

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Балуян Тигран Григорьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МАГНИТНОГО
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СВЕРХСТРУКТУРАХ СЕЛЕНИДА
ЖЕЛЕЗА Fe₇Se₈**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва-2019

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель: **Новакова Алла Андреевна**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Глезер Александр Маркович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор института металловедения имени Г.В. Курдюмова, Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Грановский Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Кафедра магнетизма, профессор

Черепанов Валерий Михайлович доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

Защита диссертации состоится «19» декабря 2019 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, с.2, МГУ, физический факультет.

Е-mail: laptin@polly.phys.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/241699405/>

Автореферат разослан «18» ноября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

Лаптинская Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Контролируемые изменения магнитного упорядочения в веществах широко используются в спинтронике для изменения направления и особенностей протекания спиновых токов. Проведенное в настоящей работе сравнительное исследование выявило температурные интервалы протекания спиновой переориентации в соединениях 3c- и 4c- Fe_7Se_8 и позволило предложить детальную модель механизма ее протекания с изменением температуры. Наблюдаемое в исследуемых соединениях резкое изменение магнитного момента с температурой позволяет использовать эти селениды в качестве рабочего тела для детекторов, затворов и селективных пропускающих устройств в этих температурных интервалах, а индивидуальные особенности протекания магнитного фазового перехода для каждой из магнитных подрешеток селенида железа открывают перспективы для создания нелинейных спинтронных элементов и поляризационных фильтров.

Цель работы

Основной целью этой работы было изучить влияние от введения дополнительной атомной плоскости с уникальной конфигурацией вакансий в сверхструктуру 4c- Fe_7Se_8 (по сравнению с 3c- Fe_7Se_8) на магнитные и термодинамические свойства селенида железа Fe_7Se_8 .

Научная новизна работы

Для этой работы в лаборатории профессора Томаса Палстры (Университет Гренингена, Голландия) были получены однофазные образцы 3c- Fe_7Se_8 и 4c- Fe_7Se_8 (рентгеновски однофазный образец 4c- Fe_7Se_8 был синтезирован впервые). В результате исследования этих образцов:

- 1) Рассчитаны температуры Дебая исследуемых образцов ($245 \pm 3 \text{ K}$ для 3c- Fe_7Se_8 и $225 \pm 4 \text{ K}$ для 4c- Fe_7Se_8). Температура Дебая образца 4c- Fe_7Se_8 рассчитана впервые.
- 2) Разработана и применена методика анализа температурных зависимостей эффективных магнитных полей мессбауэровских

спектров, при помощи которой определена динамика спиновой переориентации для каждой магнитной подрешетки исследуемых образцов селенида железа $\text{Fe}_{75}\text{Se}_8$.

Научная и практическая значимость

В настоящей работе было проведено исследование образцов однофазных 3с- и 4с- Fe_7Se_8 . В ходе работы была разработана методика анализа температурных зависимостей эффективных магнитных полей компонент мессбауэровских спектров, при помощи которой была восстановлена детальная картина протекающих в образцах исследуемых соединений спиновой переориентации. Полученная информация позволяет определить границы и механизм использования исследуемых соединений в качестве спиновых фильтров для цепей спинового тока. Разработанная методика может быть использована для детального исследования процессов изменения магнитной структуры в любых железосодержащих соединениях с магнитным упорядочением, таких, как, например, ферриты, ортоферриты и соединения железа с редкоземельными металлами.

Достоверность и обоснованность результатов

Результаты, представленные в работе, получены в коллаборации с группами ученых из разных стран на сертифицированном Росстандартом оборудовании (рентгеновском дифрактометре Empyrean PanAlytical, вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407 и мессбауэровском спектрометре MS1104Em) с применением сертифицированного программного обеспечения. Достоверность представленных результатов обусловлена также непротиворечивостью и согласованностью результатов, полученных методами рентгендифракционного анализа, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии, а их обоснованность – успешным применением разработанной и использованной методики расчета динамических параметров мессбауэровских спектров не только в рамках данной работы, но и для соединений органической природы.

Основные положения, выносимые на защиту

В качестве основных положений, выносимых на защиту, выделяются следующие:

- 1) Магнитные характеристики селенида железа Fe_7Se_8 существенно зависят от расположения в его структуре упорядоченных вакансий. Эти различия проявляются в величине магнитного момента разных сверхструктур этого селенида и разных температурных интервалах протекания в этих сверхструктурах низкотемпературного магнитного фазового перехода.
- 2) Различия в структуре $3c$ - и $4c$ - Fe_7Se_8 приводят к различию их термодинамических свойств: температура Дебая $3c$ - Fe_7Se_8 составляет $245 \pm 3 \text{ K}$, а температура Дебая $4c$ - Fe_7Se_8 - $225 \pm 4 \text{ K}$.
- 3) Магнитные фазовые превращения, протекающие в исследуемых соединениях, представляют собой переориентацию магнитных моментов, индивидуальную для каждой из магнитных подрешеток в структурах $3c$ - и $4c$ - Fe_7Se_8 .
- 4) С использованием авторской методики показано, что в ходе спиновой переориентации магнитные моменты A -подрешетки и B - и C -подрешеток исследуемых образцов поворачиваются в разные стороны.
- 5) Показано, что в $3c$ - Fe_7Se_8 и $4c$ - Fe_7Se_8 магнитные моменты A -подрешеток поворачиваются на меньший угол, чем магнитные моменты B - и C -подрешеток за счет изменения направления поворота. Такое различие в величинах углов поворотов магнитных моментов подрешеток приводит к общему уменьшению магнитного момента обеих сверхструктурных модификаций селенида железа.

Личный вклад автора

Автором совместно с научным руководителем были сформулированы цели и задачи научного исследования. Изложенные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. В ходе работы автор лично проводил эксперименты методами рентгendifракционного анализа и

мессбауэровской спектроскопии. Измерения магнитного момента исследуемых образцов проводились в лаборатории проф. Перова Н.С. под его руководством. Автор также занимался подготовкой образцов исследуемых соединений для электронной микроскопии, проводимой в лаборатории кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества Карауловым В.Ю. Также совместно с научным руководителем автор готовил материалы для публикаций статей по теме работы и доклады о результатах работы для выступления на международных научных конференциях.

Апробация работы

Результаты представленной работы опубликованы в восьми печатных работах, в том числе:

3 статьи в рецензируемых журналах:

1) *T.G. Baluyan, L.V. Khenkin, A.A. Novakova* Lattice dynamics of iron complexes embeddings in PMAA hydrogel Mossbauer study // *Hyperfine Interactions*, 2014, Vol.226, №.1-3, pp.643-647. (Scopus, Web of Science, IF 0.3)

2) *G. Li, B. Zhang., T. Baluyan, P. Wu, A. Novakova, P. Rudolf, G. Blake, R. de Groot., Th. Palstra* Metal-insulator transition induced by spin reorientation in Fe_7Se_8 grain boundaries // *Inorganic Chemistry*, 2016, T.55, Вып.24, сс.12912-12922. (Scopus, Web of Science, IF 4.513)

3) *T. Baluyan, A. Novakova, M. Khairullin* Magnetic investigation of low temperature phase transition in iron selenides // *EPJ Web of Conferences*, 2018, Vol.185, pp.04019(1-3). (Scopus, Web of Science, IF 0.943)

5 тезисов докладов на международных конференциях:

4) *T.G. Baluyan, L.V. Khenkin, A.A. Novakova* Lattice dynamics of iron complexes embedding in PMAA hydrogel Mossbauer study // *Book of Abstracts ICAME-2013*, Opatija, Croatia, 2013.

5) *Т.Г. Балуян, А.А. Новакова* Исследование магнитных фазовых превращений в частицах селенида железа, полученных гидротермальным способом// Сборник материалов X Международной научной конференции «Сорокинские чтения», Москва, 2016, с.51.

6) *T. Baluyan, A. Novakova, N. Perov* Magnetic investigation of low temperature magnetic phase transition in iron selenides // Book of Abstracts MISM, 2017, Moscow, Russia, 2017, p.819.

7) *T. Baluyan, A. Novakova, N. Perov* Comparative investigation of low temperature magnetic phase transition in 3c- and 4c-Fe₇Se₈ // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, St.Petersburg, 2017, p. 92.

8) *T. Baluyan, A. Novakova* Detailed Mossbauer investigation of the magnetic spin reorientation in Fe₇Se₈ // The 3rd International Baltic Conference on Magnetism, Kaliningrad, Russia, 2019, p.35.

Результаты работы были доложены на следующих конференциях:

International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (Опатия, Хорватия, 2013)

XIV Международная конференция "Мессбауэровская спектроскопия и ее применения" (Казань, Россия, 2016)

Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017), (Москва, Россия, 2017)

The International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (Санкт-Петербург, Россия, 2017)

3rd International Baltic Conference on Magnetism 2019 (Светлогорск, Калининградская область, 2019)

Также методика проведения мессбауэровского эксперимента, примененная в данной работе, отражена в статье автора, не включенной в список публикаций по теме данной работы:

V.V. Spiridonov, I.G. Panova., L.A. Makarova, S.B. Zezin, A.A. Novakova, T.G. Baluyan, A.V. Sybachin, V.V. Kuznetsov., A.A. Yaroslavov Magneto-sensitive hybrid nanocomposites of water-soluble sodium alginate cross-linked with calcium ions and maghemite // Express Polymer Letters, 2018, Т.12, Вып.5, сс.452–461. (Scopus, Web of Science, IF 3.064)

Содержание работы

Во введении рассказывается об основных аспектах настоящей работы, указана ее научная новизна, научная и практическая значимость, обоснована ее актуальность и достоверность.

В первой главе представлен обзор литературных данных по исследуемым в работе соединениям и методикам проводимого исследования.

В первом параграфе первой главы дается характеристика исследуемых сверхструктур селенида железа $3c$ - и $4c$ - Fe_7Se_8 : перечислены известные особенности соединений с упорядоченными вакансиями и веществ, кристаллизующихся в различных формах (полиморфных веществ).

Указано, что исследуемые соединения проявляют ферромагнитные свойства. Рассмотрены феноменологические теории ферромагнетизма, указано, что особенности ферромагнитного упорядочения связаны с обменными процессами и рассмотрены типы обменных процессов. Помимо этого даны необходимые элементы зонной теории магнетизма, поскольку для полного описания наблюдаемых в исследуемых соединениях эффектов требуется понимание их зонной структуры.

Рассмотрены структурные (рис.1) и магнитные характеристики $3c$ - и $4c$ - Fe_7Se_8 , полученные на основе рентенографических и нейтронографических данных. Указано о некоторых данных по низкотемпературному магнитному фазовому переходу в этих соединениях.

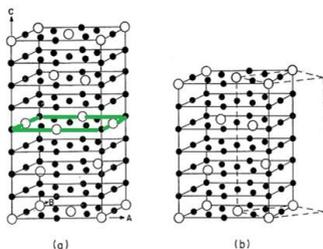


Рис.1 Элементарные ячейки $4c$ - Fe_7Se_8 (слева) и $3c$ - Fe_7Se_8 (справа). Черные точки обозначают атомы железа, белые кружки – вакансии. Атомы селена опущены. Зеленым цветом обозначен дополнительный атомный слой с уникальным расположением вакансий в структуре $4c$ - Fe_7Se_8 [1].

Во втором параграфе рассмотрены известные механизмы и теории ориентационных магнитных фазовых переходов. Приведены элементы теории фазовых переходов Ландау, введены понятия магнитной анизотропии и констант анизотропии. Рассмотрены различные способы реализации спиновой переориентации в упорядоченных магнетиках.

В третьем параграфе приведены элементы теории эффекта Мессбауэра и мессбауэровской спектроскопии. Описаны мессбауэровские параметры: изомерный сдвиг, эффективное магнитное поле на ядрах железа и вероятность эффекта, приведены формулы их температурных зависимостей. Рассмотрена связь параметров мессбауэровских спектров и температуры Дебая исследуемого соединения.

В последнем, четвертом параграфе первой главы дана постановка задачи: исследовать магнитные свойства образцов 3с- и 4с- Fe_7Se_8 и протекающие в них низкотемпературные магнитные переходы, выявить их различия и связать разницу в температурных интервалах переходов с различиями в структурах исследуемых образцов.

Во второй главе настоящей работы описываются исследуемые образцы и примененные методики исследования.

В первом параграфе описана примененная сотрудниками проф. Томаса Палстры из университета Гренингена методика синтеза 3с- и 4с- Fe_7Se_8 . Представлены электронные микрофотографии обоих полученных образцов (рис.2), установлен средний размер кристаллита в 30-70 микронметров и хорошая степень кристаллизации обоих образцов.

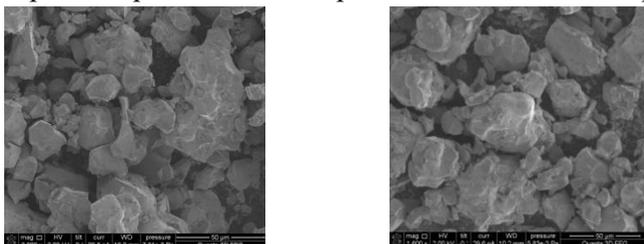


Рис.2 Электронные микрофотографии (SEM) полученных образцов 3с- Fe_7Se_8 (слева) и 4с- Fe_7Se_8 (справа).

Во втором параграфе описана методика проведенного в работе рентгendifракционного эксперимента. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Empyrean PanAnalytical с медным анодом с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ и оснащенном PIXcel 3D детектором. Особенность данного дифрактометра состоит в горизонтальном размещении образца, что позволяет повысить точность измерений при исследовании порошковых образцов. Образцы помещались на безотражательную кремниевую кювету. Измерения проводились в геометрии Брэгга-Брентано θ - 2θ . Радиус гониометра составлял 240 мм. На выходе из рентгеновской трубки помещалась щель Соллера с угловым размером 0,02 радиана, а на входе в детектор - щель Соллера с угловым размером 0,02 радиана и фиксированная противорассеивающая щель с угловым размером 1° . Исследование проводилось при комнатной температуре. Время съемки каждого образца составляло 2 часа. Рентгеновская трубка работала в режиме 40кВ/40мА.

В третьем параграфе описаны проведенные в работе магнитные измерения. Измерения магнитного момента проводились в лаборатории профессора Н.С. Перова на кафедре магнетизма физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407 в температурном интервале от 80 K до 320 K во внешних магнитных полях величиной 1 кЭ и 10 кЭ для сравнения магнитных характеристик образцов исследуемых селенидов железа в состоянии насыщения и вне насыщения. Определение величины внешнего магнитного поля, при котором в исследуемых образцах наступает насыщение проводились при помощи измерения полевых зависимостей магнитного момента $3c$ - и $4c$ -Fe₇Se₈ в интервале температур от 80 K до 293 K. Кривые нагревания были получены с шагом в 15 K.

В четвертом параграфе описана методика проведенного мессбауэровского эксперимента. Мессбауэровские спектры были получены в традиционной геометрии на пропускание гамма-излучения источника $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$ на мессбауэровском спектрометре MC-1104Ем. Регистрация гамма-квантов велась с использованием сцинтилляционного детектора с кристаллом NaJ(Tl). Калибровка спектрометра осуществлялась относительно α -Fe. В работе использовался криостат,

позволяющий проводить измерения в любой точке температурного интервала с точностью ± 1 K. Математическая обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием программного обеспечения UnivemMS, которое позволяет осуществлять первичную обработку полученных спектров, а затем их дальнейший математический анализ.

Для проведения эксперимента образцы селенидов помещались в специальные кюветы. 0,47 г образца помещались в кювету исходя из того, чтобы насыпная поверхностная плотность образцов составляла $0,15$ г/см² для обеспечения достаточной тонкости образца, увеличения точности эксперимента и оптимизации времени измерений. Атомы железа в исследуемых соединениях находятся в окружении большого количества тяжелых атомов селена, которые нерезонансно поглощают гамма-кванты, что приводит к увеличению фона. Поэтому достижение оптимального соотношения сигнал-шум требует большого времени набора спектра (пять-шесть суток). Полученные спектры сглаживались и аппроксимировались необходимым в каждом случае количеством секстетов. Все полученные спектры подвергались математическому анализу, определялись их сверхтонкие параметры (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах железа и вероятность эффекта Мессбауэра), затем строились температурные зависимости этих параметров.

В третьей главе описано проведенное исследование низкотемпературного магнитного фазового перехода в сверхструктурах селенида железа и обсуждаются его результаты.

В первом параграфе описано рентгенодифракционное исследование. Была получена дифрактограмма $3c$ -Fe₇Se₈. Расчет параметров решетки по полученному угловому расположению рефлексов показывают значения $a = 7.21 \pm 0.03$ Å, $c = 17.61 \pm 0.03$ Å, что с высокой степенью точности соответствует эталонной дифрактограмме из базы данных JSPDS PDF4. Затем была получена дифрактограмма $4c$ -Fe₇Se₈. Важно отметить, что ранее никем не было получено чистой фазы $4c$ -Fe₇Se₈, по этой причине эталонной дифрактограммы этого соединения в базе данных JSPDS PDF4 обнаружено не было.

Для обработки полученной дифрактограммы исследуемого соединения $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ в программе VESTA [2] моделировалась элементарная ячейка $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ с параметрам, указанными А. Оказакки [1], моделировался рентгendifракционный эксперимент с образце с такой элементарной ячейкой, определялись дифракционные пики, характерные для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и не встречающиеся в $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$, и сравнивались положения этих рефлексов с рефлексами на полученной дифрактограмме $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. Положения характерных пиков этой сверхструктуры приведены в таблице 1.

При совмещении дифрактограмм $3c\text{-}$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ наглядно видно появление рефлексов, характерных для $4c$ сверхструктуры (рис. 3).

Были получены параметры ячейки этого соединения: $a = 12,51 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 7,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 23,54 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,3 \pm 0,1^\circ$, $\beta = 89,1 \pm 0,1^\circ$, $\gamma = 90,0 \pm 0,1^\circ$.

Таблица 1. Расчетные и наблюдаемые значения сверхструктурных пиков $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$.

Индексы Миллера	2θ (Расчетное значение), $^\circ$	2θ (Наблюдаемое значение), $^\circ$
11-3	18,74	$18,84 \pm 0,22$
311	25,16	$26,05 \pm 0,12$
33-3	46,93	$46,85 \pm 0,09$

Рентгendifракционный анализ синтезированных образцов показал, что они действительно представляют собой однофазные селениды железа с $3c\text{-}$ и $4c\text{-}$ сверхструктурами соответственно.

Во втором параграфе описаны температурные измерения магнитных моментов обоих образцов селенида железа Fe_7Se_8 .

Для выявления характерных особенностей изменения магнитных свойств исследуемых образцов с температурой проводились измерения их магнитных моментов в интервале температур от 80 K до 320 K (рис.4). Образец сперва охлаждался до 80 K , а затем нагревался со скоростью 2 K/мин .

Наблюдается резкое падение магнитного момента при охлаждении в области от 125 K до 80 K для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и в области от 150

К до 100 К для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. Такое резкое падение магнитного момента при охлаждении говорит о протекающих в магнитных структурах образцов фазовых переходах.

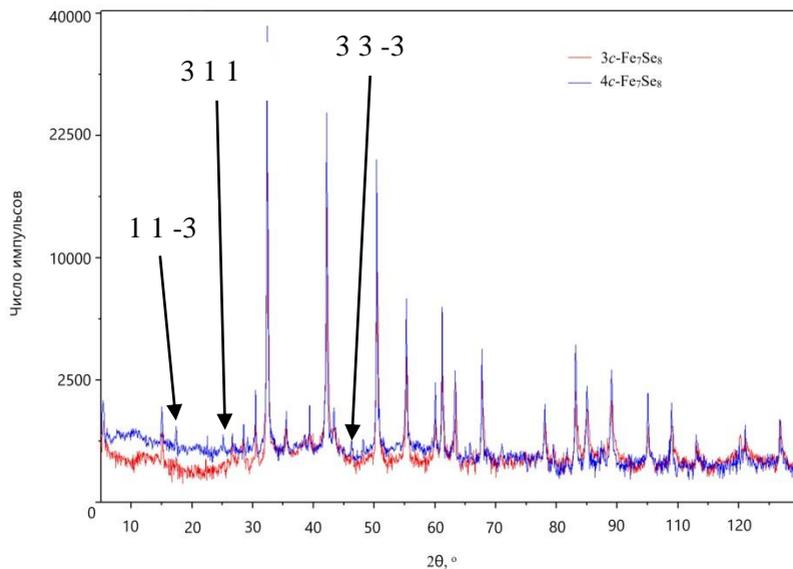


Рис.3 Совмещенная рентгеновская дифрактограмма $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (красная) и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (синяя).

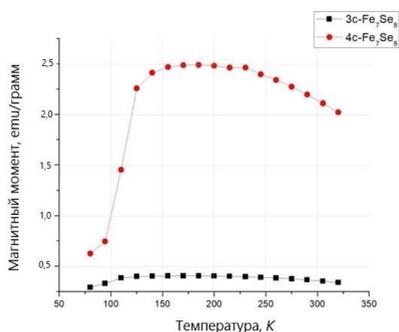


Рис. 4 Сводный график температурных зависимостей магнитного момента $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (черный) и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (красный).

Для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ в области 320 - 125 K поведение магнитного момента нормальное. В области 130 - 80 K наблюдается падение магнитного момента от значения 0,40 едн/грамм до 0,29 едн/грамм при 80 K (в полтора раза). Эти данные позволяют локализовать величину и температурную область температурного перехода для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$: фазовый переход протекает в области 80 - 125 K, а магнитный момент образца в результате этого перехода падает в полтора раза.

В $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ область резкого падения магнитного момента лежит в интервале 150 – 100 K. Магнитный момент падает от максимального значения в 2,49 едн/грамм до 0,61 едн/грамм, то есть в 4,1 раза.

В третьем параграфе описано мессбауэровское исследование низкотемпературного фазового перехода в изучаемых селенидах железа.

Мессбауэровские спектры исследуемых образцов были получены в интервале 80 – 293 K. В области 100-120 K шаг составлял 10 K, в области 120-160 K шаг составлял 5 K. Полученные спектры образцов $3c\text{-}$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ при температуре 80 K представлены на рисунке 36.

Съемки в каждой температурной точке занимали от трех до шести суток.

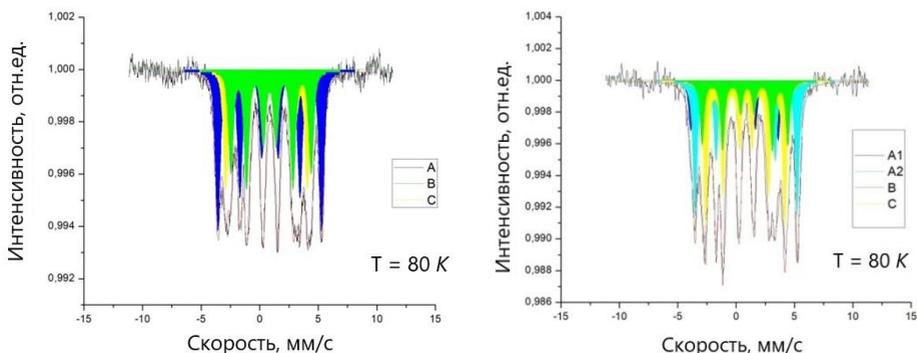


Рис. 5 Мессбауэровские спектры $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (слева) и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (справа) при температуре 80K.

Спектры $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ описываются тремя секстетамы по числу магнитных подрешеток в структуре образца, а спектры $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ описываются по тому же принципу четырьмя секстетамы в соответствие

с количеством неэквивалентных положений атомов железа в кристаллической структуре образцов. В $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ выделяются три неэквивалентных положения: A , B и C , а в $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ – четыре: A_1 , A_2 , B и C . Распределение неэквивалентных положений атомов железа по кристаллической структуре исследуемых соединений представлено на рис. 6. Для обоих образцов были построены кривые температурных зависимостей эффективного магнитного поля, изомерного сдвига для каждой подрешетки, а также логарифмы суммарных площадей полученных мессбауэровских спектров.

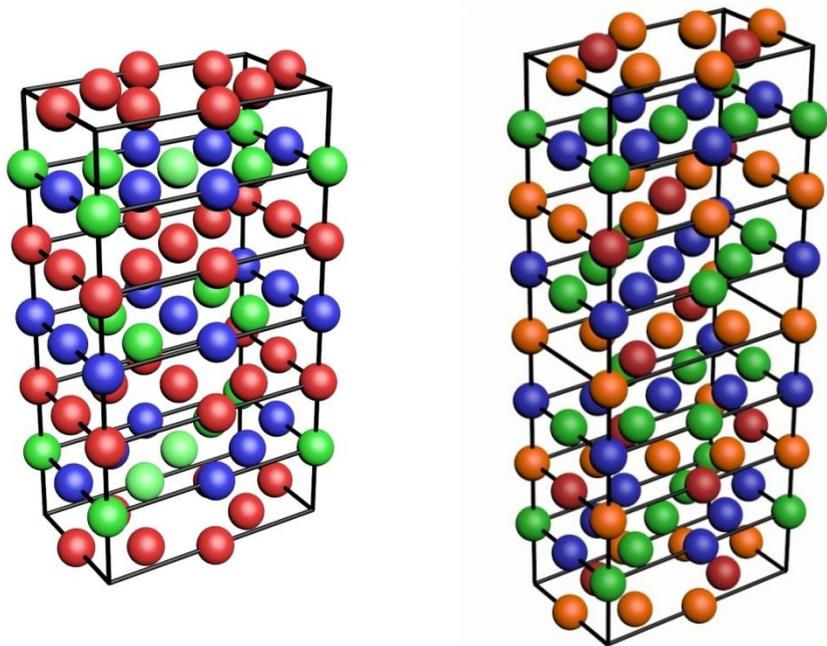


Рис. 6 Распределение неэквивалентных положений атомов железа по структуре $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (слева) и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (справа). A -подрешетка показана красным (в $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ A_1 и A_2 подрешетки показаны красным и оранжевым соответственно), B -подрешетка синим, C -подрешетка зеленым.

Температурные зависимости изомерных сдвигов использовались для расчета эффективной массы ионов железа в структуре образца. Эффективная масса – это динамический мессбауэровский параметр, который можно получить из температурной зависимости изомерного сдвига компоненты мессбауэровского спектра [3] по формуле:

$$M_{eff} = -\frac{3}{2} \frac{k}{c} \frac{dI_s}{dT}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, c – скорость света, $\frac{dI_s}{dT}$ – производная температурной зависимости изомерного сдвига, обусловленной эффектом Доплера второго порядка.

В случае полностью ковалентной связи иона железа со своим локальным окружением в колебании участвует только ионы железа, и эффективная масса оказывается равной 57 а.е.м. В случае уменьшения степени ковалентности связи ионы железа вовлекают в колебательные процессы часть своего локального окружения, и эффективная масса оказывается больше 57 а.е.м. Результаты расчетов эффективных масс для ионов железа $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Эффективные массы ионов железа для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$

Подрешетка	$\frac{dI_s}{dT}$, мм/сК	M_{eff} , а.е.м.
A	$-6,15 * 10^{-4}$	68 ± 2
B	$-7,21 * 10^{-4}$	57 ± 2
C	$-6,72 * 10^{-4}$	62 ± 2

Такое распределение эффективных масс ионов железа хорошо согласуется с распределением упорядоченных вакансий по структуре $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. В кристаллографических плоскостях, параллельных базисной плоскости ab происходит взаимодействие ионов железа между собой, в то время как вдоль оси c происходит взаимодействие ионов железа с ионами селена. Как видно из рисунка 6, ионы в А-подрешетке находятся в слоях с вакансиями, что оставляет им больше места для колебаний, за счет чего они могут увлекать в своих колебаниях некоторую часть локального окружения легких (относительно селена) атомов железа. В

результате этого эффективная масса ионов железа в *A*-подрешетке оказывается самой большой (68 ± 2 а.е.м.). Слои, содержащие ионы *B*- и *C*-подрешеток не содержат вакансий, однако расположены между слоями, содержащими вакансии, таким образом, что в этих слоях над или под ионами *C*-подрешетки присутствуют вакансии, в результате чего у ионов селена, связанных с ионами железа *C*-подрешетки, появляется дополнительное место для колебаний (рис. 6). Ионы *C*-подрешетки увлекают часть этих ионов селена в своих колебаниях и их эффективная масса оказывается равной 62 ± 2 а.е.м. Ионы *B*-подрешетки, в свою очередь, жестко закреплены в слое железа, а вакансий над ними нет. Эффективная масса ионов *B*-подрешетки таким образом оказывается равной 57 ± 2 а.е.м, то есть можно утверждать, что, в пределах точности эксперимента, ионы железа из *B*-подрешетки абсолютно ковалентно связаны с окружающими их ионами селена.

В $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ ситуация оказывается схожей. Результаты расчетов эффективных масс для ионов железа $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ представлены в таблице 3.

Таблица 3. Эффективные массы ионов железа для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$

Подрешетка	$\frac{dI_s}{dT}$, мм/сК	M_{eff} , а.е.м.
<i>A</i> ₁	$-5,91 * 10^{-4}$	71 ± 2
<i>A</i> ₂	$-6,02 * 10^{-4}$	69 ± 2
<i>B</i>	$-7,0 * 10^{-4}$	59 ± 2
<i>C</i>	$-6,66 * 10^{-4}$	63 ± 2

Эффективные массы ионов железа *A*-подрешеток $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ оказываются в среднем на 2 а.е.м. выше, чем эффективные массы ионов железа *A*-подрешетки $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ из-за наличия в $4c$ -сверхструктуре дополнительного атомного слоя с большим количеством вакансий.

Температурные зависимости площадей мессбауэровский спектров использовались для расчетов температур Дебая для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. Вероятность эффекта Мессбауэра f связана с температурой Дебая следующим соотношением [4]:

$$\ln f = -\frac{3E_R}{2k} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{xdx}{e^x - 1} \right) + c, \quad (2)$$

где E_R – энергия испускаемого гамма-кванта, k – постоянная Больцмана, θ_D – температура Дебая, c – аддитивная константа.

Температурные зависимости логарифмов площадей спектров аппроксимировались этим выражением и температура Дебая рассчитывалась как параметр аппроксимации.

Для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ было получено значение температуры Дебая 245 ± 3 K, что хорошо согласуется со значением, полученным Х.Н. Оком в работе [5]. Для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ было получено значение температуры Дебая 225 ± 4 K. Литературных данных по расчетам температуры Дебая этого соединения обнаружено не было.

По ходу расчетов были построены графики температурных зависимостей изомерных сдвигов и логарифма вероятности эффекта Мессбауэра для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. На графиках нет особенностей и они хорошо аппроксимируются линейными функциями. Этот факт позволяет утверждать, что в наблюдаемых соединениях в температурной области 80 – 293 K не происходит структурных изменений, так что аномалии в температурных зависимостях эффективных магнитных полей на ядрах железа в образцах селенида Fe_7Se_8 будут характеризовать исключительно особенности изменения их магнитной структуры.

Температурные зависимости эффективных магнитных полей для всех подрешеток образцов $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ были построены в температурном интервале 80 – 160 K. Для сверхструктуры $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ этот график представлен на рис. 7. Обычно температурная зависимость эффективного магнитного поля описывается функцией Бриллюэна, но на рис.7. видно, что эффективное магнитное поле A -подрешетки падает при охлаждении ниже температуры 125 K, а эффективное магнитное поле C -подрешетки испытывает рост при охлаждении ниже этой температуры, более резкий, чем ожидается от бриллюэновской функции.

В $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ ситуация несколько отличается от наблюдаемой в $3c$ образце (рис.8). A_1 и A_2 подрешетки также имеют максимумы в окрестности точки 140 K, однако испытывают при дальнейшем понижении температуры более резкое падение и выражают тенденцию к выходу на «насыщение» уже в интервале 80 - 100 K. Эффективное магнитное поле C -подрешетки ведет себя аналогично эффективному

магнитному полю C -подрешетки образца $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$, однако испытывает более сильный скачок в интервале 130-140 K . Скачок эффективного магнитного поля B -подрешетки, так же как и в $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$, выражен слабее, чем у других подрешеток.

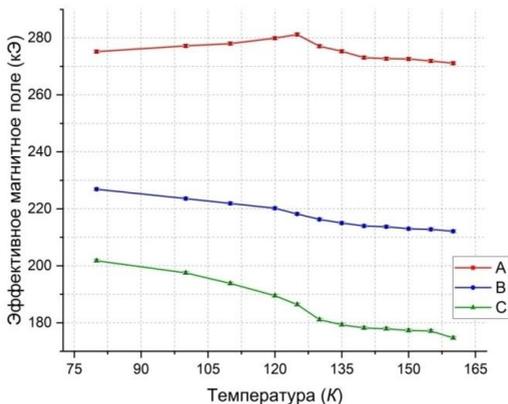


Рис.7 Температурная зависимость эффективных магнитных полей для подрешеток $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$

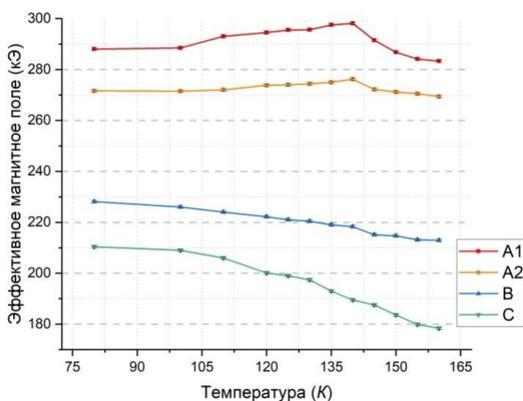


Рис.8 Температурная зависимость эффективных магнитных полей для подрешеток $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$

Рассмотрим факторы, которые дают вклад в эффективное магнитное поле:

$$H_{eff}(T) = H_{eff}^B(T) + H_{eff}^R(T), \quad (3)$$

где $H_{eff}(T)$ - экспериментально наблюдаемое эффективное магнитное поле подрешетки, $H_{eff}^B(T)$ – бриллюэновская компонента температурной зависимости эффективного магнитного поля, $H_{eff}^R(T)$ - компонента температурной зависимости эффективного магнитного поля, связанная с протекающими в исследуемых образцах $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ магнитными фазовыми переходами (далее – переориентационная компонента).

Для детального описания процесса спиновой переориентации необходимо проанализировать температурную зависимость величины $H_{eff}^R(T)$. Поскольку мессбауэровский эксперимент проводился на поликристаллических образцах, наиболее эффективным оказывается рассмотрение не самой величины эффективного магнитного поля, а ее производной по температуре. Бриллюэновская зависимость эффективного магнитного поля от температуры описывается следующим выражением [6]:

$$H_{eff}^B(T) = H_0 B_J(x) = H_0 \left(\frac{4}{3} \text{cth} \frac{4\alpha}{3T} - \frac{1}{3} \text{cth} \frac{1\alpha}{3T} \right), \quad (4)$$

где H_0 – эффективное магнитное поле при 0 K , α - постоянная. Параметры H_0 для каждой из подрешеток можно рассчитать из наших экспериментальных данных, построив зависимость:

$$H_{eff}^i(T_i) = H_0 \left(\frac{4}{3} \text{cth} \frac{4\alpha}{3T_i} - \frac{1}{3} \text{cth} \frac{1\alpha}{3T_i} \right), \quad (5)$$

где $H_{eff}^i(T_i)$ – значение эффективного магнитного поля каждой из подрешеток при температуре T_i , тогда соответствующие значения H_0 и α будут получены как параметр аппроксимации экспериментально полученной кривой температурной зависимости магнитного поля бриллюэновской функцией при помощи метода наименьших квадратов. Аппроксимацию необходимо проводить по температурным точкам в области, в которой заведомо не происходит спиновая переориентация.

Для каждой подрешетки исследуемых образцов необходимо рассчитать производную соответствующей компоненты:

$$\frac{dH_{eff}^R(T)}{dT} = \frac{d(H_{eff}(T) - H_{eff}^B(T))}{dT} = \frac{dH_{eff}(T)}{dT} - \frac{dH_{eff}^B(T)}{dT}. \quad (6)$$

Член $\frac{dH_{eff}(T)}{dT}$ можно рассчитать численно из имеющихся экспериментальных температурных зависимостей эффективного магнитного поля соответствующих подрешеток, а член $\frac{dH_{eff}^B(T)}{dT}$, рассчитывается аналитически дифференцированием по температуре выражения (4).

В конечном итоге, получается следующую формула для расчета производной переориентационной компоненты температурной зависимости эффективного магнитного поля:

$$\frac{dH_{eff}^R(T)}{dT} = \frac{dH_{eff}(T)}{dT} + H_0 \left(\frac{16}{9} \frac{\alpha}{T^2 (\operatorname{sh} \frac{4\alpha}{3T})^2} - \frac{1}{9} \frac{\alpha}{T^2 (\operatorname{sh} \frac{\alpha}{3T})^2} \right). \quad (7)$$

Результаты расчетов переориентационной компоненты температурной зависимости эффективного магнитного поля для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ представлены на рис.9.

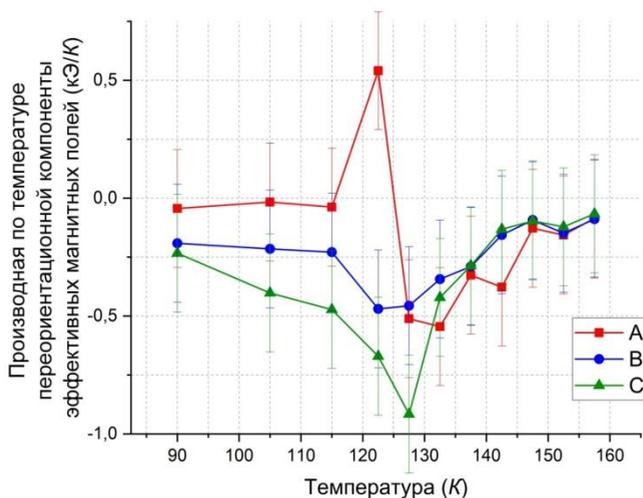


Рис.9 Температурные зависимости производной переориентационной компоненты эффективных магнитных полей подрешеток $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$.

Производная температурной зависимости эффективного магнитного поля A -подрешетки меняет свой знак. Поскольку мы отделили переориентационную компоненту температурной зависимости эффективных полей, знак производной можно однозначно связать с направлением вращения магнитных моментов в ходе фазового перехода. Исходя из этого, динамика спиновой переориентации в $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ описывается следующим образом: при температуре около 145 K магнитные моменты всех трех подрешеток начинают поворачиваться в одну сторону. Этот поворот не виден при измерении магнитного момента, поскольку происходит примерно с одинаковыми скоростями, однако на участке $135 - 127\text{ K}$ поворот магнитных моментов C -подрешетки резко ускоряется. Для компенсации этого эффекта, поворот магнитных моментов в A -подрешетке сперва замедляется, а потом, при температуре 125 K , поворачивается в противоположную сторону. Эту смену направления поворота магнитных моментов A -подрешетки мы и видим на температурной зависимости магнитного момента образца $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ (рис.9). В точке 115 K магнитные моменты A -подрешетки останавливают свое вращение, но магнитные моменты B - и C -подрешеток продолжают испытывать переориентацию. При этом скорость поворота магнитных моментов B -подрешетки мала по сравнению со скоростями A - и C -подрешеток. Характерно, что при температурах ниже 115 K , магнитные моменты A - и C - подрешеток продолжают поворот к оси c , хоть этот процесс и замедляется.

Результаты расчетов переориентационной компоненты температурной зависимости эффективного магнитного поля для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ представлены на рис.10. В этом образце динамика спиновой переориентации следующая: при температуре 152 K магнитные моменты всех подрешеток поворачиваются в одну сторону, причем сильнее и быстрее всего вплоть до температуры 143 K испытывают поворот магнитные моменты A_1 -подрешетки. При температуре 138 K магнитные моменты A_1 - и A_2 -подрешеток меняют направление поворота относительно поворота магнитных моментов B - и C - подрешеток образца $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. При этом в B - и C - подрешетках спиновая переориентация протекает медленнее и слабее, чем в A -подрешетке исследуемого

соединения. При температуре 90 K поворот магнитных моментов всех подрешеток прекращается, что мы видим на температурной зависимости магнитного момента образца $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ как выход на плато (рис. 4).

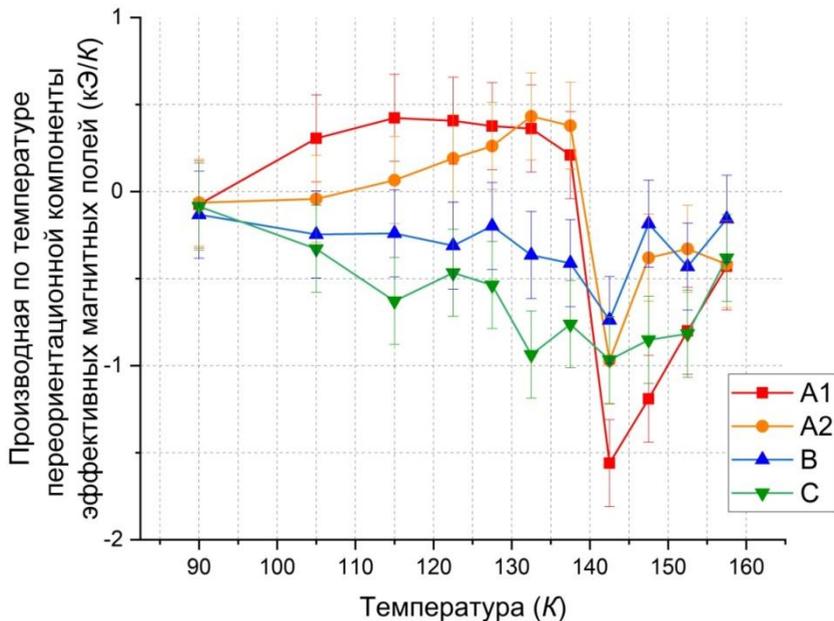


Рис.10 Температурные зависимости производной переориентационной компоненты эффективных магнитных полей подрешеток $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$.

Основные результаты и выводы

- Установлено, что магнитные моменты образцов исследуемых соединений при комнатной температуре различаются в 5,9 раза (0,38 ему/грамм для $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и 2,05 ему/грамм для $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$). Эти различия обусловлены внедрением дополнительного атомного слоя в структуру $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ и определяют разницу магнитных структур исследуемых образцов: магнитная структура ферримагнетика $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ включает в себя три магнитные подрешетки (A , B и C), а $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ – четыре подрешетки (A_1 , A_2 , B и C).
- В обоих исследуемых соединениях протекает низкотемпературный магнитный фазовый переход. В $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ переход происходит в интервале температур 80 – 125 К, а в $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ – 100 – 150 К.
- При помощи разработанной методики определения эффективных масс и температур Дебая по анализу температурных зависимостей мессбауровских параметров (изомерных сдвигов и площади спектров) установлена связь между распределением вакансий и жесткостью связей ионов железа в магнитных подрешетках исследуемых селенидов железа. Методика расчета температуры Дебая апробирована на $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$. Этим методом была впервые определена температура Дебая образца $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$: $\theta_D = 225 \pm 4$ К.
- На основе анализа температурных зависимостей эффективных магнитных полей для каждой из подрешеток образцов $3c$ - и $4c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$ показано, что спиновая переориентация в образцах реализуется посредством нескольких фазовых переходов второго рода, каждый из которых представляет собой спиновую переориентацию в определенной подрешетке исследуемого образца.
- Предложена методика анализа динамики фазового перехода в каждой из подрешеток на основании анализа поведения производных температурных зависимостей небрюллиэновских компонент эффективного магнитного поля. С применением этой методики получены следующие результаты:
 - 1) Уточнены температурные области фазовых переходов для каждой из подрешеток в $3c\text{-Fe}_7\text{Se}_8$: в температурном интервале 160 – 138

K магнитные моменты всех подрешеток поворачиваются в одну сторону примерно с одной скоростью. Затем на интервале $138 - 128 K$ скорость поворота магнитных моментов B - и C -подрешеток возрастает (в особенности, C -подрешетки). В интервале $128 - 115 K$ магнитные моменты A -подрешетки реагирует на такое резкое изменение ориентации моментов B - и C -подрешеток сперва замедлением скорости поворота, а затем, при температуре $125 K$, поворотом в другую сторону. Ниже точки $115 K$ магнитные моменты A -подрешетки останавливают свою переориентацию, в то время как магнитные моменты B и C подрешеток продолжают повороты, причем магнитные моменты B -подрешетки поворачиваются медленнее, чем моменты C -подрешетки.

2) В интервале температур $160 - 143 K$ магнитные моменты всех подрешеток поворачиваются в одну сторону. Быстрее всего поворачиваются магнитные моменты A_1 -подрешетки. Магнитные моменты C -подрешетки поворачиваются примерно в два раза быстрее моментов A_2 - и B -подрешеток. На температурном интервале $143-138 K$ магнитные моменты A -подрешеток резко замедляют свой поворот, а ниже температуры $138 K$ поворачиваются в другую сторону. Магнитные моменты B - и C -подрешеток поворачиваются относительно равномерно, причем для C -подрешетки скорость поворота примерно в полтора раза выше скорости поворота магнитных моментов C -подрешетки. Магнитные моменты всех подрешеток этой сверхструктуры при температуре $90 K$ останавливают свои повороты, и фазовый переход таким образом завершается.

Список цитируемой литературы

1. *A. Okazaki*, The superstructure of iron selenide Fe_7Se_8 // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1961,–Т.16.–сс.1162–1170.
2. *K. Momma and F. Izumi*, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, Т.44, сс.1272-1276.
3. *Y. Chen*, Mossbauer Effect in Lattice Dynamics, М.: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, с. 428.
4. *R.L. Mossbauer , W.H. Wiedermann*, Nuclear resonance absorption nondoppler-broadened gamma radiation in Re // *Z. Phys.*, 1960, Т.159, Вып.33, сс.33-48.
5. *H.N. Ok, K.S. Back, E.C. Kim*, Mössbauer study of “3c” superstructure of the ferromagnetic Fe_7Se_8 // *Solid State Commun.*, 1993, Т. 87, Вып.12, сс.1169-1172.
6. *В.И. Гольданский*, Химические применения мессбауэровской спектроскопии , М.: «Мир», 1970.