

Ибрахим Петер Набиль Гайед

Влияние катионного и анионного замещения на структуру и физические свойства слоистых халькогенидов переходных металлов типа M_7X_8

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2015 г.

Работа выполнена в Институте естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией микромагнетизма ФГБУН Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Баранов Николай Викторович

Официальные оппоненты:

Медведев Михаил Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической физики ФГБУН Института электрофизики Уральского отделения РАН, г.Екатеринбург;

Митрофанов Валентин Яковлевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, г.Екатеринбург.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится 02 октября 2015 г. в 14:30 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института: www.imp.uran.ru.

Автореферат разослан «__» августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы:

Халькогениды железа вблизи эквипроцентного состава в последние годы привлекают большое внимание из-за обнаружения высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях на основе FeSe, имеющих небольшой избыток железа и обладающих тетрагональной кристаллической 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 $Fe_{1-y}X$ ($X = S, Se$), имеющих дефицит атомов железа и обладающих слоистой кристаллической структурой типа NiAs [4]. Сульфиды железа $Fe_{1-y}S$ ($0.05 < y \leq 0.125$) распространены в природе и составляют группу минералов - пирротинов, исследования которых представляют интерес для палеомагнетизма, метеоритики, металлургии, физики и химии твердого тела. Пирротин Fe_7S_8 и халькогениды других переходных (M) металлов состава M_7X_8 обладают слоистой структурой типа NiAs. В соединениях M_7X_8 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_7Se_8 может реализоваться сверхструктура типа 4C или 3C с учетверенным или утроенным периодом по сравнению с ячейкой NiAs в направлении перпендикулярном слоям. При нагревании до критической температуры в соединениях Fe_7X_8 наблюдаются структурные фазовые переходы типа «порядок–беспорядок», связанные с разупорядочением вакансий в катионных слоях. Соединения Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 являются ферромагнетиками 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 ферромагнетизму 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 $(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_7\text{X}_8$ до критической концентрации $u_c \approx 0.6$ приводит к исчезновению магнитного порядка и магнитного момента на атомах 3d металлов даже при низких температурах [6, 7]. В большинстве проведенных исследований концентрация замещающих элементов не превышала 10 ат. % [8]. Не выяснена природа различий в свойствах соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ 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_7X_8 другими 3d элементами в широкой области концентраций, а также замещения селена теллуrom 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_7X_8 .

Для достижения этой цели решались **конкретные задачи**:

- Синтез халькогенидов переходных металлов типа $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), $\text{Fe}_7(\text{S}, \text{Se})_8$, $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ и $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$.
- Рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры синтезированных соединений M_7X_8 , 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 $\text{Fe}_{5.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$.

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

1. Обнаружено, что замещение железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) 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 $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$) ($X = \text{S}, \text{Se}$) 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 $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ происходит уменьшение периода сверхструктуры в направлении перпендикулярном плоскости слоев.

2. Установлено, что замещенные соединения $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($M = \text{Ti}, \text{Co}$) ($X = \text{S}, \text{Se}$) 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 при нагревании.

3. Впервые показано, что в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ 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 $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ по сравнению с селенидами $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$, 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 $Fe_{7-y}M_yX_8$ 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 $\beta-Fe_{1+\delta}Se$. 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_7Se_8 .

Научная и практическая значимость. Полученные в настоящей работе результаты о влиянии замещений в подрешетке железа в слоистых соединениях типа Fe_7X_8 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_7X_8 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 было 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 слоях применялся метод порошковой нейтронографии с использованием 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 на поликристаллических образцах. Магнитные измерения проводились с использованием СКВИД-магнитометра (при температурах ниже комнатной) и вибромагнитометра (при высоких температурах). Учитывая ферромагнитный характер магнитного упорядочения соединений типа Fe_7X_8 , данные о поведении результирующей намагниченности при замещениях служили инструментом для получения информации о характере распределения атомов 3d металлов разного сорта в соседних катионных слоях, представляющих разные магнитные подрешетки.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов и 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 $Fe_{7-y}Ti_yX_8$, $Fe_{7-y}Co_yX_8$ ($X = S, Se$), $Fe_{7-y}V_yS_8$, $Fe_7(S,Se)_8$, $Fe_7(Se_{1-y}Te_y)_8$ и $Co_7(Se_{1-y}Te_y)_8$, 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 (ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург). Измерения коэффициента теплового расширения выполнены совместно в В.А. Казанцевом (ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург). Измерения магнитных свойств выполнены совместно с А.С. Волеговым (Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург) и с Д.А. Шишкиным (ИФМ 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 Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13, г. Екатеринбург, 2012 г.); V международный симпозиум Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism": Nanomagnetism (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. УрФУ (г. Екатеринбург, 2015 г.), XX международная конференция о магнетизме (ICM-20), (Испания 2015).

По теме диссертации опубликовано три статьи в ведущих научных журналах, охватывающих основные проблемы физики конденсированного состояния вещества и 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 страниц, включая 95 рисунков, 9 таблиц и список цитированной литературы из 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, показана новизна, изложены научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе дан обзор литературных данных о кристаллической структуре и физических свойствах бинарных халькогенидов переходных металлов типа M_7X_8 (M = атом переходных металлов, $X = S, Se, Te$). Представлены имеющиеся в литературе данные о кристаллической структуре, фазовых переходах, магнитных и электрических свойствах соединениях Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 , а также о влиянии замещения железа атомами других переходных металлов и замещения серы селеном в соединениях $Fe_7(S_{1-y}Se_y)_8$.

Во второй главе описаны способы получения и обработки образцов, а также основные методики измерения их физических свойств, использованные в работе. В настоящей работе были синтезированы поликристаллические образцы, приведенные на таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав полученных соединений

$\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$	($y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5$)
$\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$	($y = 0, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4$)
$\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$	($y = 0, 1, 2, 3, 5, 7$)
$\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{S}_8$	($y = 0, 0.7, 1.4, 2.1, 2.8, 3, 4.2, 5.6, 7$)
$\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$	($y = 0, 1.4, 2.1, 2.8, 3.5, 4.2, 4.55, 5.6, 7$)
$\text{Fe}_7\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$	($y = 0, 4, 8$)
$\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$	($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$)
$\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$	($y = 0, 0.2, 0.5$)

Все образцы синтезировали методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Первый нагрев ампул в печи выполнялся очень медленно со скоростью около 15 °С/час до температуры 950 °С с промежуточной выдержкой при 200 °С, 400°С и 600°С в течении суток при каждой температуре. 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 при $T = 800 - 900$ °С с целью гомогенизации в течении недели, с последующей закалкой или медленным охлаждением в печи до комнатной температуры в течении одного дня. В ряде случаев гомогенизационный отжиг повторялся несколько раз до получения однородных однофазных образцов. Для изучения влияния низкотемпературного отжига на фазовый состав и физические свойства, некоторые образцы подвергали отжигам при 200 °С или 350 °С в течение недели.

Аттестация образцов и исследование их кристаллической структуры выполнялось с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE. Изучение характера распределения ионов 3d металлов при замещении проводилось с помощью дифракции нейтронов на дифрактометре высокого разрешения HRPT при разных длинах волн $\lambda = 1.15 \text{ \AA}$ и $\lambda = 2.46 \text{ \AA}$ в Институте Пауля Шеррера (Швейцария). Данные о влиянии давления на структуру образцов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ были получены при давлениях до 4.2 ГПа в лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка в Объединённом институте ядерных исследований (г. Дубна). Зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) от температуры измеряли на кварцевом дилатометре DL-1500 RHP (ULVAC-SINKU RIKO, Япония).

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 кЭ, а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300 – 1000 К. Магнитные измерения образца $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_7\text{Se}_8$ 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.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния замещения железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и ванадием в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$, на кристаллическую структуру, фазовые переходы и магнитные свойства.

Впервые синтезированы однофазные соединения $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) с концентрациями титана $y \leq 4$ в случае сульфидов $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$, и $y \leq 3$ в случае селенидов $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$. Установлено, что все полученные образцы $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ обладают слоистыми сверхструктурами типа NiAs вследствие упорядочения вакансий, однако с ростом концентрации атомов титана период сверхструктур в направлении перпендикулярном плоскости слоев ($4\text{C} \rightarrow 3\text{C} \rightarrow 2\text{C}$) уменьшается. Рентгенограмма образца со сверхструктурой типа 3C показана на рис. 1.

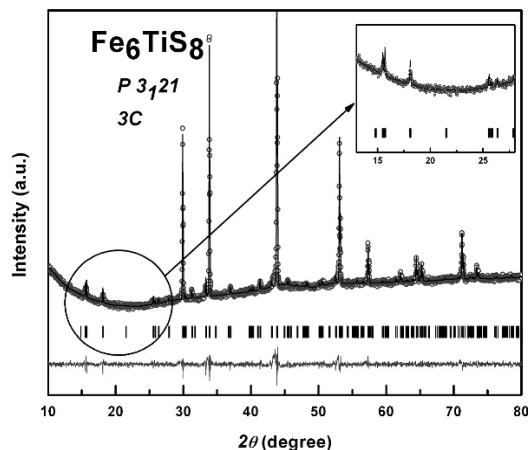


Рис. 1. Дифрактограмма соединения $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ (пр. группа $P3_121$). Символы – наблюдаемый профиль, линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов в структуре. Вставка показывает часть рентгенограммы с характерными сверхструктурными рефлексами.

В соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ среднее межплоскостное расстояние незначительно увеличивается с ростом содержания титана, однако межатомные расстояния внутри слоев при замещении почти не изменяются (рис. 2).

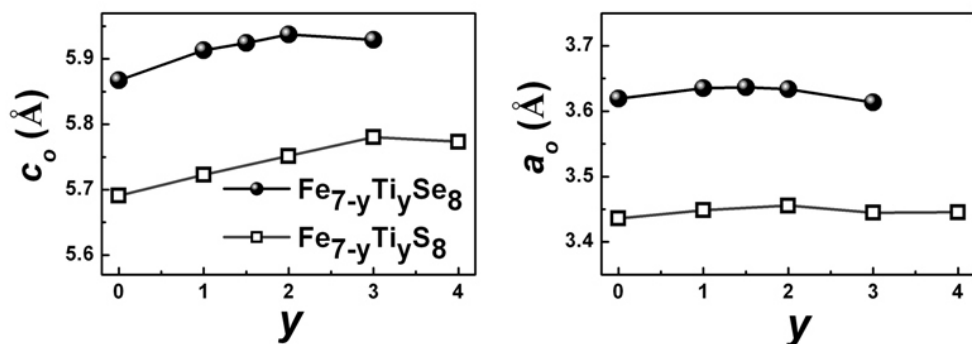


Рис.2. Зависимость параметров решётки a_0 и c_0 от концентрации титана (y) в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$.

Измерения температурной зависимости коэффициента теплового расширения (рис. 3) показали, что все полученные образцы $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) при увеличении температуры испытывают фазовые переходы типа «порядок-беспорядок» от сверхструктур с упорядоченными вакансиями в катионных слоях к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Рост концентрации титана в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ приводит к увеличению температуры структурного перехода (рис. 3) и к уменьшению коэффициента линейного теплового расширения в парамагнитном состоянии соединений.

Замещение атомов железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) сопровождается монотонным снижением температуры магнитного фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние, что свидетельствует об отсутствии или о малой величине магнитного момента на атомах титана. Увеличение концентрации титана до $y = 4$ в сульфидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ сопровождается снижением эффективного магнитного момента атомов железа от $5.8 \mu_B$ до $4.4 \mu_B$, тогда как в селенидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ величина $\mu_{\text{эфф}}$ почти не изменяется при замещении. Различие в поведении $\mu_{\text{эфф}}$ в этих двух системах, по-видимому, связано с увеличенными межатомными расстояниями в селенидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$, по сравнению с сульфидами $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$, что приводит к меньшему перекрытию 3d орбиталей атомов железа и титана.

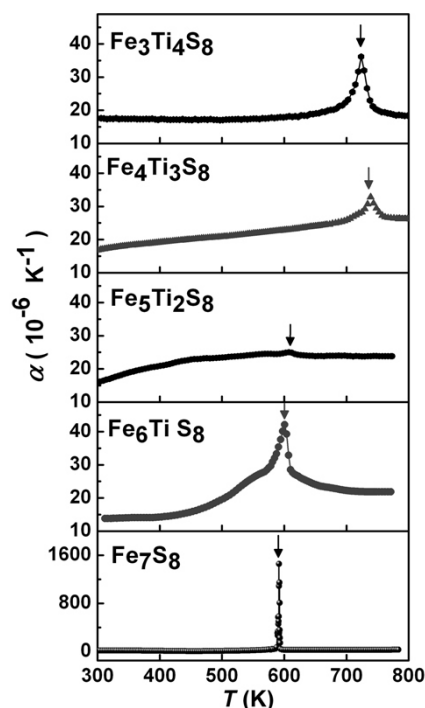


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения (α) образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ с разным содержанием титана. Стрелки показывают температуры структурного перехода.

Обнаружено, что в отличие от монотонного уменьшения температуры Нееля при замещении, результирующая намагниченность соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$, изменяется немонотонно с ростом концентрации Ti (рис. 4 и рис. 5). Аналогичное поведение выявлено и в системе $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ при замещении железа ванадием. Как показано на рис. 4, соединение $\text{Fe}_6\text{Ti}_1\text{S}_8$ проявляет антиферромагнитное поведение из-за компенсации намагниченностей подрешеток, а результирующая намагниченность образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ с большой концентрацией титана ($y \geq 3$) достигает значений, превышающих намагниченность незамещенного соединения Fe_7S_8 . В системе $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ немонотонное изменение намагниченности менее выражено, чем в случае сульфидных соединений. Немонотонное изменение намагниченности в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ и в системе $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{S}_8$ объясняется неравновероятным замещением атомов железа титаном или ванадием в соседних катионных слоях.

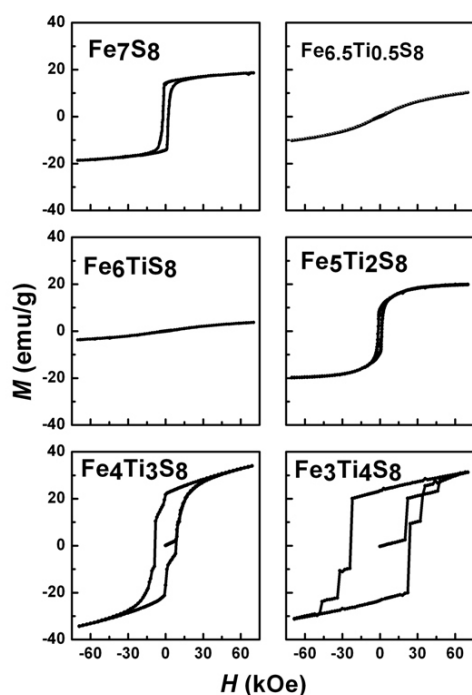


Рис.4. Полевые зависимости намагниченности образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$, измеренные при 2 К после охлаждения в ZFC режиме.

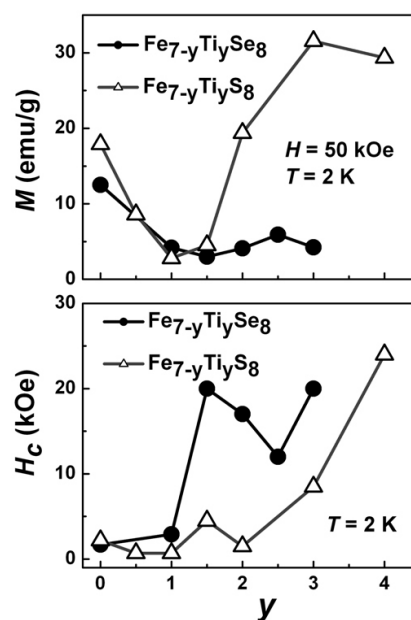


Рис.5. Концентрационные зависимости намагниченности при $H = 50$ кЭ (вверху) и коэрцитивной силы (внизу) соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{S}_8$ при 2 К.

Обнаружено, что в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ коэрцитивная сила изменяется немонотонно с ростом концентрации титана и при больших концентрациях достигает необычно высоких значений при низких температурах (24 кЭ для $\text{Fe}_3\text{Ti}_4\text{S}_8$, и 20 кЭ для $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{Se}_8$). Высокие значения коэрцитивной силы,

наблюдаемые в $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ при высоких концентрациях титана ($y \geq 2$), могут являться следствием повышения орбитального момента атомов железа при замещении.

В четвертой главе представлены результаты исследования изменений кристаллической структуры и свойств соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) при замещении атомов железа кобальтом и влияния низкотемпературного отжига на структуру, тепловое расширение и магнитные свойства образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$. На примере соединения $\text{Fe}_{5.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$ представлены данные о влиянии давления на структуру и магнитные свойства селенидов $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$. В отличие от соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ замещение железа кобальтом приводит к сильному уменьшению (до ~ 10 % при $y = 7$) параметра решетки c_0 , характеризующего среднее межслоевое расстояние, что согласуется с литературными данными [6,7]. Проведенные в настоящей работе измерения теплового расширения показали, что так же, как и в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$, во всех замещенных соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) наблюдаются структурные переходы от сверхструктуры типа 3С с упорядочением вакансий к структуре типа 1С без упорядочения вакансий. Магнитные измерения образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{X}_8$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) показали, что температура магнитного упорядочения монотонно уменьшается с ростом концентрации кобальта так же, как и при замещении атомов железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ (рис. 6) несмотря на кардинальное различие в поведении межслоевого расстояния в этих системах. Из полученных данных следует, что атомы кобальта в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{X}_8$, так же как и атомы титана в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$, обладают нулевым или очень маленьким магнитным моментом и выступают в качестве разбавителей магнитной подсистемы железа.

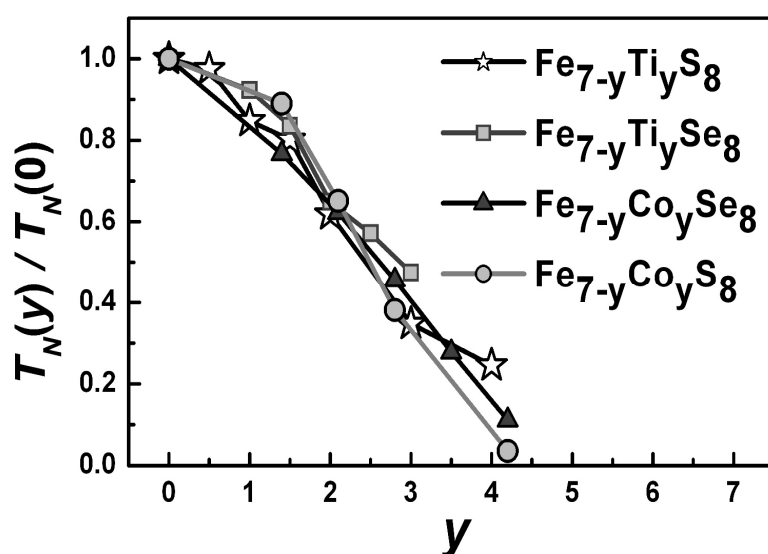


Рис. 6. Изменение приведенной температуры магнитного упорядочения $T_N(y)/T_N(0)$ от концентрации замещающего элемента в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($M = \text{Ti}, \text{Co}; X = \text{S}, \text{Se}$).

Получены данные по намагниченности, указывающие на неравновероятный характер замещения железа кобальтом в соседних катионных слоях в системе $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{S}_8$. Различие в поведении намагниченности соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Co}$) ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) с ростом концентрации замещающих M атомов разного сорта демонстрирует рис. 7. Монотонное снижение результирующей намагниченности в селенидах $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$ свидетельствует о более статистическом распределении ионов Fe и Co решетке.

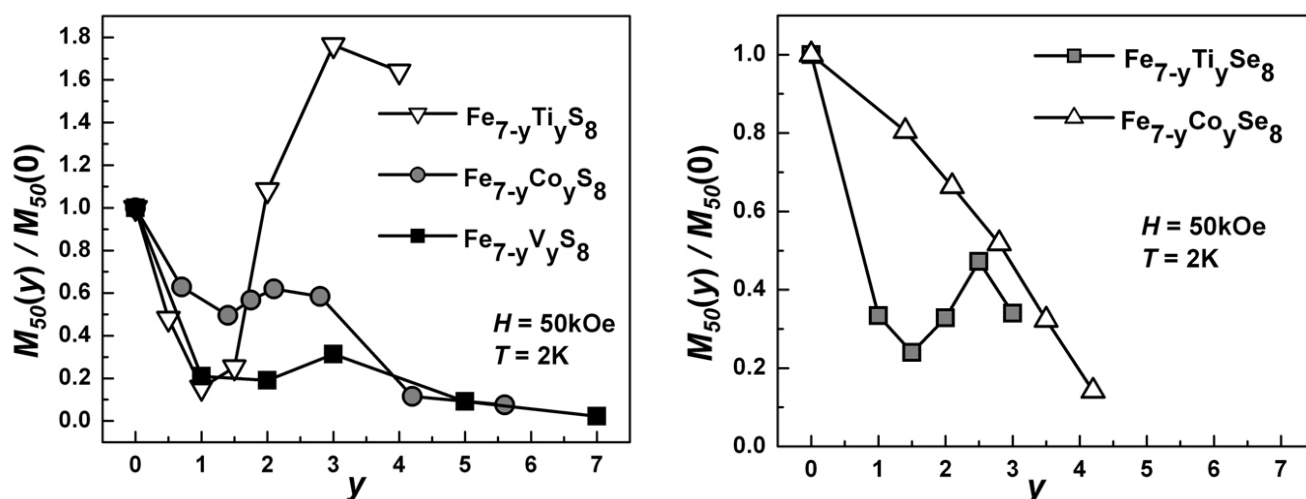


Рис. 7. Приведенная намагниченность $M_{50}(y)/M_{50}(0)$ сульфидов $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ и селенидов $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ в зависимости от концентрации замещающего элемента. Значения намагниченности получены при температуре 2 К в поле 50 кЭ.

Для того, чтобы выяснить, как распределяются в решетке ионы Fe и ионы замещающих элементов (Ti или Co), в работе были проведены нейтронографические исследования сульфидов $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}$ и $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{S}_8$ с помощью дифрактометра высокого разрешения HRPT. Анализ полученных дифракционных картин показал, что замещение не является статистическим, а характер распределения зависит от сорта замещающих $3d$ ионов. Это видно из таблицы 2, в которой представлены данные о заселенности катионных слоев, полученные из расчета нейтронограмм. Из таблицы 2 следует, что как в соединении $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}$, так и в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{S}_8$, распределение ионов железа и замещающих ионов в соседних катионных слоях существенно отличается, причем в случае замещения железа титаном различие в заселенности слоев с вакансиями и полностью заполненных слоев катионами разного сорта более выражено, чем при замещении кобальтом. Эти данные подтверждают предположения, сделанные на основе анализа поведения намагниченности при замещениях.

Заселенность катионных слоев в соединениях $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$ и $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{S}_8$ по данным нейтронографии.

Соединение	Катионный слой	Заселенность		
		Fe	Ti	Вакансия
$\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$				
	Слой без вакансий	76.6%	23.4%	0
	Слой с вакансиями	22.3%	53%	24.7%
$\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{S}_8$				
	Слой без вакансий	62.2%	37.8%	0
	Слой с вакансиями	37.1%	37.9%	25%

Выявленное с помощью магнитных и нейтронографических измерений различие в степени разделения атомов железа, титана, ванадия и кобальта в катионных слоях соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ 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 они отстоят друг от друга в ряду 3d переходных металлов. Менее выраженное разделение катионов разного сорта по соседним слоям в случае селенидов $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ по сравнению с сульфидами, по-видимому, обусловлено меньшим перекрытием 3d-орбиталей из-за увеличенных межатомных расстояний и, следовательно, большей локализацией 3d электронов.

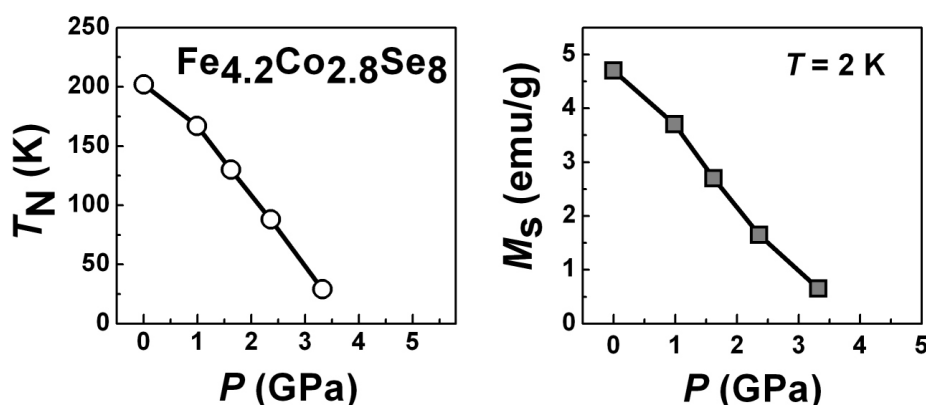


Рис. 8. Зависимость температуры магнитного упорядочения (слева) и спонтанной намагниченности (справа) от давления для соединения $\text{Fe}_{4.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$.

Впервые показано, что температура Нееля и намагниченность соединения $\text{Fe}_{4.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$ при температуре 2 К уменьшаются с повышением давления, и что дальний магнитный порядок исчезает при критическом давлении около 4 ГПа (рис. 8). В целом, полученные для $\text{Fe}_{4.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$ данные согласуются с результатами исследования влияния давления на структуру и свойства пирротина

Fe_7S_8 , однако исчезновение дальнего магнитного порядка в $\text{Fe}_{4.2}\text{Co}_{2.8}\text{Se}_8$, как и ожидалось, происходит при меньшем давлении, чем в пирротине.

Обнаружено, что отжиги при различных температурах оказывают сильное влияние на структуру соединений $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$. Низкотемпературный отжиг образцов $\text{Fe}_{7-y}\text{Co}_y\text{Se}_8$ приводит к значительному падению намагниченности, и даже к понижению температуры Нееля. Термообработка при низких температурах (200 °С) наряду с изменением степени упорядочения вакансий в основной фазе, вызывает образование тетрагональной парамагнитной фазы типа $\beta\text{-Fe}_{1+\delta}\text{Se}$. Установлено, что наблюдаемые изменения являются обратимыми и, что отжиг при температуре 900 °С и последующая закалка приводят к восстановлению, как исходной структуры, так и магнитных свойств.

В пятой главе представлены результаты исследования анионного замещения на структуру, распределение вакансий в катионных слоях, фазовые превращения и магнитные свойства систем $\text{Fe}_7\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$, $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$.

На примере соединения $\text{Fe}_7\text{S}_4\text{Se}_4$ показано, что замещение серы селеном в системе $\text{Fe}_7(\text{S,Se})_8$ 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 $\text{Fe}_7\text{S}_4\text{Se}_4$ значительно по сравнению с намагниченностью исходных соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 .

Результаты, полученные нами для $\text{Fe}_7\text{S}_4\text{Se}_4$, находятся в хорошем согласии с опубликованными ранее данными. Получены новые данные о поведении теплового расширения, свидетельствующие об исчезновении структурного перехода типа порядок-беспорядок в $\text{Fe}_7\text{S}_4\text{Se}_4$, который наблюдался в незамещенных соединениях (рис. 9). Эти данные подтверждают результаты структурных исследований о том, что замещение серы селеном препятствует

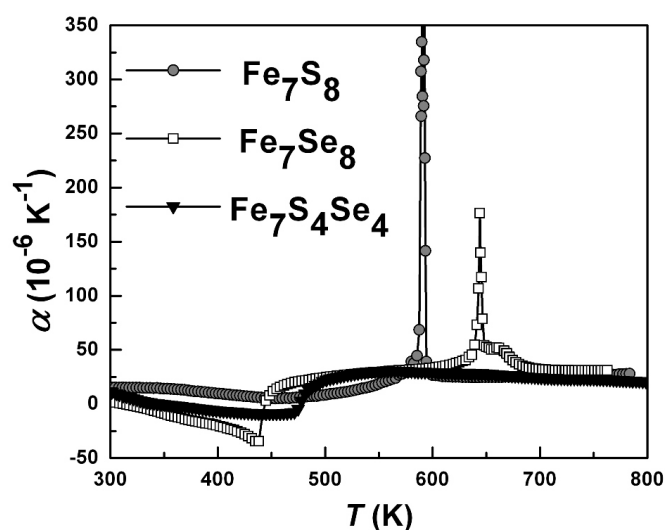


Рис 9. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения образцов Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 и $\text{Fe}_7\text{S}_4\text{Se}_4$.

упорядочению вакансий в катионных слоях и формированию сверхструктур в соединениях типа $\text{Fe}_7(\text{S,Se})_8$ со смешанной халькогенной подрешеткой.

Впервые синтезированы образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с замещением селена теллуром. Установлено, что рост концентрации теллура в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ выше $y = 0.1$ приводит к образованию второй фазы с тетрагональной структурой типа PbO . При замещении селена теллуром в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ выявлено резкое падение результирующей намагниченности, по-видимому, из-за разупорядочения вакансий в основной фазе типа NiAs , а также из-за появления новой фазы.

Показано, что замещение селена теллуром в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ до концентрации $y = 0.5$ не приводит к появлению на рентгенограммах новых пиков. Все образцы $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ до $y = 0.5$ являются однофазными со слоистыми сверхструктурами типа NiAs и проявляют парамагнитное поведение.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что замещение железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{S, Se}$) 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 $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Co}$) ($\text{X} = \text{S, Se}$) 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 $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{X}_8$ происходит уменьшение периода сверхструктуры в направлении перпендикулярном плоскости слоев.

2. Установлено, что замещенные соединения $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Ti, Co}$) ($\text{X} = \text{S, Se}$) 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 1C 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 при нагревании.

3. Впервые показано, что в системах $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{S}_8$ и $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{Se}_8$ 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 $Fe_{7-y}M_yX_8$ 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 $\beta-Fe_{1+\delta}Se$. 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_7Se_8 .

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК

1. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $Fe_{7-y}M_yX_8$ 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. – Vol. 27. – P. 286003(12pp).
2. Crystal structure, phase transitions and magnetic properties of pyrrhotite-type compounds $Fe_{7-x}Ti_xS_8$ / 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.
3. Pseudobinary $Fe_4Ti_3S_8$ 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.

Тезисы докладов в трудах конференций

1. 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 // 20th International Conference on Magnetism (ICM-20), Barcelona, Spain. – 2015. – P. TH.C – P12.
2. Effect of iron substitution by cobalt on the crystal structure and phase transition of $Fe_{7-y}Co_yX_8$ ($X = S, Se$) 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. – С. 43
3. Халькогениды железа Fe_7X_8 ($X = S, Se$): влияние замещения железа титаном и кобальтом на структуру и магнитные свойства / П. Н. Г. Ибрагим, 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.
4. Влияние замещения и термообработки на структуру и свойства синтетического пирротина / Н. В. Селезнева, П. Н. Г. Ибрагим, 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.

5. Effect of titanium for iron substitution on the magnetic state of $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ and $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{Se}_8$ systems / N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva, A. S. Volegov // Moscow international symposium on magnetism (MISM) – 2014. – P. 289.
6. Substitution and pressure effects on the magnetic properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ 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.
7. Chalcogenide compounds of the Fe_7X_8 type: substitution effects on the crystal structure and properties / N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva, A. S. Volegov // 9th international conference of transition elements (SCTE-2014). Genova, Italy. – 2014. – P. 188.
8. Crystal Structure and magnetic order in layered compounds $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ / 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.
9. 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. Структурные и магнитные фазовые превращения в соединениях $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ / 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.
11. Ибрахим, П. Н. Г. Синтез и структура новых халькогенидов переходных металлов типа M_7X_8 / 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.

Цитированная литература

- [1] Johnston, D. C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides / D. C. Johnston // Advances in Physics. – 2010. – Vol. 59. – P. 803 – 1061.
- [2] 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. – Vol. 74. – P. 124503.
- [3] 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. – Vol. 30. – P. 1929 – 1943.
- [4] Wang, H. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$) / H. Wang, I. Salveson // Phase Transition. – 2005. – Vol. 78. – P. 547–567.
- [5] Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 ; a powder neutron diffraction study / A. V. Powell, P. Vaqueiro , K. S. Knight, L. C. Chapon, R. D. Sanchez // Physical Review B. – 2004. – Vol. 70. – P. 014415.
- [6] Sato, M. Magnetic properties and anisotropy of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ / M. Sato, T. Kamimura, T. Iwata // Journal of Applied Physics – 1985. – Vol. 57. – P. 3244 – 3246.
- [7] Magnetic phase diagram of $(\text{Fe,Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn,Ti})\text{Sb}$ / M. Sato, T. Kamimura, T. Shinohara, T. Sato. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 1990. – Vol. 90–91. – P. 179 – 180.
- [8] Terzieff, P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 / P. Terzieff // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1982. – Vol. 43. – P. 305 – 309.
- [9] Ericsson, T. Superstructure formation and magnetism of synthetic selenian pyrrhotites of $\text{Fe}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ $y \leq 1$ composition / T. Ericsson, O. Amcoff , P. Nordblad // European Journal of Mineralogy – 1997. – Vol. 9. – P. 1131– 1146.