряду с магнитными измерениями будут представлены данные нейтронографии для образца Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Сопоставление данных для соединений с замещением атомов железа титаном и кобальтом позволит сделать заключение о влиянии сорта замещающих атомов на их распределение в кристаллической решетке. Сравнение результатов исследования сульфидной и селенидной системы позволит получить информацию о роли атомов халькогена в формировании свойств соединений. По полученным результатам в конце главы будет представлено заключение.

## 4.1. Влияние замещения железа кобальтом на структуру, тепловое расширение и магнитные свойства сульфидных соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>S<sub>8</sub>.

#### 4.1.1. Кристаллическая структура соединений Fe7-, Co, S8.

Поликристаллические однофазные образцы  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  были получены во всем интервале концентраций кобальта  $0 \le y \le 7$ . На рисунке 4.1 показаны рентгенограммы для нескольких из полученных образцов. Все полученные образцы обладают гексагональными сверхструктурами 3C типа NiAs с пространственной группой  $P3_121$ .



Рис. 4.1. Рентгенограммы образцов Fe<sub>7-у</sub>Co<sub>у</sub>S<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта.

На рисунке 4.2 в качестве примера показаны экспериментальные и рассчитанные с помощью программы Fullprof рентгенограммы для двух образцов разного состава. На вставках к этим рисункам представлены фрагменты дифрактограмм с некоторыми рефлексами, характерными для сверхструктуры типа 3С.



Рис. 4.2. Дифрактограммы соединений  $Fe_{4.2}Co_{2.8}S_8$  и  $Fe_{1.4}Co_{5.6}S_8$  (пр. группа  $P3_121$ ). Символы – наблюдаемые интенсивности, сплошная линия – расчет, внизу – разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой  $P3_121$ . На вставках показаны участки со сверхструктурными рефлексами.

Полученные результаты показывают, что в случае замещения железа кобальтом в сульфидных соединениях  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  изменения типа сверхструктуры не происходит в отличие от замещения железа титаном. Как было показано выше, увеличение концентрации Ті в системе  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  приводит к изменению типа сверхструктуры (4С-моноклинная  $\rightarrow$  3С-гексагональная  $\rightarrow$  2С-моноклинная). Как

и в системах  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , изменения в структуре соединений вызванные замещением железа кобальтом можно проследить по изменению параметров  $a_0$  и  $c_0$  базовой гексагональной ячейки типа NiAs. На рисунке 4.3 показано изменение параметров  $a_0$  и  $c_0$  при замещении железа кобальтом в системе  $Fe_{7-y}Co_yS_8$ . Как видно, параметр решетки  $c_0$ , характеризующий среднее межслоевое расстояние, сильно уменьшается с ростом содержания кобальта. Значение  $c_0$  для  $Co_7S_8$  почти на 9 % меньше, чем параметр  $c_0$  для образца  $Fe_7S_8$ . В отличие от параметра  $c_0$ , средние расстояния внутри слоев, которые характеризуются параметром  $a_0$ , с ростом концентрации кобальта изменяются слабо. Эти данные свидетельствуют о значительной анизотропии сжимаемости кристаллической решетки и в целом хорошо согласуются с раньше опубликованными результатами [7].



Рис. 4.3. Зависимость параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации кобальта (*y*) в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Погрешности в определении параметров не превышают размеров символов.

## 4.1.2. Структурные фазовые превращения и тепловое расширение соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>S<sub>8</sub>.

На рисунке 4.4 показана температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  поликристаллических образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Как следует из рисунка, пик коэффициента  $\alpha$ , которым сопровождается структурный фазовый переход первого рода «порядок–беспорядок» наблюдается не только в исходном соединении Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, но и в замещенных соединениях.



Рис. 4.4. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения образцов  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  с разными концентрациями кобальта.

В отличие от соединения  $Fe_7S_8$ , в котором магнитный фазовый переход происходит при той же температуре, что и структурный фазовый переход, в замещенных образцах  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  критические температуры этих переходов не совпадают. Как будет показано ниже, температура магнитного превращения

уменьшается с ростом содержания кобальта [110]. Из рисунка 4.4 видно, что высота пика на зависимости  $\alpha(T)$  при структурном фазовом переходе падает, а критическая температура структурного перехода  $T_t$  увеличивается с ростом содержания кобальта от 590 К для незамещенного образца Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> до 730 К для соединения Fe<sub>2.8</sub>Co<sub>4.2</sub>S<sub>8</sub>. При дальнейшем увеличении концентрации кобальта рост критической температуры сменяется слабым снижением при y > 4 (см. рисунок 4.5).



Рис. 4.5. Концентрационные зависимости критической температуры структурного перехода  $T_t$  и коэффициента линейного теплового расширения  $\alpha$  для образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Значения коэффициента  $\alpha$  приведены для температур 320 К и 550 К.

На рисунке 4.5 также показано изменение значений коэффициента теплового расширения, полученных при температурах 320 К и 550 К, при увеличении концентрации кобальта. Как видно, при содержании кобальта  $y \ge 2$ , значения  $\alpha$ , измеренные при 320 К и 550 К, почти одинаковы и монотонно уменьшаются при замещении. Меньшее значение  $\alpha(y = 1.75)$  при 320 К по сравнению со значением при 550 К, по-видимому, связано с влиянием магнитного

упорядочения образца на величину коэффициента теплового расширения. Например, образец Fe<sub>5.25</sub>Co<sub>1.75</sub>S<sub>8</sub> при температуре 320 К находится в магнитноупорядоченном состоянии, а при T = 550 К – в парамагнитном состоянии, что и приводит к большому различию между величинами  $\alpha$  для этого образца при температурах 320 К и 550 К. Образец Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> также обладает низкой величиной коэффициента теплового расширения, что можно объяснить влиянием магнитного упорядочения, так как температура измерения (550 К) ниже температуры Нееля ( $T_N \approx 590$  К). Уменьшение коэффициента  $\alpha$  с ростом концентрации кобальта, также как рост критической температуры  $T_t$ , может свидетельствовать об увеличении жесткости решетки при замещении [110].

## 4.1.3. Изменение магнитных свойств в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> при замещении железа кобальтом

Как и при замещении атомов железа титаном в соединении  $Fe_7S_8$ , для соединений  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  нами были проведены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности. Ожидалось, что данные о поведении магнитных свойств при изменении концентрации кобальта также, как и системах  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , дадут информацию о характере замещения в соседних катионных слоях, принадлежащих разным магнитным подрешеткам.



Рис. 4.6. Температурные зависимости намагниченности образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>, измеренные при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ. Вставка показывает концентрационную зависимость температуры Нееля.

На рисунке 4.6 показаны температурные зависимости намагниченности поликристаллических образцов  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ. Как видно из рисунка, в соединениях  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  температура Нееля монотонно уменьшается с ростом концентрации кобальта. Это значит, что замещение железа кобальтом в соединении  $Fe_7S_8$  также, как и в случае замещения железа титаном (см. главу 3), приводит к понижению энергии обменного взаимодействия. Как показано на вставке к рисунку 4.6, температура Нееля и низкотемпературная намагниченность соединений  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  стремятся к нулю при критической концентрации кобальта  $y_c \approx 4$ ; образцы с большей концентрацией кобальта являются парамагнетиками Паули. Это указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка в замещенных образцах с концентрациями кобальта больше  $y_c$ . Этот результат согласуется с литературными данными о монотонном снижении температуры магнитного упорядочении и об исчезновении магнитного момента на атомах Fe и Co при концентрациях выше критической  $y_c$  [7,68]. Изменение магнитного состояния в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> в результате замещения наглядно демонстрирует рисунок 4.7, на котором представлены петли гистерезиса при температуре 2 К для образцов с разными концентрациями кобальта.



Рис. 4.7. Полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Co_yS_8$ , измеренные при 2 К. На вставке представлена концентрационная зависимость намагниченности при H = 50 кЭ.

Как видно из рисунка, замещение железа кобальтом в системе  $Fe_{7-y}Co_yS_8$ приводит к понижению спонтанной намагниченности при 2 К. При концентрациях кобальта выше  $y_c = 4$  спонтанная намагниченность не наблюдается и зависимости M(H) имеют вид, характерный для парамагнетиков. В отличие от систем  $Fe_{7-y}M_yX_8$ , в которых в качестве замещающего элемента выступает титан, в соединениях с кобальтом наблюдаются существенно меньшие значения коэрцитивной силы. В соединениях  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  величина  $H_c$  не превышает 2.5 кЭ. Обращает на себя внимание тот факт, что изменение намагниченности с ростом содержания кобальта является немонотонным. Как показано на вставке к рисунку 4.7, высокополевая намагниченность (H = 50 кЭ) проходит через локальный минимум при  $y \approx 1.5$ . При увеличении концентрации кобальта выше y = 1.5, намагниченность немного растет, затем снова падает. Немонотонное изменение результирующей намагниченности при изменении концентрации кобальта системе Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>S<sub>8</sub> обнаружено впервые. Следует подчеркнуть, что в системе концентрации у ≈ 1.0 наблюдался минимум Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> в окрестности обусловленный, 3.1.3. намагниченности, как показано В разделе неравновероятным замещением атомов железа титаном. Однако по сравнению с соединениями Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub> при замещении атомов железа кобальтом полная компенсация намагниченностей подрешеток не реализуется. Полученные данные указывают на то, что степень разделения ионов Fe и Co в  $Fe_{7-v}Co_vS_8$  по катионным слоям существенно ниже, чем для железа и титана, по-видимому, из-за близкого соседства Fe и Co в ряду 3d переходных элементов.

## 4.2. Влияние замещения железа кобальтом на кристаллическую структуру, фазовые превращения и магнитные свойства соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>.

#### 4.2.1. Кристаллическая структура соединений Fe7-, Co, Se8.

Поликристаллические однофазные образцы  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  были получены во всем интервале концентраций кобальта  $0 \le y \le 7$ . На рисунке 4.8 собраны рентгенограммы порошковых образцов всех синтезированных соединений, а на рисунке 4.9 представлена в качестве примера рентгенограмма для соединения  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  вместе с результатами расчета с использованием программы Fullprof. Анализ рентгенограмм показал, что все образцы, содержащие кобальт, обладают гексагональными сверхструктурами 3C типа NiAs с пространственной группой  $P3_121$ .


Рис. 4.8. Рентгенограммы образцов Fe<sub>7-у</sub>Co<sub>у</sub>Se<sub>8</sub>.

На вставке к рисунку 4.9, представлены пики соответствующие сверхструктуре 3С.



Рис. 4.9. Дифрактограмма соединения Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>. Символы – экспериментальные интенсивности, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов для структуры, описываемой пространственной группой *P*3<sub>1</sub>21. На вставке изображен участок дифрактограммы с рефлексами, характерными для сверхструктуры типа 3С.

Также, как и для других исследуемых в настоящей работе систем, для того, чтобы проследить влияние замещения железа кобальтом на структуру соединений  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$ , для каждого соединения нами были определены значения параметров  $a_0$  и  $c_0$  базовой ячейки типа NiAs. Изменение этих параметров с концентрацией кобальта показано на рисунке 4.10. Параметр решетки  $c_0$ , характеризующий среднее межслоевое расстояние сильно уменьшается с ростом содержания кобальта. Параметр  $c_0$  образца  $Co_7Se_8$  почти на 10% меньше, чем в  $Fe_7Se_8$ . В тоже время, параметр решётки  $a_0$ , характеризующий межатомные расстояния внутри слоев, очень слабо меняется с ростом концентрации кобальта [111]. Следует отметить, что эти результаты хорошо согласуют с литературными данными [6]. В целом, влияние замещения железа кобальтом в селенидной системе аналогично тому, что наблюдалось в сульфидах  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  (см. выше).



Рис. 4.10. Зависимость параметров решётки  $a_0$  и  $c_0$  от концентрации кобальта в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Для сравнения приведены данные для сульфидных соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub>. Погрешности в определении параметров не превышают размеров символов.

# **4.2.2.** Структурные фазовые превращения и тепловое расширение соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>.

На рисунке 4.11 показаны температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения для соединений  $Fe_{7-v}Co_vSe_8$ . Для α незамещенного образца Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> наблюдался резкий пик при температуре 645 K, соответствующий структурному переходу первого рода. Для этого образца также наблюдалась еще одна аномалия при температуре около 660 К. По-видимому, эти последовательные структурные аномалии отражают превращения OT сверхструктуры с упорядоченными вакансиями к структуре типа NiAs без упорядочения вакансий. Как было установлено в работе [37], 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.



Рис. 4.11. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта.

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 рис. 4.11, 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 = 645К при y = 0 до 665 К при y = 3.5, затем при дальнейшем росте концентрации кобальта она почти останется постоянной. Изменение критических температур переходов с концентрацией показано на рисунке 4.12.



Рис. 4.12. Концентрационные зависимости критических температур структурных переходов (вверху) и коэффициента линейного теплового расширения α (внизу) для соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта. Значения коэффициента α определены при температурах 320 К и 550 К.

На рисунке 4.12 представлена также зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  от концентрации кобальта в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при температурах 320 K и 550 K. Как было показано выше для сульфидной системы Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub>, в системе с селеном Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при концентрации кобальта меньше y = 2 также имеет место заметное различие между значениями коэффициента теплового расширения при температурах 320 K и 550 K. Это свидетельствует о влиянии магнитного упорядочения образца на величину коэффициента теплового расширения. Также отметим, что также как и для аналогичных соединений с серой (см. 4.1.2), коэффициент теплового расширения  $\alpha$  образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> уменьшается с ростом концентрации кобальта. Причина такого поведения, повидимому, та же, что и для сульфидной системы, а именно увеличение жесткости решетки [110].

### 4.2.3. Изменение магнитных свойств при замещении железа кобальтом в селенидах Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>

На рисунке 4.13 показана температурная зависимость намагниченности поликристаллических образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при охлаждении в магнитном поле 1 кЭ.



Рис. 4.13. 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.

Замещение железа кобальтом в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> 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. Зависимость  $T_N(y)$ , представленная на вставке к рисунку 4.13, подобна той, что наблюдалась в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (см. выше). Ранее в работе [6], были опубликованы данные о поведении температуры магнитного упорядочения в этой системе. Наши результаты хорошо согласуются с ними. Однако данные о поведения намагниченности при замещении железа кобальтом в соединениях  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  в работе [6] представлены не были. Как следует из рисунка 4.14, на котором показаны полученные нами полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  при температуре 2 К, 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 К), чем в сульфидных соединениях  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  (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  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  при увеличении концентрации титана коэрцитивная сила может достигать 24 кЭ, что связывается с возможным увеличением орбитального момента ионов Fe.



Рис. 4.14. Петли гистерезиса, измеренные при 2 К на образцах селенидов Fe<sub>7-у</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разной концентрацией кобальта. На вставке представлена концентрационная зависимость намагниченности в поле 50 кЭ.

Монотонное снижение результирующей намагниченности образцов содержания кобальта, Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> С ростом отличается OT поведения намагниченности системы  $Fe_{7-v}Co_vS_8$  и соединений  $Fe_{7-v}Ti_vS_8$  с титаном, в которых обнаружено немонотонное изменение намагниченности нами было при увеличении концентрации замещающих элементов.

На рисунке 4.15. представлен сводный график, который демонстрирует изменение приведенной температуры Нееля от концентрации замещающего элемента в четырех исследованных нами системах  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, Co; X = S, Se). Как видно, для всех соединений наблюдается примерно одинаковый спад температуры магнитного упорядочения. Учитывая отсутствие собственного магнитного момента на атомах титана, такое поведение  $T_N$  в системах с кобальтом позволяет нам заключить, что и атомы кобальта обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом, то есть в системах  $Fe_{7-y}M_yX_8$ , как титан, так и кобальт выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа [112].



Рис. 4.15. Изменение приведенной температуры Нееля  $T_N(y)/T_N(0)$  от концентрации замещающего элемента в соединениях Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (M = Ti, Co; X = S, Se).

Из полученных нами данных также следует, что уменьшение межслоевого расстояния при замещении атомов железа кобальтом (см. рисунки 4.3 и 4.10) не является ключевым фактором, который приводит к исчезновению дальнего магнитного порядка в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при увеличении концентрации кобальта. Этот вывод вытекает из того факта, что зависимости  $T_{\rm N}(y)/T_{\rm N}(0)$  имеют почти одинаковый вид, как для систем с титаном, так и с кобальтом, несмотря на кардинальное различие в поведении параметров кристаллической решетки. Как было нами показано выше (см. гл. 3), замещение железа титаном приводило к росту среднего межслоевого расстояния в отличие от замещения железа кобальтом, при котором имеет место сильное сжатие решетки в направлении перпендикулярном плоскости слоев. Наше заключение о магнитном кобальта  $Fe_{7-v}Co_vX_8$ состоянии атомов В соединениях согласуется С опубликованными ранее результатами исследования системы Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>S<sub>8</sub> с помощью ядерного магнитного резонанса [68], поскольку согласно данным ЯМР как атомы кобальта, так и атомы железа не обладают магнитными моментами в образцах с концентрациями кобальта  $y \ge 4.2$ , а при концентрациях  $y \le 4.2$  оценка  $\mu_{Co}$  из данных ЯМР дает значение не более 0.4  $\mu_{B}$ , что, по-видимому, индуцировано влиянием Fe подсистемы.

### 4.3. Распределение катионов и вакансий при замещении железа атомами других 3d переходных металлов в соединениях Fe<sub>7-v</sub>M<sub>v</sub>X<sub>8</sub>

На рисунке 4.16 представлены концентрационные зависимости приведенных значений намагниченности, полученных в поле 50 кЭ при температуре 2 К на всех исследуемых в настоящей работе соединениях типа Fe<sub>7</sub>.  $_{y}M_{y}X_{8}$  (X = S, Se), в которых в качестве замещающих элементов выступали Ti, V и Co. Как уже отмечалось в главе 3, наличие минимума результирующей намагниченности в из-за компенсации намагниченностей подрешеток и

поведение антиферромагнитное  $Fe_6Ti_1S_8$ соединения указывает на неравновероятное замещение железа титаном в соседних катионных слоях, что подтверждено данными нейтронографии, полученными для Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub>. Сравнение зависимостей  $M_{50}(y)/M_{50}(0)$  для сульфидных соединений Fe<sub>7-v</sub>M<sub>v</sub>S<sub>8</sub> (M = Ti, V, Co), представленных в верхней части рисунка 4.16, показывает, что имеет место заметное различие в глубине минимума намагниченности при концентрации замещающего элемента у ~ 1.0 - 1.5. Наибольшее различие наблюдается при замещении железа титаном и кобальтом, атомы которых не обладают собственными магнитными моментами. Это различие свидетельствует, на наш взгляд, о том, что при одной и той же концентрации



Рис. 4.16. Приведенная намагниченность  $M_{50}(y)/M_{50}(0)$  сульфидных Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>S<sub>8</sub> (вверху) и селенидных Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> (внизу) в зависимости от концентрации замещающего элемента. Значения намагниченности получены при температуре 2 К в поле 50 кЭ.

замещающего элемента степень разделения железа и титана в соседних катионных слоях в системе Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>S<sub>8</sub> больше, чем железа и кобальта в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> [109, 113, 114]. В системе Fe<sub>7-y</sub>V<sub>y</sub>S<sub>8</sub> полной компенсации в отличие от системы с титаном не наблюдается, кроме того, положение минимума при замещении ванадием несколько сдвинуто в сторону больших концентраций, что возможно связано с наличием магнитного момента у атомов ванадия, а также с меньшей степенью разделения ионов железа и ванадия при замещении. Сравнение данных, представленных в верхней и нижней части рисунка 4.16, показывает, что для селенидов Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> и Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> прослеживается аналогичная тенденция. В системе Fe<sub>7-y</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> наблюдается наличие локального минимума результирующей намагниченности при  $y \approx 1.5$ , что указывает на неравновероятное замещение атомов железа титаном в соседних слоях металла, в то время как, зависимость  $M_{50}(y)$  для Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> носит монотонный характер, свидетельствующий об отсутствии разделения 3d ионов разного сорта (в данном случае ионов Fe и Co) по разным катионным слоям при замещении.

Для того дать однозначный ответ на вопрос существует ли зависимость степени разделения катионов в соседних слоях от сорта замещающих элементов в дополнение к нейтронографическим измерениям для соединения  $Fe_4Ti_3S_8$ , которые обсуждались в главе 3, нами были выполнены нейтронографические исследования кристаллической структуры соединения  $Fe_4Co_3S_8$ .



Рис. 4.17. Нейтронограмма образца  $Fe_4Co_3S_8$ , измеренная при длине волны нейтронов  $\lambda = 1.15$  Å. Символы – экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия - результат уточнения по методу Ритвелда в модели, описываемой пространственной группой  $P3_121$ . Разность между расчетными и экспериментальными профилями показана внизу.

Измерения проведены по нашей просьбе в институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре высокого разрешения HRPT при разных длинах волн  $\lambda = 1.15$  Å и  $\lambda = 1.494$  Å при комнатной температуре на порошковом образце. Согласно данным магнитных измерений соединение Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии. Это означает, что на нейтронограммах должны были присутствовать только брэгговские рефлексы, обусловленные рассеянием на ядрах атомов. Анализ нейтронографических данных, выполненный нами совместно с А.Ф. Губкиным, показал, ЧТО нейтронограмма образца Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> хорошо описывается в структурной модели 3С С пространственной группой P3<sub>1</sub>21, которая использовалась при анализе рентгеновских данных (см. 4.1.1). Чтобы определить распределение атомов Fe и Со в катионных слоях, в качестве стартовой модели было принято, что населенности атомов железа и кобальта во всех катионных позициях являются одинаковыми, т.е. состав соединения Fe<sub>3.5</sub>Co<sub>3.5</sub>S<sub>8</sub>. Затем с помощью программы

Fullprof производилось уточнение, при котором варьировались параметры элементарной ячейки, координаты атомов, факторы населенности атомов Fe и Co и параметры функции профили. Лучший результат уточнения образца Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> представлен на рисунке 4.17, а уточненные структурные параметры и факторы сходимости представлены на таблице 4.1. Согласно данным расчета состав исследованного образца Fe<sub>3.95</sub>Co<sub>3.05</sub>S<sub>8</sub> близок к номинальному, а параметры решетки составляют: a = 6.7672(1) Å, c = 16.0795(2) Å. Из анализа нейтронографических измерений для Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> следует, что распределение атомов Fe и Co в соединении Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> является более равновероятным, чем в случае соединения  $Fe_4Ti_3S_8$ , в котором разделение Fe и Ti в соседних катионных слоях носит выраженный нестатистический характер. Это следует из данных, представленных в таблице 4.2. В отличие от соединения Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, в котором в слое без вакансий доля атомов железа примерно в 3 раза превышает долю атомов титана, в соединении Fe<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>8</sub> соотношение заселенностей Fe:Co составляет всего лишь около 1.65. Что касается заселенности слоев с вакансиями, то в Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> соотношение заселенностей Fe:Ti обратное и составляет примерно 0.42, в то время как соотношение заселенностей Fe:Со в таких слоях близко к единице (0.98).

#### Таблица 4.1.

Структурные параметры образца  $Fe_4Co_3S_8$ , рассчитанные по нейтроннографическим данным в рамках модели, описываемой пространственной группой  $P3_121$ . Фигурные и квадратные скобки обозначают позиции катионов в слоях, содержащих вакансии, и в слоях без вакансий, соответственно. Параметры ячейки, факторы сходимости и стехиометрия приведены в конце таблицы.

Atom (Wyckoff site)	$x(\delta x)$	y(δy)	$z(\delta z)$	Occupancy ( $\delta N$ )
{Fe (6c)}	0.0141(11)	0.5124(9)	0.3378(2)	0.534(8)
{Co (6c)}				0.466(8)
[Fe (6c)]	0.5416(8)	0.0116(9)	0.1779(2)	0.557(9)

[Co (6c)]				0.443(9)	
[Fe (3b)]	0.0285(9)	0	5/6	0.373(9)	
[Co (3b)]				0.127(9)	
[Fe (3b)]	0.4645(8)	0	5/6	0.314(5)	
[Co (3b)]		Ŭ		0.186(5)	
{Fe (3a)}	0.0306(13)	0	1/3	0.207(7)	
{Co (3a)}				0.293(7)	
S (6c)	0.1501(14)	0.3213(18)	0.0692(3)	1	
S (6c)	0.1782(19)	0.3398(27)	0.4158(4)	1	
S (6c)	0.3359(32)	0.1603(18)	0.2459(4)	1	
S (6c)	0.6665(24)	0.3242(18)	0.0872(6)	1	
$\chi^2 = 1.73, R_{\rm B} = 4.9\%, R_{\rm wp} = 3.4\%, R_{\rm exp} = 2.6\%; \text{ coctab Fe}_{3.95} \text{Co}_{3.05} \text{S}_8$					

Выявленное с помощью магнитных измерений и нейтронографии различие в степени разделения атомов железа, титана и кобальта при замещениях в системах  $Fe_{7-\nu}M_{\nu}X_{8}$ может быть связано c разной пространственной протяженностью 3d-орбиталей и с разной степенью делокализации электронов при перекрытии орбиталей. Согласно гипотезе Гудинафа [56], перекрытие между катионными орбиталями в соединениях 3d-переходных элементов определяется критическим расстоянием между соседними катионами. Перекрытие орбиталей является более эффективным для катионов в начале серии 3d-элементов, и оно уменьшается с ростом атомного номера. С этой точки зрения более выраженное разделение 3d-ионов разного сорта может наблюдаться в тех случаях, когда один из двух различных катионов в соединении относится к первой половине, а другой на второй половине 3d серии, как титан и железо в нашем случае [109,114].

Соединение	Катионный слой	Заселенность		
		Fe	Ti	Вакансия
Fe <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	Слой без вакансий	76.6%	23.4%	0
	Слой с вакансиями	22.3%	53%	24.7%
		Fe	Со	Вакансия
Fe <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	Слой без вакансий	62.2%	37.8%	0
	Слой с вакансиями	37.1%	37.9%	25%

Заселенность катионных слоев в соединениях  $Fe_4Ti_3S_8$  и  $Fe_4Co_3S_8$  по данным нейтронографии.

Тот факт, что минимум суммарной намагниченности в соединениях Fe<sub>7</sub>. <sub>у</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> наблюдается при концентрациях  $y \approx 1$  - 1,5 (см. рис. 4.16) означает, что атомы замещающих элементов первоначально замещают атомы железа в катионных слоях без вакансий, а при дальнейшем увеличении содержания M атомов согласно данным нейтронографии они занимают позиции в слоях, содержащих вакансии. Следует отметить, что неравновероятное замещение было выявлено с помощью дифракции нейтронов в других халькогенидах переходных металлов, обладающих структурами типа NiAs, в частности, в соединениях M'<sub>x</sub>M<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub> [115-117].

Что касается явного различия в степени разделения катионов при замещениях в сульфидных и селенидных соединениях Fe<sub>7-у</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub>, то причина этого может заключаться в различии ионных радиусов ионов серы и селена [118], а также в различии степени ионности/ковалентности связей S-Fe и Se-Fe. Связи Se-Fe, по-видимому, являются более ковалентными, чем связи S-Fe, поскольку селен обладает меньшей электроотрицательностью, а его электронная оболочка обладает большей поляризуемостью по сравнению серой. При этом размерный фактор, по-видимому, играет более важную роль, так как из-за бо́льших межатомных расстояний возможность перекрытия 3d орбиталей в катионных слоях в селенидах  $Fe_{7-y}M_ySe_8$  меньше, чем в сульфидах  $Fe_{7-y}M_yS_8$  (см. рис.3.13 и рис.4.10). Косвенным подтверждением этому служат данные о поведении эффективного магнитного момента атомов железа при замещении в системах  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  и  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$ . Как отмечалось в параграфе 3.2.2, при замещении железа титаном значение эффективного момента железа в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  оставалось постоянным, в то время как в сульфидах  $Fe_{7-y}Ti_ySe_8$  оно уменьшалось с ростом концентрации титана. Это различие свидетельствует о меньшем перекрытии 3d орбиталей и, соответственно, о большей локализации 3d электронов в селенидах по сравнению с сульфидами.

### 4.4. Влияние гидростатического давления на структуру и магнитные свойства образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>

Принимая во внимание представленные выше результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств соединений Fe<sub>7-v</sub>M<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, а также данные имеющиеся в литературе по влиянию давления на структуру и магнитное состояние соединений Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> (см. параграф 1.1.5), нами были поставлены эксперименты по исследованию влияния давления на магнитные свойства замещенных соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>. Для исследования был выбран состав  $Fe_{4,2}Co_{2,8}Se_{8}$ , обладает который достаточно высокой результирующей намагниченностью и для которого температура магнитного упорядочения составляет около 205 К. Прежде чем исследовать влияние давления на магнитные свойства, было проведено исследование нами влияния давления на кристаллическую структуру соединения для того, чтобы выявить возможные структурные превращения вызванные давлением, а также получить информацию о сжимаемости. По нашей просьбе в ОЯИ (г. Дубна) при комнатной температуре

были проведены нейтронографические измерения на образце Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> с использованием дифрактометра DN12.

На рисунке 4.18 представлено несколько нейтронограмм измеренных при давлениях до 4.2 ГПа, а также показана зависимость параметров решетки от прикладываемого давления.



Рис 4.18. Нейтронограммы образца  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$ , измеренные при разных значениях давления при комнатной температуре (вверху). Зависимость параметров решетки  $a_0$  и  $c_0$  от давления (внизу).

Установлено, что в пределах используемых давлений (до 4.2 ГПа) в образце не происходит структурных превращений. Как следует из рисунка 4.18, параметры  $a_0$  и  $c_0$  линейно уменьшаются с ростом давления с разной скоростью. Оценка сжимаемости кристаллической решетки дала значения 0.006 ГПа<sup>-1</sup> и 0.0035 ГПа<sup>-1</sup> вдоль осей *с* и *а*, соответственно [119]. Полученные результаты указывают на значительную анизотропию сжимаемости и согласуются с данными деформации решетки в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> при замещении атомов железа кобальтом. Как было показано выше (см. рис. 4. 10), увеличение концентрации кобальта в соединениях  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  сопровождается анизотропным сжатием решетки, при котором наибольшее сжатие происходит в направлении перпендикулярном плоскости слоев, тогда как средние расстояния внутри слоев изменяются мало. Следует также отметить, что полученные нами данные сжимаемости образца  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  хорошо согласуется с литературными данными. Полученная нами для  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  величина сжимаемости вдоль оси *с* находится между значениями для  $Fe_7Se_8$  (~ 0.01 ГПа<sup>-1</sup>) и  $Co_7Se_8$  (~0.0006 ГПа<sup>-1</sup>), опубликованными ранее в работе [82].



Рис. 4.19. Температурная зависимость намагниченности образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> при разных значениях давления и в магнитном поле 5 кЭ.

Данные о температурном поведении магнитных свойств соединения Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> под действием давления представлены на рисунке 4.19. Измерения температурных и полевых зависимостей при давлениях до 4.29 ГПа были выполнены по нашей просьбе в Дрездене в Институте твердого тела и исследований материалов им. Лейбница. Подобных измерений для соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> до настоящей работы не проводилось. Как следует из температурных

зависимостей намагниченности рисунка 4.19, измеренных на образце Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> 5 κЭ, В магнитном поле температура магнитного упорядочения И низкотемпературная намагниченность (T = 2 K) монотонно уменьшаются с повышением давления. При давлении более 4.3 ГПа дальний магнитный порядок уже не наблюдается. Уменьшение спонтанной намагниченности соединения Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> под действием приложенного давления наглядно демонстрирует рисунок 4.20, на котором представлены полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных величинах *P*.



Рис. 4.20. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К на образце Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> при разных величинах давления.

Зависимость температуры Нееля от давления показана на рисунке 4.21 вместе с изменением спонтанной намагниченности ( $M_s$ ). Значения  $M_s$  были получены экстраполяцией высокополевых участков зависимостей M(H) на нулевое поле. Как видно из рисунка 4.21, при увеличении давления, как температура Нееля, так и спонтанная намагниченность образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> падают с ростом давления и исчезают при критическом давлении около 4.5 ГПа. Обращает на себя внимание внешнее сходство изменения кривых M(T) с ростом концентрации кобальта (рис.

4.13) и с повышением давления (рис. 4.19). Как отмечалось выше, уменьшение  $T_N$  при замещении железа кобальтом в системах  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  связано с отсутствием или с малой величиной



Рис. 4.21. Зависимости температуры Нееля и спонтанной намагниченности при 2 К от приложенного давления для образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>.

магнитного момента на атомах Со; кобальт, как и титан в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа. Поэтому можно предположить, что приложение давления вызывает в соединении  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  переход атомов Fe в немагнитное состояние и что с ростом давления число немагнитных атомов возрастает. Представляет интерес проведение исследований изменений магнитного и электронного состояния атомов Fe в соединениях  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии (XES) и рентгеновского кругового дихроизма. Следует отметить, что переход из высокоспинового в низкоспиновое состояния под действием давления около 7 ГПа был выявлен с помощью XES на образце троилита FeS, который обладает

гексагональной структурой типа NiAs и антиферромагнитным упорядочением [87]. Данные, полученные в работе [87], позволяют описать коллапс магнитного момента в FeS под давлением, как переход от двухвалентного основного высокоспинового состояния  $(t_{2g\uparrow}^3 e_{g\uparrow}^2 t_{2g\downarrow}^1)$  к низкоспиновому состоянию  $(t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^2)$ . Кроме того, в работе [87] отмечается, что в рамках другой модели – модели металлизации, предполагающей коллективизацию 3d электронов при сжатии решетки полученные экспериментальные под давлением, ланные удовлетворительно описать не удается. Возможно, что переход ионов Fe в действием немагнитное состояние под давления из-за изменений кристаллического поля имеет место и в исследуемых нами соединениях  $Fe_{7-v}Co_vX_8$ .

### 4.5. Влияние низкотемпературного отжига на структуру и магнитные свойства соединений Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>

Как отмечалось в предыдущей главе (см. параграф 3.4), термообработки при низких температурах (200 °C - 350 °C) практически не влияют на структуру и свойства сульфидов Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>S<sub>8</sub>, однако влияние низкотемпературного отжига в Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> В селенидах оказалось заметным. частности, после низкотемпературного отжига было выявлено сжатие решетки, а также снижение не только результирующей намагниченности, но и температуры магнитного упорядочения. Аналогичное исследование влияния низкотемпературных отжигов выполнено нами и для системы Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>. На рисунке 4.22 представлены рентгенограммы нескольких из образцов  $Fe_{7-v}Co_vSe_8$  (y = 1.4, 2.1, 2.8 и 4.2) до и после низкотемпературного отжига при температурах 350 °C и/или 200 °C в течение 2 недель с последующей закалкой образцов в ампулах на воздухе. Также на рисунке показаны рентгенограммы для двух образцов, подвергнутых дополнительному отжигу при температуре 900 °C с последующей закалкой на воздухе.



Рис. 4.22. Рентгенограммы образцов  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  (y = 1.4, 2.1, 2.8 и 4.2) до и после отжига при указанных температурах последующей закалкой на воздухе.

Как следует из дифрактограмм, представленных на рисунке 4.22, низкотемпературные отжиги оказывают значительное влияние на структурное состояние образцов Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Для образцов с концентрациями кобальта y = 2.1, 2.8 и 4.2, дифракционные картины образцов после низкотемпературного отжига при температурах 350 °C и 200 °C сильно отличаются от рентгенограмм для исходных образцов, полученных закалкой от 900 °C [120]. Для образца с концентрацией кобальта y = 1.4, отжиг при температуре 350 °C не привел к

заметным изменениям структуры, однако, как видно из рисунка 4.22, после отжига при температуре 200 °С на рентгенограмме этого образца произошли существенные изменения: изменилось положение, интенсивность и ширина рефлексов, а также появились новые отражения. Было установлено, что после дополнительного отжига при температуре 900 °С с последующей закалкой на воздухе, образцы восстанавливают свою исходную структуру. Это следует из сравнения рентгенограмм после дополнительного отжига с исходными (см. рис. 4.22). На рисунке 4.23 представлена рентгенограмма образца  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  после отжига при температуре 200 °С с расчетом, выполненным с помощью программы Fullprof в профильной моде (Le Bail fit). Также на рисунке 4.23 показаны, для сравнения, рентгенограммы этого образца до и после низкотемпературного отжига. Как видно из рисунка 4.23, низкотемпературный отжиг приводит к образованию второй фазы, которая присутствует в образце вместе с основной фазой имеющей слоистую сверхструктуру типа NiAs.



Рис. 4.23. Слева дифрактограмма соединения  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  после отжига при 200 °C. Красные символы – экспериментальные значения интенсивности, сплошная линия - результат уточнения по методу Ритвелда. Вертикальные штрихи в верхнем ряду показывают положение рефлексов для фазы со сверхструктурой NiAs типа 4C, описываемой пространственной группой F2/m, штрихи во втором ряду соответствуют положению рефлексов для тетрагональной фазы типа PbO (пр. группа P4/nmm). Справа приведены для сравнения рентгенограммы образца  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  до и после низкотемпературного отжига. Звездочками показаны пики тетрагональной фазы, возникающей после отжига при 200 °C.

Наилучшее согласие наблюдаемой и расчетной дифрактограмм получено в модели, предполагающей наличие в образце наряду фазой со сверхструктурой 4С, имеющей параметры a = 11.864(3) Å, b = 7.286(8) Å, c = 22.028(1) Å,  $\beta = 91.48(7)^{\circ}$ , тетрагональной фазы типа PbO с параметрами a = 3.743(5) Å, c = 5.470(1) Å (пространственная группа *P4/nmm*). Отметим, что соединение  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se c небольшим избытком железа ( $\delta = 0.01 - 0.04$ ) и обладающее тетрагональной структурой типа PbO, как установлено недавно, является сверхпроводником с критической температурой около 8 К [121]. На сверхпроводящие свойства образцов на основе FeSe сильное влияние оказывает замещение железа атомами других элементов, замещение селена серой или теллуром, а также наличие неоднородностей и вакансий, а также приложение давления (см. например [3]). На пленочных образцах Fe<sub>1+δ</sub>Se получены критические температуры выше 65 К [122]. Как показано в [123, 124], замещение железа кобальтом в FeSe приводит к уменьшению параметров решетки и к подавлению сверхпроводимости. В соединении *β*-Fe<sub>1+δ</sub>Se с тетрагональной структурой дальний магнитный порядок отсутствует, однако спиновые возбуждения, как предполагается, играют большую роль в формировании сверхпроводящего состояния в этих материалах [125]. Тот факт, что тетрагональная фаза, возникающая в образцах Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при низкотемпературном отжиге, имеет меньшие значения параметров решетки по сравнению с  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se свидетельствуют о частичном замещении железа кобальтом. Образование тетрагональной фазы типа  $\beta$ -FeSe, обнаруженное нами в соединениях согласуется с диаграммой состояния соединений Fe-Se, показанной на рисунке 2.24. Уменьшение интенсивностей пиков основной фазы типа NiAs на рентгенограмме для образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> (рис 2.23) свидетельствует об уменьшении доли этой фазы и возникновении второй фазы. Уширение дифракционных пиков на рентгенограмме может быть связано с повышением напряжений и с малыми размерами областей (кластеров) основной фазы

формирующихся в результате фазового расслоения при низкотемпературном отжиге.



Рис. 4.24. Часть фазовой диаграммы системы Fe-Se по данным работы [126].

Влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства образца  $Fe_{5.6}Co_{1.4}Se_8$  показано на рисунке 4.25, на котором представлены температурные κЭ зависимости намагниченности В поле 1 И полевые зависимости намагниченности при температуре 2 К после отжигов при температурах 350 °C, 200 °С и 900 °С с последующей закалкой на воздухе. Как видно из рисунка 4.25, термообработка образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> при температуре 350 °C с последующей закалкой приводит значительному результирующей К снижению намагниченности, а отжиг при температуре 200 °C вызывает дальнейшее уменьшение намагниченности. Особый интерес вызывает тот факт, что после низкотемпературного отжига происходит снижение температуры магнитного перехода. Основные магнитные характеристики образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> и их изменение после низкотемпературных обработок представлены в таблице 4.3.



Рис. 4.25. Слева показаны температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 1 кЭ, справа – полевые зависимости намагниченности при температуре 2 К, измеренные образцах Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> с разным содержанием кобальта до и после термообработок при указанных температурах с последующей закалкой ампул на воздухе.

Как следует из таблицы 4.3, намагниченность образца  $Fe_{5.6}Co_{1.4}Se_8$  после отжига при 200 °C составляет 61 % от исходной величины, а в случае  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$ – 37 %. Это означает, что в системе  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$ , как и в соединениях с титаном  $Fe_{7-y}Ti_yS_8$  (см. раздел 3.4), влияние низкотемпературного отжига на магнитные свойства возрастает с ростом содержания замещающего элемента. Вместе с тем следует отметить, что мы не обнаружили заметного влияния низкотемпературных обработок на магнитные свойства парамагнитных соединений  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  с концентрацией кобальта выше критической (y > 4).

Состав	Температура	$M_{50} ({\rm emu/g})$	<i>M</i> <sub>50</sub> ( <i>T</i> <sub>отж</sub> )/ <i>M</i> <sub>50</sub> (900 °С)	$T_{\rm N}$ (K)	$H_{\rm c}$ (kOe)
	отжига (°С)				
Fe <sub>5.6</sub> Co <sub>1.4</sub> Se <sub>8</sub>	900	10.06	1	345	0.1
	350	10.08	1.0019	343	0.15
	200	6.14	0.61	195	2.9
Fe <sub>4.2</sub> Co <sub>2.8</sub> Se <sub>8</sub>	900	6.47	1	200	0.4
	350	3.55	0.55	?	1.2
	200	2.39	0.37	?	1.9
	выдержка 2	2.06	0.32	?	3.3
	месяца при				
	20 °C				

Основные магнитные характеристики соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> в исходном состоянии и после низкотемпературных отжигов, а также их относительное изменение.

К сожалению, в случае соединения Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> определение температуры магнитного упорядочения из полученных после низкотемпературных обработок данных оказалось затруднительным, так как образец в магнитном отношении является, по-видимому, неоднородным. После отжига при 200 °C на зависимости M(T) появилась аномалия в окрестности 100 K, однако фаза с более высокой температурой магнитного перехода вероятно также присутствует. Как показано на примере образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>, выдержка образца при комнатной температуре в 2 месяцев течение после низкотемпературного отжига сопровождается понижением намагниченности еще на 5 %, что свидетельствует о продолжении структурных изменений даже при комнатной температуре. С другой стороны, как следует из представленных данных, отжиг образца при температуре 900 °C с последующей закалкой приводит к восстановлению исходного значения намагниченности и, по-видимому, первоначального структурного состояния образца. Тот факт, что исходное структурное состояние образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> может быть восстановлено дополнительным отжигом при 900 °C с последующей закалкой следует из рентгеновских данных, приведенных на рисунке 4.22 для Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>. Как видно, после такого отжига получена рентгенограмма аналогичная измеренной на исходном образце, несмотря на структурные превращения, вызванные низкотемпературными термообработками. Уменьшение результирующей намагниченности и температуры магнитного упорядочения в образцах Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub> после отжига при 200 °C может быть обусловлено несколькими причинами, а именно: а) уменьшением различия в намагниченности соседних катионных слоев из-за перераспределения вакансий; б) изменением фазового состава образцов, появлением новой слабомагнитной (парамагнитной) фазы типа FeSe с тетрагональной структурой; и в) уменьшением среднего магнитного момента ионов Fe в основной фазе из-за изменений локального окружения. Последние две причины, по-видимому, играют основную роль в наблюдаемых изменениях. Следует также отметить, что снижение температуры отжига до 200 °С приводит к увеличению коэрцитивной силы. Обнаружено, что коэрцитивная сила образца Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>, полученного закалкой от 900 °C, возрастает после отжига при температуре 200 °C от 0.4 кЭ до 1.76 кЭ, а после выдержки в запаянной вакуумированной ампуле при комнатной температуре в течение 2 месяцев значение *H*<sub>с</sub> достигает 3.3 кЭ. Учитывая рентгеновские данные (см. рисунок 4.22), можно предположить, что увеличение коэрцитивной силы после низкотемпературного отжига обусловлено неоднородным состоянием образца. Чтобы выяснить изменяется ли магнитный момент ионов Fe при низкотемпературном отжиге образцов Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>Se<sub>8</sub>, необходимо было провести измерения магнитной восприимчивости в области высоких температур. Однако, как в незамещенном соединении  $Fe_7X_8$  (см. рисунок 3.7), так и в системах Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>X<sub>8</sub>, на температурных зависимостях намагниченности и обратной восприимчивости была обнаружена аномалия при температуре около 850 К, которая связана с присутствием в образце небольшого количества (менее 1%) магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, обладающего ферримагнитным упорядочением. Присутствие этой примеси не позволяет корректно определить величину эффективного

магнитного момента Fe в соединениях Fe<sub>7-v</sub>Co<sub>v</sub>X<sub>8</sub> из данных по магнитной восприимчивости, измеренной при высоких температурах. Однако, как уже отмечалось в главе 3, мы не наблюдали подобной аномалии в образцах Fe<sub>7-v</sub>Ti<sub>v</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se) содержащих титан (см. рисунок 3.7), что, как отмечалось, связано с более высокой химической активностью титана и его способностью поглощать кислород. Поэтому нами был приготовлен образец (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, близкий по составу к (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> [Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub>], предполагая, что при этом удастся избежать образования магнетита. На рисунке 4.26 показаны рентгенограммы образцов (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, из которых следует, что образцы идентичны исключением по структуре, за незначительного сдвига дифракционных пиков, что, по-видимому, обусловлено небольшим различием в концентрации кобальта.



Рис. 4.26. Рентгенограммы образцов (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> и (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Температура Нееля образца (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> составляет около 220 K, что немного выше значения  $T_N$  для образца (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (205 K) из-за разницы в концентрации кобальта. На рисунках 4.27 представлены полевые зависимости намагниченности образца (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при 2 K и при 300 K. Тот факт, что

зависимость намагниченности образца (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при комнатной температуре является линейной функцией поля, свидетельствует об отсутствии в этом образце примеси магнетита, так как в противном случае наблюдалось бы небольшая спонтанная намагниченность. На этом образце, помещенном в вакуумированную кварцевую ампулу, нами была измерена температурная зависимость намагниченности в интервале от 300 K до 1000 K в магнитном поле



Рис. 4.27 Полевые зависимости намагниченности образца  $(Fe_{0.6}Co_{0.38}Ti_{0.02})_7Se_8$  при температурах 2 K и 300 K.

10 кЭ, которая показана на рисунке 4.28 вместе с температурной зависимостью обратной восприимчивости образца. Как видно, на зависимостях M(T) и  $\chi^{-1}(T)$  для (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> отсутствуют какие-либо аномалии в окрестности 850 K,.



Рис. 4.28. Температурная зависимость намагниченности и обратной восприимчивости образца (Fe<sub>0.6</sub>Co<sub>0.38</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в поле 10 кЭ.

которые могли бы указывать на присутствие магнетита, однако имеется аномалия при температуре около 660 К, соответствующей критической температуре структурного фазового перехода (см. рисунок 4.11). Как показано на вставке к рисунку 4.28, на температурной зависимости обратной восприимчивости в окрестности этой температуры наблюдается изменение наклона, что указывает на изменение эффективного магнитного Эффективный величины момента. магнитный момент в расчете на формульную единицу, определенный с использованием закона Кюри - Вейса  $[\chi = C / (T - \theta_p)]$ , в интервале температур 350 К – 450 К составляет около 9.75 µ<sub>Б</sub>. Однако, в интервале температур 800-900К, эффективный магнитный момент на формульную единицы составляет около 14.9 µ<sub>Б</sub>. Из этих данных получается, что в расчете на атом 3d металла магнитный момент увеличивается от 3.7  $\mu_{\rm E}$  при *T* < 450 K до 5.63  $\mu_{\rm E}$  при *T* > 800 K. Величина  $\mu_{abb} = 5.63 \mu_{\rm B}$  означает, что не только ионы железа, но и кобальта должны обладать магнитным моментом при высоких температурах. Изменение наклона кривой  $\chi^{-1}(T)$  не является резким и происходит в интервале от 450 K до 750 K,

также как и изменение коэффициента линейного теплового расширения (рис. 4.11). Кроме того, нагревание выше 700 К, как следует из фазовой диаграммы, представленной на рисунке 4.24, должно приводить к исчезновению фазы типа  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se. В связи с этим влияние низкотемпературных отжигов на магнитные свойства соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> можно объяснить тем, что в образцах, полученных закалкой от 900 °C, после охлаждения сохраняется высокая средняя величина магнитного момента на атомах Fe, а после низкотемпературного отжига формируется состояние с заниженным средним значением магнитного момента на атом 3d металла, в том числе, из-за присутствия фазы типа  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se.

#### Заключение к главе 4

В настоящей главе были представлены результаты исследования кристаллической структуры, теплового расширения и магнитных свойств двух систем  $Fe_{7-y}Co_yS_8$  и  $Fe_{7-y}Co_ySe_8$  в зависимости от концентрации кобальта в интервале  $0 \le y \le 7$ . Также были проведены исследования влияния давления и низкотемпературных обработок на структуру и свойства этих соединений. На основании полученных в главе 4 результатов можно следующие выводы:

1. В отличие от соединений  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , в которых наблюдалась ограниченная растворимость титана (до y = 4), в системах  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  (X = S, Se) при замещении железа кобальтом образуется непрерывный ряд твердых растворов во всем интервале концентраций  $0 \le y \le 7$ . Показано, что образцы, содержащие кобальт, обладают слоистой сверхструктурой с утроенным периодом (типа 3C) вдоль направления перпендикулярного плоскости слоев по отношению к ячейке NiAs. Замещение железа кобальтом приводит к сильному уменьшению (до ~ 10 % при y = 7) параметра решетки  $c_0$ , характеризующего среднее межслоевое расстояние, в то время как в системах с титаном  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  межслоевое расстояние возрастало с увеличением концентрации титана. Поведение структурных характеристик

синтезированных в настоящей работе соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> при замещении железа кобальтом хорошо согласуется с имеющимися литературными данными.

- 2. Исследования теплового расширения показали, что во всех замещенных образцах Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se) при повышении температуры наблюдаются структурные переходы от сверхструктуры типа 3C с упорядочением вакансий к структуре типа 1C без упорядочения вакансий. Установлено, что критическая температура структурного перехода увеличивается, а величина коэффициента линейного теплового расширения в упорядоченной области (при 500 K) уменьшается с ростом содержания кобальта, что может быть связано с повышением энергии связи при замещении.
- 3. Магнитные измерения образцов  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  (X = S, Se) показали, что температура магнитного упорядочения монотонно уменьшается с ростом концентрации кобальта так же, как и при замещении атомов железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , несмотря на кардинальное различие в поведении межслоевого расстояния в этих системах. Из полученных данных следует, что атомы кобальта в соединениях  $Fe_{7-y}Co_yX_8$  так же, как и атомы титана в системах  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$ , обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом и выступают в качестве разбавителей магнитной подсистемы железа.
- 4. Показано, что соединения Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> с концентрацией кобальта больше y ≈ 4 являются парамагнетиками, что согласуется с литературными данными. Впервые с помощью магнитных измерений и нейтронографии показано, что замещение атомов железа кобальтом в соседних катионных слоях в сульфидах Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> происходит неравновероятно, как и при замещении атомов железа титаном в соединениях Fe<sub>7-y</sub>Ci<sub>y</sub>X<sub>8</sub>. Неравновероятный характер замещения железа кобальтом в системе Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>S<sub>8</sub> проявляется в

немонотонном изменении результирующей низкотемпературной намагниченности при увеличении содержания кобальта с локальным минимумом при  $y \sim 1.5$ . В отличие от сульфидов намагниченность селенидных соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub> убывает с ростом содержания кобальта монотонно, что, по-видимому, обусловлено статистическим характером замещения атомов железа кобальтом в этой системе.

- 5. Выявленное с помощью магнитных и нейтронографических измерений различие в степени разделения атомов железа, титана, ванадия и кобальта в катионных слоях соединений Fe<sub>7-v</sub>M<sub>v</sub>X<sub>8</sub> может быть связано с разной пространственной протяженностью 3d-орбиталей и с разной степенью делокализации электронов при перекрытии орбиталей. Полученные данные позволяют предположить, что степень разделения ионов железа и замещающих М ионов по соседним катионным слоям тем выше, чем дальше эти ионы отстоят друг от друга в ряду 3d переходных металлов. Менее выраженное разделение катионов разного сорта по соседним слоям в случае селенидов  $Fe_{7-v}M_vSe_8$ ПО сравнению с сульфидами, по-видимому, обусловлено меньшим перекрытием 3d-орбиталей из-за увеличенных межатомных расстояний и, следовательно, большей локализацией 3d электронов.
- 6. С помощью нейтронографических измерений под давлением установлено, что соединение Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> не испытывает структурных фазовых превращений вплоть до давления 4.2 ГПа. Впервые показано, что температура Нееля и намагниченность соединения Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> при температуре 2 К уменьшаются с повышением давления, и что дальний магнитный порядок исчезает при критическом давлении около 4 ГПа. В целом, полученные для Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se<sub>8</sub> данные согласуются с результатами исследования влияния давления на структуру и свойства пирротина Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>,

однако исчезновение дальнего магнитного порядка в Fe<sub>4.2</sub>Co<sub>2.8</sub>Se8, как и ожидалось, происходит при меньшем давлении, чем в пирротине.

7. Обнаружено, что отжиги при различных температурах оказывают сильное влияние на структуру и магнитные свойства соединений Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>Se<sub>8</sub>. Термообработка при низких температурах (200 °C) наряду с изменением степени упорядочения вакансий в основной фазе, вызывает образование тетрагональной парамагнитной фазы типа β-Fe<sub>1+δ</sub>Se. Установлено, что наблюдаемые изменения являются обратимыми и, что отжиг при температуре 900 °C и последующая закалка приводят к восстановлению, как исходной структуры, так и магнитных свойств.

## ГЛАВА 5. Влияние анионного замещения на структуру, фазовые превращения и свойства соединений типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub>

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния замещения в халькогенной подрешетке на структуру, распределение вакансий в катионных слоях, фазовые превращения и магнитные свойства систем Fe<sub>7</sub>S<sub>8-v</sub>Se<sub>v</sub>,  $Fe_7(Se_{1-v}Te_v)_8$ ,  $Co_7(Se_{1-v}Te_v)_8$ . Для выявления изменений кристаллической структуры соединений проводился рентгеноструктурный анализ всех полученных образцов. Для некоторых образцов были проведены измерения теплового расширения. Также для получения информации о влиянии замещения в халькогенной подрешетке на распределение вакансий в соседних катионных слоях были выполнены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности образцов. В конце главы представлено заключение.

### 5.1. Влияние замещения серы селеном на распределение вакансий и свойства соединений Fe<sub>7</sub>S<sub>8-v</sub>Se<sub>v</sub>

Для проверки результатов работ [9,88] о влиянии замещения серы селеном в соединениях Fe<sub>7</sub>S<sub>8-v</sub>Se<sub>v</sub> нами был приготовлен образец Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>. Рентгенограмма этого образца вместе с данными для незамещенных образцов Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> представлена на рисунке 5.1. Для всех трех соединений наблюдаются рефлексы, характерные для структуры NiAs, что указывает на сохранение слоистого характера структуры. Сдвиг брэгговских пиков в сторону меньших углов при селеном свидетельствует замещении серы об увеличении параметров кристаллической решетки в соответствии с различием в ионных радиусах этих халькогенов. Отсутствие на дифрактограмме образца  $Fe_7S_4Se_4$  сверхструктурных рефлексов позволяет заключить, что замещение половины ионов серы ионами селена, привело к разупорядочению вакансий в катионных слоях, которые были упорядочены в незамещенных соединениях, то есть к структуре типа 1С (см.
рисунок 1.22). Полученные нами данные согласуются с результатами, которые были опубликованы в работе [9]. Следует отметить, что на рентгенограмме образца  $Fe_7S_4Se_4$ выявлен маленький пик (указан стрелкой), который свидетельствует о наличии в образце небольшого количества примеси оксида  $Fe_3O_4$  (магнетита). На рентгенограммах образцов  $Fe_7S_8$  и  $Fe_7Se_8$  присутствие было, магнетита выявлено не но оно проявлялось при измерениях восприимчивости в области высоких температур по аномалии при температуре около 850 Κ, соответствующей температуре перехода магнетита ИЗ магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние (см. 3.1.3. и рисунок 3.7).



Рис. 5.1. Рентгенограммы образцов Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

Как уже отмечалось выше, при нагревании в незамещенных соединениях наблюдается структурный фазовый переход, обусловленный разупорядочением вакансий. Принимая во внимание результаты, полученные в работе [9], а также наши данные, представленные на рисунке 5.1, можно предположить, что в соединении  $Fe_7S_4Se_4$  подобный переход наблюдаться не будет. Для проверки этого предположения нами были проведены измерения теплового расширения на образце  $Fe_7S_4Se_4Ti_{0.15}$ , который дополнительно содержал небольшое количество

титана для предотвращения образования оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Действительно, на рентгенограмме образца Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>Ti<sub>0.15</sub> рефлексы, связанные с присутствием магнетита, выявлены не были; дифракционная картина образца после добавления титана не изменилась. На рисунке 5.2 представлены такого количества температурные коэффициента полученные зависимости теплового нами расширения образца Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> в области температур 300 – 800 К вместе с кривыми  $\alpha(T)$  для образцов Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, которые приведены для сравнения. Как видно, в отличие от образцов Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, которые испытывают фазовые переходы от сверхструктур с упорядочением вакансий к структуре типа 1С без упорядочения вакансий при температурах 590 К и 650 К, соответственно, на образце Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> пик на кривой  $\alpha(T)$ , соответствующий структурному переходу, не наблюдается. Таким образом, данные по тепловому расширению, полученные для Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, подтверждают предположение о том, что присутствие ионов халькогена разного сорта препятствует упорядочению вакансий и формированию сверхструктур. Насколько нам известно, данные по тепловому расширению для образцов Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> с замещением в подрешетке халькогена в литературе не представлены и получены впервые в настоящей работе.



Рис. 5.2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения образцов  $Fe_7S_8$ ,  $Fe_7Se_8$  и  $Fe_7S_4Se_4$ .

Следует отметить, что на зависимости  $\alpha(T)$  для Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> наблюдается аномалия в интервале температур 480 К – 500 К, которая может быть связана с фазовым переходом из магнитоупорядоченного в парамагнитное состояние. Как видно, эта аномалия похожа на ту, которая наблюдалась для незамещенного соединения Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> при температуре около 445 K, соответствующей температуре Нееля. На рисунке 5.3 представлена температурная зависимость намагниченности образца  $Fe_7S_4Se_4$  в поле 10 кЭ в интервале температур 300 – 800 К. Как следует из рисунка 5.3, в образце Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> наблюдается быстрое падение намагниченности около 500 К, что указывает на фазовый переход из магнитоупорядоченного в парамагнитное Вид зависимости M(T)вблизи состояние. критической температуры отличается от поведения намагниченности в антиферромагнетиках, что, по-видимому, связано с увеличением раскомпенсации намагниченностей подрешеток при нагревании образца со скоростью 2 К/мин в присутствии магнитного поля из-за диффузионных процессов. Отметим, что после нагрева образца до 1000 К в процессе измерения и последующего охлаждения намагниченность образца увеличилась на величину около 15 %. Это можно видеть рисунке 5.3, на которой показана полевая из вставки на зависимость образца комнатной намагниченности при температуре ДО измерения температурной зависимости и после охлаждения от 1000 К. Исследования диффузионных процессов в пирротинах Fe<sub>1-x</sub>S показали, что при температуре около так называемого λ-перехода при температуре 210 °C (483 K) и В окрестности температуры Нееля 315 °С (588 К), при которой одновременно с магнитным превращением происходит разупорядочение вакансий и ионов железа, наблюдаются аномалии коэффициента диффузии [127, 128]. Как было показано в работе [129] при исследовании процессов диффузии на монокристаллических образцах, при температурах выше 620 К вакансии в катионном слое преимущественно заполняются ионами железа, расположенными в соседних слоях, так как коэффициент диффузии  $D_0$  вдоль оси *с* значительно выше ( $D_0 = (3.0)$  $\pm 0.2$ )×10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>/с), чем вдоль оси  $a (D_0 = (1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}).$ 

147

Отметим, что температура магнитного перехода, при которой наблюдается быстрое изменение намагниченности, совпадает с температурой аномального изменения коэффициента теплового расширения этого образца (см. рис. 5.2). Как следует из данных, представленных на рисунках 5.2 и 5.3, температура Нееля образца Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> является промежуточной между значениями  $T_N$  для Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> (590 K) и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> (450 K).

На рисунке 5.4. представлены полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_7S_8$ ,  $Fe_7S_4Se_4$  и  $Fe_7Se_8$  при температуре 2 К. Как следует из рисунка, наличие смеси серы и селена в анионных слоях в  $Fe_7S_4Se_4$  привело к исчезновению спонтанной намагниченности; полевая зависимость намагниченности для этого соединения имеет вид близкий к линейному. Аналогичные данные были получены ранее в работе [9,88].



Рис. 5.3. Температурная зависимость намагниченности образца  $Fe_7S_4Se_4$ , измеренная при нагревании в поле 10 кЭ. На вставке показаны полевые зависимости намагниченности M(H) при 300 К до нагрева и после нагрева.



Рис. 5.4. Полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_7S_8$ ,  $Fe_7S_4Se_4$  и  $Fe_7Se_8$  при температуре 2 К.

Следует отметить, что зависимость M(H), аналогичная наблюдаемой для Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> была получена нами для соединения  $Fe_6Ti_1S_8$  (см. рисунок 3.8), что объяснялось антиферромагнитным упорядочением из-за компенсации магнитных моментов соседних катионных слоев в результате неравновероятного замещения железа титаном. Поскольку в системе Fe<sub>7</sub>S<sub>8-v</sub>Se<sub>v</sub> концентрация атомов Fe и вакансий в катионных слоях оставалась постоянной, а замещение производилось в анионной подрешетке, то компенсация магнитных моментов в этом случае может быть результатом статистического распределения вакансий во всех катионных слоях. Такое распределение вакансий и отсутствие их упорядочения в направлении перпендикулярном плоскости слоев должно означать, что такое соединение имеет дефектную структуру типа NiAs типа 1С без образования сверхструктур. Именно такая структура была выявлена рентгеноструктурными исследованиями (см. рисунок 5.1). Присутствие в слое халькогена ионов серы и селена, формирующих разные по величине энергии связи с ионами Fe, по-видимому, приводит к существованию энергетических барьеров, затрудняющих процессы упорядочения вакансий в катионных слоях при охлаждении от высоких температур.

## 5.2. Изменение фазового состава, структуры и магнитных свойств образцов Fe<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub> при замещении селена теллуром

Для того, чтобы изучить выяснить эффект замещения селена теллуром в соединениях  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ , нами были приготовлены поликристаллические образцы с концентрациями теллура y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5. Рентгенограммы полученных образцов, вместе с рентгенограммой образца  $Fe_7Se_8$ , показаны на рисунке 5.5. На рисунке 5.6 представлена в качестве примера рентгенограмма для образца с номинальным составом  $Fe_7(Se_{0.7}Te_{0.3})_8$  вместе с результатами расчета с использованием программы Fullprof.



Рис. 5.5. Рентгенограммы образцов  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ , y = 0, 0.1, 0.2, 0.3 и 0.5. Символами (\*) отмечены пики тетрагональной фазы (*P*4/nmm).



Рис. 5.6. Дифрактограмма порошкового образца Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.7</sub>Te<sub>0.3</sub>)<sub>8</sub>. Символы – наблюдаемые интенсивности, сплошная линия – расчет, внизу – разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Верхними штрихами показано положение рефлексов гексагональной фазы, описываемой пространственной группой *P*6<sub>3</sub>/mmc; нижними штрихами показано положение рефлексов тетрагональной фазы с пространственной группой *P*4/nmm.

Как следует из рисунков 5.5 и 5.6, увеличение концентрации теллура в образцах  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  выше y = 0.1 приводит к появлению новых дифракционных пиков, интенсивности которых увеличиваются с ростом содержания теллура. Анализ показал, что эти новые дифракционные пики соответствуют второй фазе, обладающей тетрагональной структурой с пространственной группой P4/nmm. Основная фаза В образце  $Fe_7(Se_{0.7}Te_{0.3})_8$  после замещения не обладает упорядочением вакансий, является гексагональной типа 1С и описывается пространственной группой *P*6<sub>3</sub>/mmc. Это означает, что, как и в случае замещения серы селеном в соединениях  $Fe_7(S_{1-v}Se_v)_8$ , наличие смеси халькогенов разного сорта в анионной подрешетке, препятствует упорядочению вакансий при охлаждении от высоких температур.

Для проверки предположения о присутствии двух фаз в образцах  $Fe_7(Se_{1-v}Te_v)_8$  с содержанием теллура y > 0.1 нами дополнительно были проведены измерения теплового расширения. На рисунке 5.7. представлена температурная зависимость удлинения образца с теллуром Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>)<sub>8</sub> и незамещенного образца Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> для сравнения. Как видно из рисунка, в случае Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> на зависимости  $\Delta l/l$  при нагревании наблюдается аномалия при температуре около 450 К, связанная с переходом из ферримагнитного в парамагнитное состояние, и еще одна аномалия около 645 К, которая, как отмечалось выше (см. 3.2.2), обусловлена переходом «порядок-беспорядок». Однако в случае образца Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>)<sub>8</sub> наблюдается другая картина: сначала монотонный рост линейного размера образца с повышением температуры без видимых аномалий вплоть до температуры 670 К, а затем резкое сжатие при дальнейшем увеличении температуры до 770 К. Сжатие сменяется обычным расширением при нагреве выше 770 К. Это необычное поведение можно объяснить, учитывая, что образец Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>)<sub>8</sub> является двухфазным, и плотность второй тетрагональной фазы типа FeSe значительно меньше, чем плотность основной фазы типа NiAs. Сделанная нами оценка плотности этих двух фаз с использованием параметров кристаллической решетки, полученных из анализа дифрактограмм, дала значения плотности 5.84 Г/см<sup>3</sup> для фазы типа FeSe и 6.4 Г/см<sup>3</sup> для Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

В области температур (660 – 770К), тетрагональная фаза превращается в более плотную фазу типа NiAs, чем и объясняется уменьшение размеров образца при нагревании, показанное на рисунке 5.7.



Рис. 5.7. Температурные зависимости относительного удлинения образцов  $Fe_7(Se_{0.8}Te_{0.2})_8$  и  $Fe_7Se_8$ .

Температурные полевые зависимости намагниченности образцов И Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.9</sub>Te<sub>0.1</sub>)<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>(Se<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>)<sub>8</sub> представлены на рисунке 5.8 вместе с кривыми M(T) и M(H) для образца Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Как видно, замещение селена теллуром в соединениях Fe<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub> также, как и при замещении серы селеном, приводит к особенно сильному уменьшению намагниченности, случае образца В  $Fe_7(Se_{0.8}Te_{0.2})_8$ .





Рис. 5.8. Температурные и полевые зависимости намагниченности образцов  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0, 0.1, 0.2) при температуре 2 К.

Уменьшение намагниченности, может быть, связано с увеличением степени разупорядочения вакансий в кристаллической структуре из-за наличия в структуре ионов селена и теллура с разными ионными радиусами и с разными по величине энергиями связи Fe-Se и Fe-Te подобно тому, как это наблюдалось в соединениях Fe<sub>7</sub>(S,Se)<sub>8</sub>. С другой стороны, уменьшение намагниченности может быть связано с образованием второй фазы, которая является парамагнитной или антиферромагнитной, и с уменьшением доли основной фазы типа NiAs при ростом содержания теллура. На кривых M(T) для образцов Fe<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub> (y = 0, 0.1, 0.2) наблюдалась аномалия в интервале температур 90 – 100 K (рис 5.8), в котором происходит спиновая переориентация (см. раздел 3.2.3). По-видимому, процесс переориентации спинов при изменении температуры сохраняется при замещении селена теллуром до концентрации теллура y = 0.2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что замещение селена теллуром в этих соединениях  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  является ограниченным, и с ростом концентрации теллура выше y = 0.1 наряду с основной фазой типа NiAs образуется вторая дополнительная фаза с тетрагональной структурой.

# 5.3. Влияние замещения селена теллуром на фазовый состав, структуру и магнитные свойства образцов Со<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub>

Чтобы выяснить, чем отличается влияние замещения в халькогенной на структуру и свойства соединений типа М<sub>7</sub>Х<sub>8</sub> случае, когда в подсистеме качестве 3d металла вместо железа выступает кобальт, нами были синтезированы образцы Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub>, в которых селен замещается теллуром. Ранее было показано, что в системе  $Co_7(Se_{1-\nu}S_{\nu})_8$  при замещении селена серой образуется непрерывный ряд твердых растворов с гексагональной структурой типа NiAs без упорядочения вакансий [16]. Насколько нам известно, данных о влиянии замещения селена теллуром на структуру свойства соединения Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> в На рисунке 5.9 представлены рентгенограммы образцов литературе нет.  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0, 0.2 и 0.5). Как оказалось, в отличие от соединений Fe<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub>, замещение селена теллуром в образцах Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub> вплоть до концентрации теллура у = 0.5 не приводит к появлению дополнительных пиков, свидетельствующих о возникновении других фаз. Как видно из рисунка 5.9, замещение селена теллуром в образцах Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub> приводит только к сдвигу пиков, который свидетельствует об увеличении параметров решетки с ростом концентрации теллура.



Рис. 5.9. Рентгенограммы образцов  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0, 0.2 и 0.5)

На рисунке 5.10 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0, 0.2 и 0.5).



Рис. 5.10. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0, 0.2 и 0.5) при охлаждении в поле 1 кЭ.

Полученная магнитной восприимчивости нами зависимость для незамещенного образца Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> хорошо согласуется с опубликованной в работе [16]. При температурах выше 100 К магнитная восприимчивость зависимость соединения слабо зависит от температуры, что характерно ЭТОГО ДЛЯ парамагнетиков Паули. Однако при температуре около 45 K на зависимости  $\gamma(T)$ наблюдается аномалия, которая, вероятно, обусловлена наличием небольшого количества примеси, которая не была выявлена обычными рентгеновскими методами. Наличие подобной аномалии на кривой  $\chi(T)$  для Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> было зафиксировано и в работе [16]. Возможно, что этой примесью является оксид Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>, который по данным литературы является антиферромагнетиком с температурой Нееля около 40 К [130]. Из рисунка 5.10 следует, что увеличение содержания теллура приводит к изменениям зависимостей  $\chi(T)$ . При T > 100 K восприимчивость образцов  $Co_7(Se_{1-v}Te_v)_8$  (у = 0.2 и 0.5) демонстрирует уменьшение при нагревании, что указывает на появление Кюри-Вейсовского вклада (см. вставку на рисунке 5.10). При низких температурах в замещенных соединениях наблюдается резкий рост восприимчивости при охлаждении. Что касается аномалии при 45 К, то она становится менее заметной. Рост Кюри-Вейсовского вклада при увеличении концентрации теллура может указывать на появление локализованного магнитного момента на атомах кобальта. Для определения эффективного момента на атомах кобальта в образцах  $Co_7(Se_{1-\nu}Te_{\nu})_8$ (y = 0.2 и 0.5) нами был использован обобщенный закон Кюри-Вейса  $\chi(T) =$  $\chi_0 + C/(T - \theta_P)$ , где  $\chi_0$  — не зависящий от температуры член, обусловленный парамагнетизмом электронов проводимости и диамагнитным вкладом, С постоянная Кюри,  $\theta_{\rm P}$  — парамагнитная температура Кюри. Результаты подгонки экспериментальных кривых с использованием этого выражения для образцов  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  (y = 0.2 и 0.5) приведены на рисунке 5.11.



Рис. 5.11. Температурные зависимости восприимчивости  $\chi$  образцов Co<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub> (y = 0.2 и 0.5) в интервале температур 100 K – 250 K. На вставках представлена температурная зависимость обратной восприимчивости.

Величина  $\chi_o$  образцов Co<sub>7</sub>(Se<sub>0.8</sub>Te<sub>0.2</sub>)<sub>8</sub> и Co<sub>7</sub>(Se<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>)<sub>8</sub> свидетельствует о присутствии вклада парамагнетизма Паули, который почти одинаков в обоих соединениях, содержащих теллур, но заметно меньше, чем в незамещенном образце Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>, для которого  $\chi_o = 3.6 \times 10^{-6}$  emu/Oe·g. Это свидетельствует о снижении плотности электронных состояний на уровне Ферми при замещении селена теллуром, по-видимому, из-за увеличения межатомных расстояний. Что

касается эффективного магнитного момента, рассчитанного на формульную единицу, то, как следует из данных представленных на рисунке 5.11, значение µ<sub>эфф</sub> увеличивается с ростом концентрации теллура. Возможно, что появление Кюри-Вейсовского вклада и рост эффективного момента обусловлено тем, что образцов приводит замещение селена теллуром В этих К появлению локализованного магнитного момента на атомах кобальта из-за увеличения параметров решетки и изменения кристаллического поля при замещении селена теллуром.

#### Заключение к главе 5

1. На примере соединения  $Fe_7S_4Se_4$  показано, что замещение серы селеном в системе Fe<sub>7</sub>(S,Se)<sub>8</sub> приводит к разупорядочению вакансий и образованию слоистой структуры типа 1С. Разупорядочение вакансий приводит к компенсации намагниченностей магнитных подрешеток и, как следствие, к значительно меньшим значениям результирующей намагниченности соединения Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub> значительно по сравнению с намагниченностью исходных соединений Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> и Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>. Результаты, полученные нами для Fe<sub>7</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, находятся в хорошем согласии с опубликованными ранее. Получены новые данные о поведении теплового расширения, свидетельствующие об исчезновении структурного перехода типа порядок-беспорядок  $Fe_7S_4Se_4$ , который наблюдался В В незамещенных соединениях. Эти данные подтверждают результаты структурных исследований о том, что замещение серы селеном препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях и формированию сверхструктур в соединениях типа Fe<sub>7</sub>(S,Se)<sub>8</sub> со смешанной халькогенной подрешеткой.

2. Впервые синтезированы образцы  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  с замещением селена теллуром. Установлено, что рост концентрации теллура в образцах  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  выше y = 0.1 приводит к появлению дополнительных пиков на рентгенограммах,

что свидетельствует об образовании второй фазы с тетрагональной структурой типа  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se. При замещении селена теллуром в системе Fe<sub>7</sub>(Se<sub>1-y</sub>Te<sub>y</sub>)<sub>8</sub> выявлено резкое падение результирующей намагниченности, по-видимому, из-за разупорядочения вакансий в основной фазе типа NiAs, как и в случае замещения серы селеном в системе Fe<sub>7</sub>(S,Se)<sub>8</sub>, а также из-за появления новой фазы.

3. Обнаружено, что присутствие второй фазы в образцах  $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  с концентрацией теллура  $y \ge 0.2$  оказывает сильное влияние на поведение теплового расширения. В образце  $Fe_7(Se_{0.8}Te_{0.2})_8$  при нагревании наблюдалось уменьшение линейных размеров в области температур 660 К-770 К. Принимая во внимание фазовую диаграмму Fe-Se, такое поведение теплового расширения при нагревании можно объяснить превращением тетрагональной фазы типа  $\beta$ -Fe<sub>1+ $\delta$ </sub>Se, имеющей меньшую плотность, в более плотную фазу типа NiAs.

4. Показано, что замещение селена теллуром системе Со<sub>7</sub>(Se<sub>1-v</sub>Te<sub>v</sub>)<sub>8</sub> до концентрации y = 0.5 не приводит к появлению на рентгенограммах новых пиков. Все образцы  $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$  до y = 0.5 являются однофазными со слоистыми сверхструктурами типа NiAs и проявляют парамагнитное поведение. Обнаружено, что в отличие от парамагнетизма Паули в исходном соединении Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> замещение селена теллуром приводит появлению кюри-вейсовского К вклада В парамагнитную восприимчивость, что, возможно, обусловлено появлением локализованного магнитного момента на атомах кобальта из-за расширения кристаллической решетки, вызванного замещением.

160

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что замещение железа титаном в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  (X = S, Se) ограничено концентрацией y = 4 для сульфидов и y = 3 для селенидов в отличие от замещения железа кобальтом или ванадием, которое может осуществляться во всем интервале концентраций до y = 7. Все синтезированные образцы  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, V, Co) (X = S, Se) обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs с различными периодами в направлении перпендикулярном плоскости слоев в зависимости от концентрации и сорта замещающих атомов. При увеличении концентрации титана в соединениях  $Fe_{7-y}Ti_yX_8$  происходит уменьшение периода сверхструктуры в направлении перпендикулярном плоскости слоев.

2. Установлено, что замещенные соединения  $Fe_{7-y}M_yX_8$  (M = Ti, Co) (X = S, Se) так же, как и исходные соединения  $Fe_7X_8$ , при увеличении температуры испытывают фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» от сверхструктур с упорядоченными вакансиями в катионных слоях к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Замещение в анионной подрешетке препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях и формированию сверхструктур, что проявляется в отсутствии структурных переходов, связанных с разупорядочением вакансий.

3. Впервые показано, что в системах  $Fe_{7-y}M_yS_8$  и  $Fe_{7-y}M_ySe_8$  замещение железа атомами других 3d элементов в соседних катионных слоях может происходить неравновероятно. Степень разделения ионов железа и замещающих M ионов по соседним катионным слоям тем выше, чем дальше эти ионы отстоят друг от друга в ряду 3d переходных металлов, что, по-видимому, обусловлено снижением пространственной протяженности 3d орбиталей при увеличении атомного номера в ряду 3d элементов. Получены данные, свидетельствующие о более высокой степени разделения катионов разного сорта по соседним слоям при замещениях в сульфидах  $Fe_{7-y}M_yS_8$  по сравнению с селенидами  $Fe_{7-y}M_ySe_8$ , что может быть связано с различием в степени локализации 3d электронных состояний из-за разницы в межатомных расстояниях.

4. Показано, что как кобальт, так и титан при замещении атомов Fe соединениях Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа, так как обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом.

5. На примере селенида  $Fe_{4.2}Co_{2.8}Se_8$  показано, что приложение гидростатического давления может приводить к исчезновению дальнего магнитного порядка, аналогично тому, как это наблюдалось в пирротине  $Fe_7S_8$ .

6. Показано, что термообработки при различных температурах могут оказывать значительное влияние на структуру и магнитные свойства замещенных соединений  $Fe_{7-y}M_ySe_8$ . Обнаружено, что низкотемпературный (200 °C) отжиг образцов наряду с изменением степени упорядочения вакансий в основной фазе, вызывает образование тетрагональной парамагнитной фазы типа  $\beta$ -Fe<sub>1+δ</sub>Se. Установлено, что наблюдаемые изменения являются обратимыми и, что отжиг при температуре 900 °C и последующая закалка приводят к восстановлению, как исходной структуры, так и магнитных свойств.

7. Показано, что замещение селена теллуром в анионной подрешетке в соединении  $Fe_7Se_8$  препятствует упорядочению вакансий в катионных слоях так же, как и замещение серы селеном в соединении  $Fe_7S_8$ . Установлено, что предел замещения селена теллуром увеличивается при переходе от  $Fe_7Se_8$  к Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub>.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю, д.ф.м.наук, профессору, заведующему кафедрой физики конденсированного состояния Баранову Николаю Викторовичу за большое терпение и труд, вложенный в руководство данной работой.

Автор особо признателен коллегам к.ф.-м. наук Н.В. Селезневой и к.ф.-м. наук А.Ф. Губкину за помощь при аттестации образцов и анализе данных нейтронографических исследований; к.ф.-м. наук А.С. Волегову, Д.А. Шишкину и к.ф.-м. наук В.А. Казанцеву за оказанное содействие в проведении измерений магнитных свойств и коэффициента теплового расширения; к.ф.-м. наук А.И. Меренцову и к.ф.-м. наук А.А. Титову за помощь в получении образцов.

Автор благодарит весь коллектив кафедры физики конденсированного состояния за помощь в научной и учебной работе, а так же за особую атмосферу участия и доброжелательности, сыгравшую заметную роль при выборе направления научной деятельности.

Особую благодарность выражаю своим родителям, жене и сыну за неоценимую поддержку и терпение.

163

### Литература

- Johnston D. C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides / D. C.Johnston // Advances in Physics. – 2010. – V. 59. – P. 803 – 1061.
- Wen J. Interplay between magnetism and superconductivity in iron-chalcogenide superconductors: crystal growth and characterizations/ J. Wen, G. Xu, G. Gu, J.M. Tranquada, R.J. Birgeneau // Reports on Progress in Physics. – 2011. – V. 74. – P. 124503.
- Mousavi T. Structural parameters affecting superconductivity in iron chalcogenides: a review/ T. Mousavi, C.R.M. Grovenor, S.C. Speller // Materials Science and Technology. – 2014. – V. 30. – P. 1929 – 1943.
- 4. 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.
- Powell A.V. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>; 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.
- 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.
- 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.
- Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / P. Terzieff.
   // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1982. Vol. 43. P. 305 309.

- Ericsson T. Superstructure formation and magnetism of synthetic selenian pyrrhotites of Fe<sub>7</sub>(S<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub>)<sub>8</sub> y ≤ 1 composition / T. Ericsson, O. Amcoff , P. Nordblad // European Journal of Mineralogy. – 1997. – V. 9. – P. 1131 – 1146.
- Adachi K. 1.1.3.1 M{l-x}X chalcogenides with NiAs type structure and their mixed systems/ K. Adachi, S. Ogawa // Wijn, H.P.J. (ed.). SpringerMaterials The Landolt-Börnstein Database (<u>http://www.springermaterials.com</u>). DOI: 10.1007/10372530\_28
- Inoue M. The electronic and magnetic properties of the 3d transition metal intercalated of TiS<sub>2</sub> / M. Inoue, H.P. Hughs, A.D. Yoffe // Advances in Physics. – 1989. – V. 38. – P. 565 – 604.
- Garcia-Garcia F.J. The crystal structures of Co<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> and Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / F.J. Garcia-Garcia, A. Larsson, L. Noren, R. L. Withers // Solid State Sciences. 2004. V. 6. P. 725 733.
- Kawaminami M. Neutron diffraction study of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> II / M. Kawaminami, A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan/ 1970. V. 29. P. 649 655.
- Kawaminami M. Neutron diffraction study of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / M. Kawaminami, A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan. 1967. V. 22. P. 924.
- T. Hashimoto T. Magnetic properties of Cr<sub>7</sub>Te<sub>8</sub> / T. Hashimoto, M. Yamaguchi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1969. – V. 27. – P. 1121.
- Miller V.L. Synthesis and properties of the Co<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> and Ni<sub>7</sub>Se<sub>8-x</sub>S<sub>x</sub> solid solutions / V.L. Miller, W.L. Lee, G. Lawes, N.P. Ong, R.J. Cava // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1508 1512.

- 17. Brunie S. Etude cristallographique de sulfures et séléniures de vanadium / S. Brunie, M. Chevreton, J.M. Kauffmann. // Materials Research Bulletin. 1972. V. 7. P. 253 260.
- Horiuchi S. Superstructures in an Imperfectly Quenched Vanadium Monosulphide, VS<sub>1.155</sub>, as Observed by High-Resolution Electron Microscopy / S.Horiuchi, I. Kawada, M. Nakano-Onoda, K. Kato, Y. Matsui, F. Nagata and M. Nakahira// Acta Crystallographica A. – 1976. – V. A32. – P. 558.
- 19. Popma T.J.A. Structure and magnetic phase transitions of chromium sulfides  $Cr_{1-x}$ S with  $0 \le x \le 0.12$  / T.J.A. Popma, C.F. Van Bruggen // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. -1969. - V. 31. - P. 73 - 80.
- Jellinek F. The structure of the chromium sulphides / F. Jellinek. // Acta Crystallographica. – 1957. – V. 10. – P. 620.
- 21. Wehmeier F.H. Preparation, structure and properties of some chromium selenides / F.H. Wehmeier, E.T. Keve, S.C. Abrahams // Inorganic Chemistry. 1970. V. 9. P. 2125.
- 22. Chevreton M. Etude de séléniures de chrome / M. Chevreton, E.F. Bertaut // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. – 1961. – V. 253. – P. 145 – 147.
- Chevreton M. Structure et conductibilité électrique des composés a lacunes ordonnées du systeme chrome-selenium / M. Chevreton, M. Murat, C. Eyraud, E.F. Bertaut. // Journal de Physique. – 1963. – V. 24. – P. 443 – 446.
- 24. Bertaut E.F. Contribution à l'étude des structures lacunaires: la pyrrhotine. / E.F. Bertaut. // Acta Crystallographica. 1953. V. 6. P. 557 561.
- Morimoto N. Stability relations and structures of pyrrhotites (Fe<sub>1-x</sub>S) / N. Morimoto, M. Tokonami , K. Koto , A. Gyobu , K. Nishiguchi // Acta Crystallographica A. –1972. V. 28. P. 54.

- 26. Tokonami M. Crystal structure of a monoclinic pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>) / M. Tokonami,
  K. Nishiguchi, N. Morimoto // American Mineralogist. 1972. V. 57. P. 1066
   1080.
- Carpenter P.H. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite / P.H. Carpenter, G.A. Desborough // American Mineralogist. – 1964. – V. 49. – P. 1350 – 1365.
- 28. Menyeh A. The coercive force of fine particles of monoclinic pyrrhotite  $Fe_7S_8$  studied in elevated temperature / A. Menyeh, W. O'Reilly // Physics of the Earth and Planetary Interiors. 1995. V.89. P. 51 62.
- 29. Mukherjee B. Crystallography of Pyrrhotite / B. Mukherjee // Acta Crystallographica. 1969. V. 25. P. 673 676.
- 30. Dorogina G. A. Thermal and Thermomagnetic Properties of Pyrrhotites / G. A. Dorogina, R. I. Gulyaeva, E. N. Selivanov, and V. F. Balakirev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. P. 301 306.
- Новиков Г. В. Пирротины: кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения / Г. В. Новиков, В. К. Егоров, Ю. А. Соколов // 1988. – Москва : Наука. – 185 с.
- Nakano A. Refining of 3c pyrrhotite Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / A. Nakano, M.Tokonami, N. Morimoto // Acta Crystallographica B. 1978. V. B.35. P. 722 724.
- Takayama T. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe<sub>1-x</sub>S / T. Takayama, H. Takagi.// Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – P. 012512.
- 34. Selivanov E.N. Thermal Expansion and Phase Transformations of Natural Pyrrhotite / E.N. Selivanov, R.I. Gulyaeva, A.D. Vershinin // Inorganic Materials. - 2008. - V. 44. - P. 438 - 442.

- 35. Okazaki A.The variation of superstructure in iron selenide Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / A. Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan. – 1959. – Vol. 14. – P. 112 – 113.
- 36. 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.
- Okazaki A. The superstructure of iron selenide Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / A.Okazaki // Journal of the Physical Society of Japan. – 1961. – V. 16. – P. 1162 – 1170.
- 38. Ikeda H. Electron band structure and magnetic and optical properties of Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> and Co<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / H. Ikeda, M. Shirai, N. Suzuki, K. Motizuki // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –1995. – Vol. 140-144. – P. 159 – 160.
- O'Reilly W. Magnetic properties of synthesized analogues of pyrrhotite ore in the grain size range 1-24μm / W. O'Reilly, V. Hoffmann, A.C. Chouker, H.C. Soffel, A. Menyeh // Geophysical Journal International. – 2000. – V. 142. – P. 669 – 683.
- 40. Li F. Ordering, incommensuration and phase transition in pyrrhotite, part 2: A high temperature x-ray powder diffraction and thermomagnetic study / F. Li, H.F. Franzen // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – V. 126. – P. 108 – 120.
- 41. Néel L. Some new results on Antiferromagnetism and Ferromagnetism. / L. Néel.
  // Reviews of Modern Physics. 1953. V. 25. P. 58 63.
- 42. Li F. Ordering, incommensuration and phase transition in pyrrhotite, part 1, A TEM study of Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / F. Li, H.F. Franzen, M.J. Kramer // J. Solid State Chemistry. 1996. V. 124. P. 264 271.
- Wang H. Effect of cation vacancy and crystal superstructure on thermodynamics or iron monosulfides / H. Wang, A. Pring, F. Wu, G. Chen, J. Jiang, P. Xia, J. Zhang, Y. Ngothai, B. O'Neill // Journal of Sulfur Chemistry. 2006. V. 27(3) P.271 282

- 44. Rao C.N.R. Transition metal sulfides / C.N.R. Rao, K.P.R. Pisharody // Progress in Solid State Chemistry. 1976. V. 10 P. 207 270.
- 45. 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.
- 46. Hulliger F. Crystal chemistry of the chalcogenides and pnictides of the transition metals / F. Hulliger // Structure and Bonding. – 1968. – V.4. – P. 82.
- 47. Kaneko T. A micromagnetic behavior of Cr<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / T. Kaneko, J. Sugawara, K. Kamigaki, S. Abe, H Yoshida // Journal of Applied Physics. 1982. V. 53. P. 2223.
- 48. Ozawa K. Effect of pressure on the curie point of Cr<sub>7</sub>Te<sub>8</sub> with the NiAs- type structure / K. Ozawa, T Yoshimi, S Yanagisawa // Physica status solidi (b). 1971. V. 44. P. 681.
- 49. Menyeh A. The magnetization process in monoclinic pyrrhotite Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> particles containing few domains / A. Menyeh, W. O'Reilly // Geophysical Journal International. 1991. V. 104. P. 387 399.
- So. Rochette P. Magnetic transition at 30-34 Kelvin in Pyrrhotite, insight into a widespread occurrence of this mineral in rocks / P. Rochette, G. Fillion, J.L. Mattei, M.J. Dekkers. // Earth and Planetary Science Letters. 1990. V.98. P. 319 328.
- 51. Bin M. Magnetic anisotropy in pyrrhotite / M. Bin, R. Pauthenet. // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34. – P. 1161 – 1162.

- 52. Benoit R. Etude paramagnetique des composés binaires. / R. Benoit // Journal de Chimie Physique. –1955. –V. 52. – P. 119.
- Schwarz E.J. Magnetic Phases in Natural Pyrrhotite Fe<sub>0.89</sub>S and Fe<sub>0.91</sub>S / E.J. Schwarz // Journal of Geomagnetism and Geoelectricity. 1968. V. 20. P. 67 72.
- 54. Serre J. Propriétés physiques de Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> / J. Serre, P. Gibert, J. Bonnerot // le journal de physique. 1969. V. 30. P. 93 96.
- 55. 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.
- 56. Гуденаф Д., Магнетизм и химическая связь, пер. с англ, Издательство металлургия / Д. Гуденаф // 1968
- 57. Onufrienok V.V. Magnetization of a Pyrrhotite of Composition Fe<sub>0.847</sub>S in Area of a Curie Point / V.V. Onufrienok, A.M. Sazonov // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2010. V.3. N. 3. P. 253 –264.
- 58. Besnus M.J. Sublattice Rotations in Ferrimagnets: The Case of Pyrrhotite / M.J. Besnus, G. Munschy, A.J.P. Meyer // Journal of Applied Physics. 1968. V. 39. P. 903 904.
- 59. Adachi K. Origine de l'énergie d'anisotropie magnétocrystalline de la pyrrhotine/
  K. Adachi // Journal de physique. 1963. V.24. P.725 731.
- Fillion G. The low temperature transition in monoclinic pyrrhotite / G. Fillion, P. Rochett // Le Journal de Physique Colloques. 1988. V. 49. P. 907 908.

- Fillon G. Neutron study of 4C pyrrhotite / G. Fillion , J.L. Mattei, P. Rochette, P Wolfer// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – V. 104-107. – P. 1985 – 1986.
- 62. Gronvold F. Heat Capacities and Thermal Properties of the Pyrrhotites FeS and Fe<sub>0.877</sub> S from 5 to 350 K / F. Gronvold, E.F. Westrum, C.Chou // Journal of Chemical Physics. – 1959. – V. 30. – P. 528 – 531.
- 63. Wolfers P. The Pyrrhotite 32K magnetic transition / P. Wolfers , G. Fillion , B. Ouladdiaf , R. Ballou , P. Rochette // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 174 179
- 64. Dekkers M. J. Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low-temperature transition at 34 K / M. J. Dekkers, J. L. Mattéi, G. Fillion and P. Rochette // Geophysical Research Letters. 1989. V. 16. P. 855 858.
- 65. 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.
- 66. 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.
- 67. 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.
- 68. Sato M. NMR study of  $\text{Co}^{59}$  in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{S}_8$  / M. Sato, T. Kamimura, T. Shinohora, T. Sato // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992. V. 104-107. P. 1961 1962.
- 69. 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 – 77.

- 70. Goodenough J.B Cation-Cation Three-Membered Ring Formation / J. Goodenough
   // Journal of Applied Physics. Supplement. 1962. V. 33. P. 1197 1199.
- 71. Sakkopoulos S. Antiferromagnetism and metal-semiconductor transition in iron sulfides FeSx, (1 ≤ x < 1.25) / S. Sakkopoulos // Journal of Applied Physics. 1986. V. 59. P. 3540 3542.</li>
- 72. Bertaut E.F. L'énergie électrostatique de reseaux lacunaires. Application a la pyrrhotine Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / E.F.Bertaut // Journal de Physique. 1952. V. 13. P. 372 373.
- 73. Gosselin J.R. Mossbauer investigation of synthetic single crystal monoclinic Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>
  / J.R. Gosselin, M.G. Townsend, R.J. Tremblay, A.H. Webster // Materials Research Bulletin. – 1975. – V. 10. – P. 41 – 50.
- 74. Vaughan D.J. Mossbauer study of pyrrhotite / D.J. Vaughan, M.S. Ridout // Solid State Communications. – 1970. – Vol. 8. – P.2165.
- 75. Levinson L.M. Mossbauer study of magnetic structure of Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / L.M. Levinson,
  D. Treves // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1968. V. 29. P. 2227.
- 76. Jeandey C. Mossbauer investigation of the pyrrhotite at low-temperature / C. Jeandey , J.L. Oddou, J.L. Mattei, G. Fillion // Solid State Communications. 1991. V. 78. P. 195 198.
- 77. Letard I. XMCD at Fe L2,3 edges, Fe and S K edges on Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> / I. Letard, P. Sainctavit, C. Deudon // Physics and Chemistry of Minerals. 2007. V. 34. P. 113 120.

- 78. Antonov V. N. X-ray magnetic circular dichroism in iron chalcogenides Fe<sub>1-x</sub>S: First-principles calculations / V. N. Antonov, L. V. Bekenov, P. Shpak, L. P. Germash, A. N. Yaresko and O. Jepsen1 // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106. P. 123907.
- 79. Theodossious A. Measurements of Hall effect and resistivity in pyrrhotite / A. Theodossious // Physical Review. 1965. V. 137. P. A1321.
- Krontiras Chr. Resistivity anisotropy of pyrrhotites / Chr. Krontiras, K. Pomoni, A. Theodossiou // Journal of applied Physics 1984. V. 55. P. 3894 3895.
- 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.
- 82. Kamimura T. Pressure induced phase transition in Fe-Se and Fe-S systems with NiAs type structure / T. Kamimura, M. Sato, H Takahashi, N. Mori, H. Yoshida, T. Koneko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1992. – V. 104-107. – P. 255 – 256.
- 83. Kobayashi H. The effect of pressure on the electronic states of FeS and Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> studied by Mossbauer spectroscopy / H. Kobayashi, T Kamimura, M. Sakai, H.Onodera, N.Kurodo, Y. yamaguchi // Journal of Physics: Condensed Matter. 1997. V. 9. P. 515 527.
- 84. Takele S. Magnetic–electronic properties of FeS and Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> studied by Fe<sup>57</sup> Mossbauer and electric measurements at high pressure and variable temperatures / S. Takele , G.R. Hearne // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. V. 13. P. 10077 10088.
- 85. Mulay L.N. Exchange interaction in Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> from magnetization pressure studies / L.N. Mulay // Journal of Applied Physics. 1990. V. 67. P. 6013 6015.

- 86. Abd-El Aal M.M. Magnetic properties of  $(Fe_{1-x}M_x)_7Se_8/$  M.M. Abd-El Aal. // Journal of Materials Science. 1988. V. 23.– P. 3490 3494.
- 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.
- 88. Ericsson T. Vacancy ordering in Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> solid solutions studied by Mossbauer, x-ray and magnetization techniques / T.Ericsson, O. Amcoff , P. Nordblad // Hyperfine Interactions. – 1994. – V. 90. – P. 515 – 520.
- Rodriquez-Carvayal J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriquez-Carvayal // Physica B. – 1993. – V. 192 – P. 55.
- 90. Baranov N.V. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>8</sub> / N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin.// Physica B: Condensed Matter. – 2014. –Vol. 449. – P.229 – 235.
- 91. Селезнева Н.В. Структура и магнитные свойства синтетического пирротина с замещением по подрешетке. / Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.С. Волегов, Н.В. Баранов // V Всероссийская молодежная научная конференция МИНЕРАЛЫ: строение, свойства, методы исследования. Екатеринбург. 2013. С. 160.
- 92. Ибрахим П.Н.Г. Структурные и магнитные фазовые превращения в соединениях Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>8</sub> / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, В.А. Казанцев, А.С. Волегов, Д.А. Шишкин, Н.В. Баранов // IVX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). Екатеринбург. 2013 С. 50.

- 93. Ibrahim P. N.G. Pseudobinary Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> compound with a NiAs-type structure: effect of Ti for Fe substitution / P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, N.V. Baranov. // Solid State Sciences. – 2013. – V. 24. – P.26 – 29.
- 94. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials/ J.M.D Coey// Cambridge university press, Cambridge. 2010. Chapter 6. P. 201.
- 95. Roy S.B. Sharp magnetization step across the ferromagnetic to antiferromagnetic transition in doped-CeFe2 alloys / S. B. Roy, M. K. Chattopadhyay, P. Chaddah and A. K. Nigam // Physical Review B. 2005. V. 7. P. 174413.
- 96. Nair S. Phase Separation, Memory Effects, and Magnetization Steps in Single Crystalline La1.1Sr1.9Mn2O7 / S. Nair, A.K. Nigam, A.V. Narlikar, D. Prabhakaran and A .Boothroyd // Physical Review B. – 2006. – V. 74. – P. 132407.
- 97. Baranov N.V. Magnetic properties of liquid quenched R<sub>3</sub>Co alloys/ N.V. Baranov,
  V.I. Pushkarski, A.E. Sviderski and H. Sassik // Journal of Magnetism and
  Magnetic Materials. 1996. V. 157,158. P. 635 636.
- 98. Baranov N.V. Effect of titanium for iron substitution on the magnetic state of Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>8</sub> and Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>Se<sub>8</sub> systems / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov. // Moscow international symposium on magnetism (MISM). Moscow. 2014. P. 289.
- 99. 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
- 100. Baranov N.V. Crystal Structure and magnetic order in layered compounds Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>8</sub> / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov // V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism (EASTMAG-2013) Russky Island, Vladivostok, Russia. – 2013. – P. 161.

- 101. Wu W. Formation of Pancakelike Ising Domains and Giant Magnetic Coercivityin Ferrimagnetic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / W. Wu, V. Kiryukhin, H-J. Noh, K-T. Ko, J-H. Park, W. Ratcliff, P.A. Sharma, N.Harrison, Y.J. Choi, Y. Horibe, S. Lee, S. Park, H.T. Yi, C.L. Zhang, S-W. Cheong, // Physical Review Letters. 2008. V. 10. P. 137203.
- 102. Choi Y.J. Giant magnetic coercivity and ionic superlattice nano-domains in Fe<sub>0.25</sub>TaS<sub>2</sub> / Y.J. Choi, S.B. Kim, T. Asada, S. Park, W. Wu, Y. Horibe, S-W. Cheong // Europhysics Letters. – 2009. – V.86. – P.37012.
- 103. Ko K-T. Electronic Origin of Giant Magnetic Anisotropy in Multiferroic LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
  / K-T. Ko, H-J. Noh, J-Y. Kim, B-G. Park, J-H. Park, A. Tanaka, S.B. Kim, C.L. Zhang, S-W. Cheong // Physical Review Letters. 2009. V. 103. P. 207202
- 104. Ko K-T. RKKY Ferromagnetism with Ising-Like Spin States in Intercalated Fe<sub>0.25</sub>TaS<sub>2</sub> / K-T. Ko, K. Kim, S.B. Kim, H-D. Kim, J-Y. Kim, B.I. Min, J-H. Park, F-H. Chang, H-J.Lin, A. Tanaka, S-W. Cheong // Physical Review Letters. – 2011. V. 107. – P. 247201.
- 105. Uemura M. A double peak of the coercive force near the compensation temperature in the rare earth iron garnets / M. Uemura, T. Yamagishi, S. Ebisu, S. Chikazawa, S. Nagata // Philosophical Magazine. – 2008. – V. 88. – P. 209 – 228.
- 106. Baranov N.V. Magnetic structure and properties of the intercalated compound Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> / N.V. Baranov, N.V. Selezneva, V.G. Pleshchev, N.V. Mushnikov and V.I. Maksimov // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 168 – 169. – P. 157 – 160.
- 107. Баранов Н.В. Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>/ H.B. Баранов, В.Г. Плещев, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, А.С. Волегов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. С. 654 659.

- 108. Селезнева Н.В. Магнитное состояние и свойства интеркалированного соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> / Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – С. 269.
- 109. Baranov N.V. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> 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. 2015. [в печати]
- 110. Ibrahim P.N.G. Effect of iron substitution by cobalt on the crystal structure and phase transition of Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se) compounds / P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov // Вторая Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ. УрФУ. Екатеринбург. – 2015. – C. 43.
- 111. Ибрахим П.Н.Г. Синтез и структура новых халькогенидов переходных металлов типа M<sub>7</sub>X<sub>8</sub> / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13). Екатеринбург. – 2012 – С.162.
- 112. Ибрахим П.Н.Г. Халькогениды железа Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se): влияние замещения железа титаном и кобальтом на структуру и магнитные свойства / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, А.С. Волегов, Н.В. Баранов // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). Екатеринбург. 2014. С. 48.
- 113. Baranov N.V. Chalcogenide compounds of the Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> type: substitution effects on the crystal structure and properties / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov // 19<sup>th</sup> international conference of transition elements (SCTE-2014), Genova, Italy. 2014. P. 188.
- 114. Baranov N.V. Site-preferential substitution and magnetic ordering in  $Fe_{7-y}M_yX_8$ (M = Ti, Co) (X = S, Se) / N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S.

Volegov // 20<sup>th</sup> International Conference on Magnetism (ICM-20), Barcelona, Spain. – 2015.

- 115. Colgan D.C. A time-of-flight powder neutron diffraction study of ternary chromium sulfides, Ni<sub>x</sub>Cr<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub> (0<x<1) / D.C. Colgan, A.V. Powell // Journal of Materials Chemistry. – 1997. – V. 7. – P. 2433 – 2439.
- 116. Powell A.V. Cation partitioning in ternary vanadium sulfides AV<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (A=Ti, Cr, Fe, Ni) / A. V. Powell, D.C. Colgan, P. Vaqueiro // Journal of Materials Chemistry. 1999. V. 9. P. 485 492.
- 117. Newsam J.M. Measurements of the cation partitionings in  $Fe_xV_{3-x}S_4$  (x = 1.0 and 2.0) by powder neutron diffraction / J.M. Newsam, Y. Endoh, I. Kawada // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1987. V. 48. P. 607.
- 118. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 751 767.
- 119. Ibrahim P.N.G. Substitution and pressure effects on the magnetic properties of (Fe1-xCox)7Se8 compounds / P.N.G. Ibrahim, W. Schottenhamel, A.U.B. Wolter, B. Büchner, N.V. Selezneva, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Moscow international symposium on magnetism (MISM). Moscow. 2014. P. 589.
- 120. 120. Селезнева Н.В., Влияние замещения и термообработки на структуру и свойства синтетического пирротина / Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.Ф. Губкин, А.С. Волегов, В.А. Казанцев, Н.В. Баранов // VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. 2014. С. 81.
- 121. Hsu F. C. Superconductivity in the PbO-type structure alpha- FeSe / F C Hsu, J Y Luo, K W Yeh , T K Chen, T W Huang, P M Wu, Y C Lee, Y L Huang, Y Y

Chu, D C Yan, M K Wu // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2008. – V. 38. – P.14262.

- 122. He. S. Phase Diagram and High Temperature Superconductivity at 65 K in Tuning Carrier Concentration of Single-Layer FeSe Films / S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y. Ou, Q. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, Ch. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, Ch. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q.Xue, and X. J. Zhou// Nature Materials. – 2013. – V. 12. – P.P. 605 – 610
- 123. Mizuguchi Y. Superconductivity in S-substituted FeTe. / Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano// Applied Physics Letters. 2009. V. 94. P. 012503.
- 124. Perez I. Electronic structure of Co-substituted FeSe superconductor probed by soft x-ray spectroscopy and density functional theory/ I. Perez, J. A. McLeod, R. J. Green, R. Escamilla, V. Ortiz, A. Moewes // Physical Review B. – 2014 – V. 90. – P. 014510.
- 125. Lumsden M.D. Magnetism in Fe-based superconductors / M.D. Lumsden, A.D. Christianson // Journal of Physics : Condensed Matter. 2010. V.22. P. 203203.
- 126. Pomjakushina E. Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe1-x / E. Pomjakushina, K. Conder, V. Pomjakushin, M. Bendele, R. Khasanov // Physical Review B. – 2009. – V.80. – P.024517.
- 127. Herbert W. F. Diffusion-limited kinetics of the antiferromagnetic to ferrimagnetic λ-transition inFe1-x S / F.W. Herbert, A. Krishnamoorthy, B. Yildiz, K. J. Van Vliet // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – P. 092402.

- 128. Herbert F. W. Magnetic diffusion anomaly at the Néel temperature of pyrrhotite, Fe1-xS / F. W. Herbert, A. Krishnamoorthy, L. V. Rands, K. J. Van Vliet and B. Yildiz // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17.– C. 11036-11041.
- 129. Condit R. H. Self-Diffusion of Iron and Sulfur in Ferrous Sulfide / R. H. Condit,
  R. R. Hobbins, C. E. Birchenall // Oxidation of Metals. 1974. V. 8. P. 409 455.
- 130. Roth W. L. The magnetic structure of Co3O4 / W. L. Roth // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. V. 25.– C. 1-10.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

#### Статьи в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ:

- Baranov N.V. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> 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. – 2015. [в печати]
- Baranov N.V. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds Fe<sub>7-x</sub>Ti<sub>x</sub>S<sub>8</sub> / N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, A.S. Volegov, D.A. Shishkin.// Physica B: Condensed Matter. – 2014. –Vol.449. – P.229–235.
- Ibrahim P. N.G. Pseudobinary Fe<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>S<sub>8</sub> compound with a NiAs-type structure: effect of Ti for Fe substitution / P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, N.V. Baranov. // Solid State Sciences – 2013. – Vol. 24. – P.26 – 29.
## Публикации в сборниках тезисов семинаров и конференций :

- Baranov N.V. Site-preferential substitution and magnetic ordering in Fe<sub>7-y</sub>M<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (M = Ti,Co) (X = S, Se) / N.V. Baranov, P. N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov // 20<sup>th</sup> International Conference on Magnetism (ICM-20). Barcelona, Spain. 2015.
- Ibrahim P.N.G. Effect of iron substitution by cobalt on the crystal structure and phase transition of Fe<sub>7-y</sub>Co<sub>y</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se) compounds / P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov // Вторая Международная молодежная научная конференция. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ, УрФУ. Екатеринбург. – 2015. – C. 43.
- Ибрахим П.Н.Г. Халькогениды железа Fe<sub>7</sub>X<sub>8</sub> (X = S, Se): влияние замещения железа титаном и кобальтом на структуру и магнитные свойства / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, А.С. Волегов, Н.В. Баранов // XV Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-15). Екатеринбург. – 2014. – С. 48.
- Селезнева Н.В., Влияние замещения и термообработки на структуру и свойства синтетического пирротина / Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.Ф. Губкин, А.С. Волегов, В.А. Казанцев, Н.В. Баранов // VI Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН 2014. С. 81.
- Baranov N.V. Effect of titanium for iron substitution on the magnetic state of Fe7-xTixS8 and Fe7-xTixSe8 systems / N.V. Baranov, ,P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov. // Moscow international symposium on magnetism (MISM). Moscow. – 2014. – P. 289.

- Ibrahim P.N.G. Substitution and pressure effects on the magnetic properties of (Fe1-xCox)7Se8 compounds / P.N.G. Ibrahim, W. Schottenhamel, A.U.B. Wolter, B. Büchner, N.V. Selezneva, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Moscow international symposium on magnetism (MISM). Moscow. – 2014. – P. 589.
- Baranov N.V. Chalcogenide compounds of the Fe7X8 type: substitution effects on the crystal structure and properties / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva , A.S. Volegov // 19th international conference of transition elements (SCTE-2014). Genova, Italy. – 2014. – P. 188.
- Baranov N.V. Crystal Structure and magnetic order in layered compounds Fe7xTixS8 / N.V. Baranov, P.N.G. Ibrahim, N.V. Selezneva, A.S. Volegov // V Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism": Nanomagnetism (EASTMAG-2013) Russky Island, Vladivostok, Russia. – 2013. – P. 161.
- Селезнева Н.В. Структура и магнитные свойства синтетического пирротина с замещением по подрешетке железа / Н.В. Селезнева, П.Н.Г. Ибрахим, А.С. Волегов, Н.В. Баранов // V Всероссийская молодежная научная конференция МИНЕРАЛЫ: строение, свойства, методы исследования. Екатеринбург. – 2013. – С. 160.
- 10. Ибрахим П.Н.Г. Структурные и магнитные фазовые превращения в соединениях Fe7-хTixS8 / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, В.А. Казанцев, А.С. Волегов, Д.А. Шишкин, Н.В. Баранов // IVX Всероссийская школасеминар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14). Екатеринбург. – 2013 – С. 50.
- 11. Ибрахим П.Н.Г. Синтез и структура новых халькогенидов переходных металлов типа М7Х8 / П.Н.Г. Ибрахим, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13). Екатеринбург. – 2012 – С.162.