

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Козлякова Екатерина Сергеевна

**Особенности магнитного упорядочения в новых соединениях
с катионами железа**

01.04.09 - физика низких температур

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. Волкова О. С.

д.х.н., доцент Чареев Д. А.

Москва, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Особенности магнитного упорядочения в соединениях с катионами железа	9
§1.1. Особенности кристаллического упорядочения соединений с катионами железа	9
§1.2. Низкоразмерные и фрустрированные магнетики на основе железа	12
§1.3. Сверхпроводники на основе железа	17
Глава 2. Взаимосвязь магнитных свойств и кристаллической структуры в объектах исследования и родственным им соединениях	20
§2.1. Оксоселениты переходных металлов	20
§2.2. Фосфаты железа и соединения со структурой говардэвансита	22
§2.3. Молибдаты железа и соединения со структурой глазерита	26
§2.4. Халькогениды железа	29
§2.5. Обоснование выбора объектов исследования	32
Глава 3. Методики синтеза, исследования образцов и анализа экспериментальных данных.....	33
§3.1. Методы получения образцов	33
§3.2. Методики исследования химического состава и кристаллической структуры образцов.....	33
§3.3. Вибрационная и СКВИД-магнитометрия	34
§3.4. Методика калориметрических измерений	36
§3.5. Дополнительные методики исследования магнитных свойств (мессбауэровская спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и другие)	38
Глава 4. Ферромагнитные пилообразные цепочки спинов в оксоселените железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$	40
§4.1. Строение магнитной подсистемы и ее аналоги в других соединениях	40
§4.2. Магнитные свойства порошков	42
§4.3. Магнитные свойства монокристаллов	45
§4.3. Мёссбауэровская спектроскопия порошков	47
§4.5. Расчеты из первых принципов обменных взаимодействий	49
§4.6. Выводы из главы 4	50
Глава 5. Регулировка физических свойств смешанного фосфата железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ за счет легирования натрием	52
§5.1. Строение магнитной подсистемы и синтез образцов	52
§5.2. Фазовые переходы и магнитные свойства	53
§5.3. Диэлектрическая проницаемость	58
§5.4. ЭПР спектроскопия	59

§5.5. Выводы из главы 5	61
Глава 6. Треугольная решетка спинов в молибдате таллия-железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$	63
§6.1. Строение магнитной подсистемы и синтез	63
6.2. Фазовые переходы и магнитные свойства	63
§6.3. Расчеты из первых принципов обменных взаимодействий	66
§6.4. Мёссбауэровская спектроскопия	66
§6.5. Выводы из главы 6	68
Глава 7. Сосуществование магнетизма и сверхпроводимости в халькогенидах железа	69
§7.1. Строение магнитной подсистемы и синтез тетрагональных халькогенидов железа на основе теллура	69
§7.2. Магнитные свойства халькогенидов	70
§7.3. Удельное сопротивление и эффект Холла	75
§7.4. Выводы из главы 7	77
Заключение	78
Список работ, опубликованных автором по теме диссертации	79
Список литературы	81

Введение

Актуальность исследования

Благодаря накопленным за последнее столетие экспериментальным данным, появились свидетельства общности многих квантовых кооперативных явлений: сверхпроводимости, магнетизма, волн спиновой и зарядовой плотности, бозе-эйнштейновской конденсации и др. В свою очередь, многие проблемы физики конденсированного состояния можно рассматривать в рамках более глобальной научной задачи – поиска общей картины формирования квантовых основных состояний материи, к которым относятся также многие задачи космологии, физики элементарных частиц, сверххолодных газов и других. Таким образом, поиск взаимосвязей между отдельными физическими явлениями и, в частности, между особенностями формирования квантовых основных состояний в конденсированных средах, является одной из самых **актуальных и фундаментальных научных задач** современной физики.

Одним из способов решения этой научной задачи является дальнейшее накопление экспериментальных данных об особенностях формирования квантового основного состояния различных систем. Поэтому **данная работа направлена на** исследование процессов формирования квантового основного состояния в новых, ранее неизученных соединениях, что позволит устранить существующие пробелы в области физики конденсированного состояния вещества и квантовых кооперативных явлений.

В качестве **объектов исследования** были выбраны соединения с катионами железа, сведений о магнитном упорядочении в которых не было найдено в литературных источниках. Железо входит в пятерку самых распространенных элементов земной коры, однако литературные данные о магнитных свойствах его соединений содержат значительные пробелы. Так, довольно подробно изучены свойства металлического железа, его оксидов и гидроксидов, сплавов и интерметаллидов, однако количество научных публикаций об особенностях магнитного упорядочения сложных солей железа значительно уступает аналогичным публикациям для соединений на основе ионов с низкими значениями суммарного спина $S = 1/2$ (Cu^{2+} , V^{4+} , Ti^{3+}) и $S = 1$ (V^{3+} , Ni^{2+}). Это может быть вызвано тем, что большинство теоретических моделей в настоящее время хорошо проработаны как раз для систем с низкими значениями спина [1], в то время как изучение более сложных систем с высокими значениями спина, например, для некоторых редкоземельных и d-элементов (в высокоспиновом состоянии $S = 5/2$ для Fe^{3+} , $S = 2$ для Fe^{2+}), только начинает набирать обороты.

В последнее время интерес к соединениям с высокими значениями спина магнитного иона значительно усилился благодаря открытию среди них низкоразмерных магнетиков и высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Эти два явления – магнетизм и

сверхпроводимость – долгое время считались «несовместимыми», однако после обнаружения сверхпроводимости в сложных оксидах переходных металлов стало очевидно, что между явлениями есть общность. Первыми соединениями, в которых наблюдали взаимосвязь между магнитным упорядочением и сверхпроводимостью, стали сверхпроводники на основе антиферромагнетика La_2CuO_4 [2], а к настоящему моменту известно уже более сотни подобных соединений, в том числе и открытый в 2006 году класс сверхпроводников на основе железа [3]. **Одной из задач данной работы** является поиск взаимосвязей между сверхпроводимостью и магнетизмом в подклассе железных сверхпроводников – халькогенидах железа.

В последние годы интерес физиков-экспериментаторов «сместился» к веществам с пониженной размерностью магнитной подсистемы и фрустрацией обменного взаимодействия. В некоторых таких соединениях основным квантовым состоянием является спиновая жидкость свойства которой во многих аспектах близки к свойствам электронной жидкости в сверхпроводниках. Кроме того, спиновая жидкость представляет собой многочастичную запутанную квантовую систему и представляет интерес не только с точки зрения теоретической физики, но также и прикладной – такие системы могут найти практическое применение при построении квантовых компьютеров. Поэтому **одной из важнейших задач данной работы** является поиск среди объектов исследования новых низкоразмерных магнетиков и изучение их магнитных свойств.

Цель работы

Установление процессов формирования квантового основного состояния в новых соединениях с катионами железа.

Задачи работы:

- Поиск неисследованных соединений с катионами железа;
- Изучение процессов магнитного упорядочения в этих соединениях, используя результаты измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости, теплоемкости, полевых зависимостей намагниченности и др.;
- Поиск взаимосвязи между магнитными свойствами в этих соединениях и проявлением других квантовых кооперативных явлений (сверхпроводимости и др.).

Научная новизна работы

В настоящей работе впервые установлены механизмы формирования и параметры магнитного упорядочения нескольких соединений:

- Впервые установлены температуры формирования дальнего магнитного порядка в смешанном фосфате железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ со структурой говардэвансита. Данное соединение

является редким примером магнетика, который сначала магнитоупорядочивается при $T_{N2} = 45.5$ К, а затем трансформируется в неколлинеарную структуру при $T_{N1} = 16$ К.

- Впервые обнаружено, что внедрение ионов натрия Na^+ в полости кристаллической структуры фосфата $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ приводит к подавлению одного из фазовых переходов, наблюдающихся в родительском соединении. Дополнительное ферромагнитное взаимодействие в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, вызванное перераспределением зарядов в подсистеме железа может привести к нарушению сложной системы обменных взаимодействий, что в конечном итоге приводит к подавлению второго фазового перехода, в отличие от $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$.
- Впервые установлены температуры магнитного упорядочения молибдата таллия-железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$, отвечающие различным магнитным конфигурациям при $T_{N1} = 6.2$ К и $T_{N2} = 5.7$ К.
- Впервые получены монокристаллы тетрагональных халькогенидов железа методом кристаллизации в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов в условиях стационарного градиента температур с химическим составом $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $0.05 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0.08 < x < 0.7$, $0.08 < y < 0.14$ и измерены их магнитные и сверхпроводящие свойства.

Практическая и теоретическая значимость

В результате проведения комплексного исследования новых материалов были получены приоритетные данные об основных закономерностях магнитного упорядочения ранее неизученных соединений. Полученные данные стимулировали развитие теоретических представлений о природе магнетизма в данных материалах. Полученные результаты могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием квантовых компьютеров, сверхпроводящих кабелей и магнитных сенсоров.

Положения, выносимые на защиту:

1. Формирование ферримагнитного упорядочения в оксоселените железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ происходит при $T_N = 105$ К. Пониженная размерность магнитной подсистемы, составленной из пилообразных цепочек Fe^{3+} , проявляется в виде корреляционного максимума на кривой $\chi(T)$.
2. Соединение $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ со структурой говардэвансита магнитоупорядочивается при $T_{N2} = 45.5$ К, а затем трансформируется в неколлинеарную магнитную структуру при $T_{N1} = 16$ К.
3. Внедрение ионов натрия Na^+ в полости кристаллической структуры смешанного фосфата $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ приводит к подавлению одного из фазовых переходов, наблюдающихся в родительском соединении. В соединении состава $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ упорядочение наблюдается только при $T_N = 33$ К. Аномалия на $\chi(T)$ в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ при $T^* \sim 135$ К связана с диэлектрическими свойствами соединения.

4. Формирование антиферромагнитного упорядочения в молибдате таллия-железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ происходит через серию фазовых переходов при $T_{N1}=6.2\text{K}$ и $T_{N2}=5.7\text{K}$, отвечающих различным конфигурациям магнитной подсистемы.
5. В монокристаллах халькогенидов железа составов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $0.05 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0.1 < x < 0.3$, $0.08 < y < 0.14$ наблюдается как магнитный фазовый переход, так и сверхпроводящий.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и симпозиумах: Joint European Magnetic Symposia (Майнц, Германия, 2018), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, Россия, 2014 и 2017), 16th European Conference on Solid State Chemistry, (Глазго, Великобритания, 23-26 июля 2017), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», «Ломоносов-2013», «Ломоносов-2012» (Москва, Россия), III International Conference for Young Scientists “Low temperature physics - 2012” (Харьков, Украина), XXV-я Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, Россия, 2014).

Публикации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, одном патенте и тезисах 9 докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад соискателя

В основу диссертации положены результаты оригинальных научных исследований, проведенных автором в период 2010 - 2018 гг. Личный вклад автора заключается в синтезе тетрагональных халькогенидов железа, планировании, подготовке и проведении экспериментов по измерению термодинамических и магнитных свойств исследуемых соединений, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на научных конференциях. Основная часть работы выполнена автором в лаборатории квантовых кооперативных явлений на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Измерения методом сквид-магнитометрии теллуридов железа проведены автором во время стажировки в Институте физики имени Кирхгофа Гейдельбергского университета (Германия). Синтез кристаллов халькогенидов железа и их химическую характеристику проводили в ИЭМ РАН.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы (117 ссылок). Работа изложена на 90 страницах машинописного текста, содержит 52 иллюстрации и 6 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность Волковой О.С. (ФФ МГУ) и Чарееву Д.А. (ИЭМ РАН) за грамотное руководство и неоценимую помощь при подготовке данной работы, Васильеву А.Н. (ФФ МГУ) за всестороннюю помощь в интерпретации результатов и за обеспечение исследовательских и экспериментальных возможностей, Зверевой Е.А. (ФФ МГУ) за исследования методом ЭПР и ценные комментарии и советы при подготовке диссертации, Овченкову Е.А. (ФФ МГУ) за измерение импульсных полевых зависимостей намагниченности, Захарову К.В. (ФФ МГУ) за измерения диэлектрической проницаемости, Преснякову И.А., Соболеву А.В. и Глазковой Я.С. (ХФ МГУ) за мессбауэровские исследования, Бердоносову П.С. (ХФ МГУ), Димитровой О.В. (ГФ МГУ), Шванской Л.В. (ГФ МГУ), Хайкиной Е.Г. (БИП СО РАН), Макаровой И.П. (ИК РАН), Некрасову А.Н. (ИЭМ РАН) за синтез образцов, их химическую характеристику и монокристалльную съемку, Р. Клингелеру и К. Янне (Гейдельбергский университет, Германия) за обучение работе на СКВИД-магнитометре, А. Цирлину (Университет Аугсбурга, Германия), Т. Саха-Дасгупта и ее аспирантам (Национальный центр фундаментальных наук им. Н. Н. Бозе, Индия) за теоретическое моделирование.

В заключение автор хочет искренне поблагодарить аспирантов Кошелева А.В., Даниловича И.Л. и Денисову К.Н. (ФФ МГУ), студентов Воробьева П.А. (ФФ МГУ), а также всех сотрудников, аспирантов и студентов кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ и преподавателей Факультета наук о материалах МГУ имени Ломоносова.

Глава 1. Особенности магнитного упорядочения в соединениях с катионами железа

Провести обзор и анализ всех полученных на данный момент магнитных данных о соединениях на основе железа невозможно ввиду их огромного количества. К настоящему моменту опубликованы сотни тысяч статей, посвященных обсуждению кристаллической структуры и магнитных свойств соединений и материалов на основе железа. Поэтому в данном обзоре мы остановимся лишь на избранных примерах, иллюстрирующих характерные, либо, наоборот, уникальные типы магнитных упорядочений в соединениях на основе железа.

§1.1. Особенности кристаллического упорядочения соединений с катионами железа

Магнитные свойства соединений во многом определяются их кристаллической структурой. Химический состав и относительное пространственное расположение магнитных катионов, связывающих их лигандов или анионных группировок – этой информации зачастую оказывается достаточно для грубого предсказания возможных вариантов упорядочения магнитной подсистемы в том или ином соединении. Современные расчетные методы, позволяющие *ab initio* предсказывать величины интегралов обменного взаимодействия, также используют в качестве входных данных кристаллическую структуру, и в некоторых случаях этого оказывается достаточно для того, чтобы с высокой точностью оценить наиболее вероятный вариант магнитного упорядочения. Однако во многих случаях взаимное влияние кристаллической, магнитной и электронной подсистем оказывается настолько сложным, что подобные предсказания оказываются несостоятельны при попытке их применения для описания реальных систем. Поиск взаимосвязей между кристаллической структурой и физическими свойствами вещества был и остается краеугольным камнем физики конденсированного состояния вещества.

Железо располагается в четвертом периоде восьмой группы длиннопериодной таблицы Менделеева. Электронная конфигурация атома железа $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Основные устойчивые степени окисления железа – Fe^{2+} с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^6$ и Fe^{3+} , которому соответствует устойчивая электронная конфигурация с пятью электронами на 3d-оболочке. Кроме того, в различных соединениях реализуются весь ряд степеней окисления железа – от -2 до +6 (Таблица 1.1) [4]. Образование соединений с более высокими степенями окисления железа +7 и +8 затруднено ввиду того, что радиальная протяженность 3p и 3d орбиталей близка, из-за чего при перекрывании электронных орбиталей железа и лигандов сильное влияние оказывает принцип запрета Паули [5]. Считается, что именно по этой причине среди 3d-элементов так и не были

найденны соединения с высшей степенью окисления +8, в отличие от 4d и 5d-элементов, где соответствующие p и d-орбитали сильнее различаются по радиальной протяженности.

Из-за особенностей симметрии 3d-орбиталей наиболее часто встречающимися типами окружения для ионов железа являются октаэдрическое и тетраэдрическое, однако встречаются также пирамидальное, бипирамидальное, додекаэдрическое и другие (Таблица 1.1). Спиновое состояние в наиболее стабильных степенях окисления определяется типом окружения и химическим составом лигандов. Так, для железа реализуются все возможные спиновые состояния: от низкоспинового $S = 0$ (Fe^{2+}) и $S = \frac{1}{2}$ (Fe^{3+}) до высокоспинового $S = 2$ (Fe^{2+}) и $S = \frac{5}{2}$ (Fe^{3+}). Примеры соединений, в которых реализуются различные спиновые состояния железа приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.1 Координационные полиэдры железа в различных степенях окисления [4]

Степень окисления	КЧ	Стереохимия	Соединение железа
-2 (d^{10})	4	Тетраэдр	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
-1 (d^9)	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$
0 (d^8)	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$
	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]$
	7	Одношапочный октаэдр	$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$
1 (d^7)	2	Линейная	$[\text{FeO}_2]^{3-}$
	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
	9		$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2]$
2 (d^6)	4	Тетраэдр	$[\text{FeCl}_4]^-$
	4	Плоский квадрат	$\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{FeBr}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3\}]^+$
	5	Квадратная пирамида	$[\text{Fe}(\text{OAs}(\text{CH}_3)_3)_4(\text{ClO}_4)]^+$
	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	7		$[\text{Fe}(\eta^4\text{-B}_4\text{H}_8)(\text{CO})_3]$
	8		$[\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$
	10	Сендвич	$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$
3 (d^5)	3	Плоская	$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3]$
	4	Тетраэдр	$[\text{FeCl}_4]^-$
	5	Квадратная пирамида	$[\text{Fe}(\text{acac})_2\text{Cl}]$
	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
	7	Пентагональная бипирамида	$[\text{Fe}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$

	8	Додекаэдр	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]^-$
4 (d^4)	6	Октаэдр	$[\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^{2+}$
5 (d^3)	4	Тетраэдр	$[\text{FeO}_4]^{3-}$
6 (d^2)	4	Тетраэдр	$[\text{FeO}_4]^{2-}$

Таблица 1.2 Электронные спиновые состояния железа [4]

Суммарный спин (S)	Ион	Электронная конфигурация	Окружение	Примеры соединений
0	Низкоспиновый Fe^{2+}	t_{2g}^6	октаэдрическое	желтая кровяная соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
$\frac{1}{2}$	Низкоспиновый Fe^{3+}	t_{2g}^5	октаэдрическое	красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
1	Высокоспиновый Fe^{6+}	e^2	тетраэдрическое	$\text{Ba}[\text{FeO}_4]$
$3/2$	Промежуточный Fe^{3+}	$d_{x^2-y^2}^2 d_{yz}^1 d_{xz}^1$ $d_{z^2}^1$	квадратно-пирамидальное	$\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{Cl}$, где R – алкильный радикал
2	Высокоспиновый Fe^{2+}	$t_{2g}^4 e_g^2$	октаэдрическое	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$5/2$	Высокоспиновый Fe^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	октаэдрическое	ацетилацетонат железа $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Для того чтобы сделать грубое предсказание о магнитных свойствах соединения помимо спинового состояния и геометрического окружения необходимо знать, какие кристаллические мотивы образует подрешетка из ионов металла, характерные расстояния между ними, а также химический состав лигандов или анионных группировок. Информация о характерных расстояниях позволяет оценить вклад прямого обменного взаимодействия между катионами железа в общую картину магнитного упорядочения - ионный радиус составляет от 63 до 92 пм для Fe^{3+} и от 77 до 106 пм для Fe^{2+} (база данных WebElements Шеффилдского университета, Великобритания). Информация о кристаллических мотивах и химическом составе лигандов или анионных группировок позволяет в некоторых случаях грубо оценить тип обменного взаимодействия (косвенное 180° антиферромагнитное или 90° ферромагнитное обменное взаимодействие для связей М-О-М), а также возможность формирования низкоразмерных магнитных структур: решеток типа кагоме, спиновых лестниц, изолированных цепочек, тетрамеров, димеров и т.д. Немаловажной оказывается информация об электронных транспортных свойствах соединения: с ее помощью можно сделать предсказание о вкладе

электронов проводимости в процессы формирования дальнего магнитного порядка за счет РККИ-взаимодействия или двойного обмена.

Однако в большинстве случаев картина различных типов взаимодействий, оказывающих влияние на магнитное упорядочение, оказывается настолько сложной, что «последнее слово» в конечном итоге оказывается за экспериментаторами. Взаимное влияние различных типов обменного взаимодействия между ионами железа и кристаллической структуры, электронов проводимости и локализованных магнитных моментов приводит к огромному разнообразию типов и способов формирования магнитного упорядочения в реальных системах.

§1.2. Низкоразмерные и фрустрированные магнетики на основе железа

В последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных оксогалогенидам переходных металлов, содержащим группировки на основе р-элементов с неподеленной электронной парой (такие как Se^{4+} , Te^{4+} , Sb^{3+} и другие). Интерес физиков-экспериментаторов к этим соединениям вызван присутствием в структурах кристаллических мотивов, характерных для низкоразмерных магнетиков. Следует отметить, что к данному классу веществ также относятся оксоселениты железа, которые являются *объектами исследования в рамках данной диссертационной работы*. В этом параграфе будут рассмотрены некоторые показательные примеры различных типов магнитного упорядочения в этих и некоторых других соединениях.

Магнитные кластеры

О существовании низкоразмерного магнетизма в соединениях на основе ионов Fe^{3+} сообщали авторы работы [6], изучившие соединения $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ и Br). В структуре этих соединений присутствуют плоские магнитные тетрамеры, образованные искаженными октаэдрами $[\text{FeO}_6]$, связанными между собой по граням (рис.1). Тетрамеры $[\text{Fe}_4\text{O}_{16}]^{20-}$ соединены между собой группировками $[\text{Te}_4\text{O}_{10}\text{X}_2]^{6-}$ и образуют слоистую структуру, слои которой не заряжены и связаны только силами Ван-дер-Ваальса.

Предполагается, что основные обменные взаимодействия представляют собой суперобмен через ионы кислорода по ребрам тетрамера (J_1) и по его диагонали (J_2) (рис.2 (левая панель)). Углы Fe-O-Fe в тетрамере составляют $95-110^\circ$. Обработка авторами экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi(T)$ с учетом взаимодействий между тетрамерами ($z'J'$) показала, что основные обменные интегралы J_1 и J_2 являются слабо антиферромагнитными, в то время как междимерные взаимодействия являются ферромагнитными и в примерно в 3-5 раз меньше по абсолютному значению.

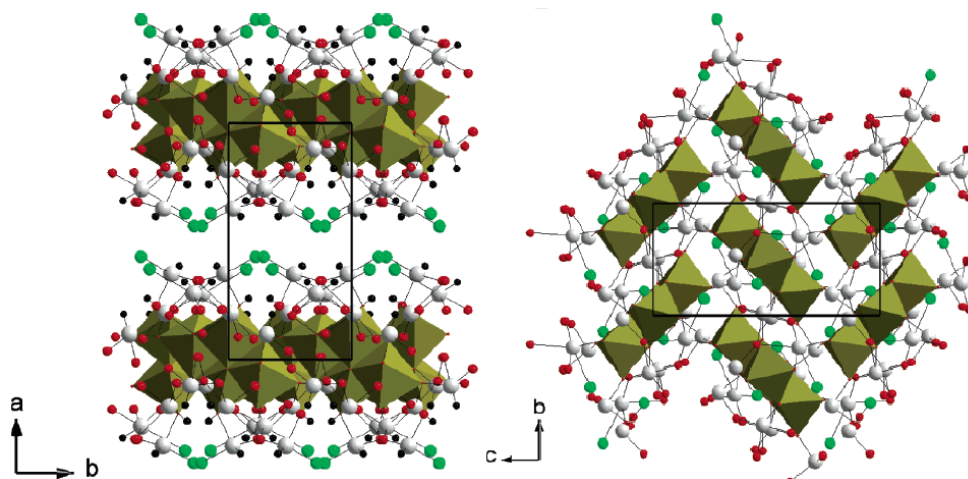


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ и Br). Октаэдры $[\text{FeO}_6]$ обозначены зелеными полиэдрами, ионы Te^{4+} - серыми сферами, O^{2-} - красными, Cl/Br – зелеными. Черными сферами обозначены неподеленные электронные пары теллура. [6]

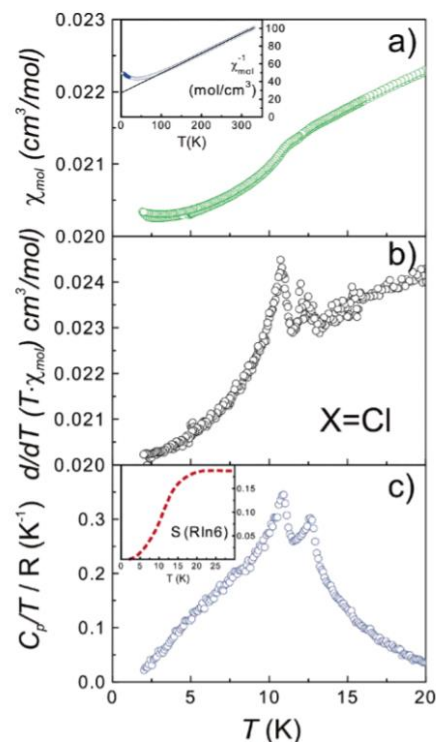
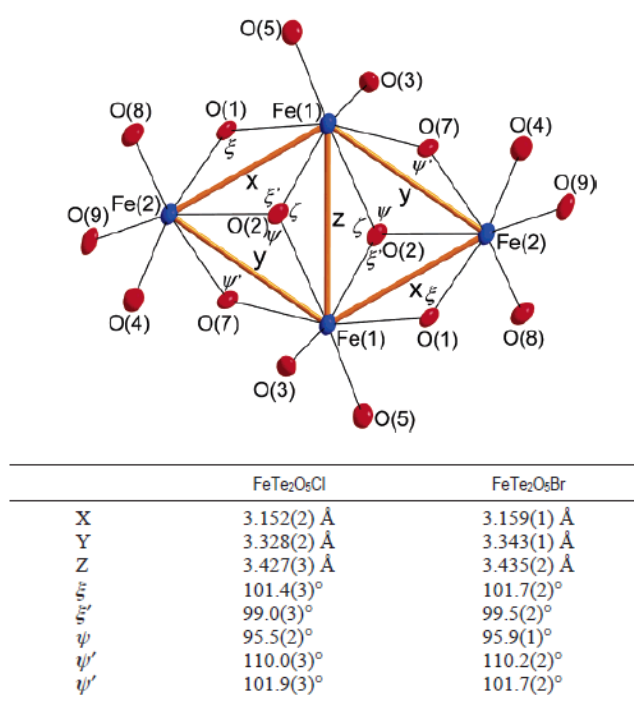


Рис. 2. Левая панель: структура тетрамера $[\text{Fe}_4\text{O}_{16}]^{20-}$. Правая панель: экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости (черные кружки) и их теоретическое описание с помощью модели взаимодействующих димеров (красная линия). [6]

Поскольку обменные взаимодействия в тетрамере аниферромагнитны, близки по величине и образуют треугольные мотивы, следует ожидать также разупорядочивающего влияния фрустрации на магнитную подсистему $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{X}$. Межтетрамерное взаимодействие приводит в конечном итоге к дальнему магнитному порядку с температурой Нееля T_N около 9.7 К для $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$. Магнитное упорядочение в $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ происходит в две ступени - ~11 К и 12.6 К, обе аномалии наблюдаются как на температурных зависимостях магнитной восприимчивости,

так и теплоемкости (рис.2 (правая панель)). При этом температура Вейсса Θ_{CW} , полученная из обработки высокотемпературной части магнитной восприимчивости $\chi(T)$ законом Кюри-Вейсса, составляет -98 и -124 К для $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Br}$ и $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$, соответственно. Сильное различие между температурой Вейсса Θ_{CW} и Нееля T_N подтверждает наличие разупорядочивающего влияния фрустрации и низкоразмерный характер магнитной подсистемы для данных соединений.

Квазиодномерные магнетики

Альтернированную зигзагообразную антиферромагнитную цепочку спинов $S = 5/2$ представляет собой магнитная подсистема соединения FeSeO_3F [7]. Цепочки составлены из соединенных по ребрам F-F и O-O искаженных октаэдров цис- $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$, а между собой цепочки соединены через вершины пирамид $[\text{SeO}_3]$ (рис 3 (a,b)). Согласно расчетам по теории функционала плотности DFT+U суперобмен Fe-O-Fe (J_1) и Fe-F-Fe (J_2) для модели изолированных цепочек составляет 20-30 К и 30-38 К, соответственно.

Симуляция методом Монте-Карло (рис. 4) позволила оценить величину междоцепочного обмена $J_{\text{inter}} \sim 4\text{-}6$ К, который по мнению авторов удовлетворительно соотносится с наблюдаемой температурой формирования дальнего антиферромагнитного порядка $T_N \sim 45$ К. «Низкоразмерный» широкий максимум на $\chi(T)$ наблюдается при ~ 75 К. Примечательно, что литературных данных о магнитных свойствах изоструктурного соединения FeTeO_3F , структура которого была уточнена в работе [8], найти не удалось.

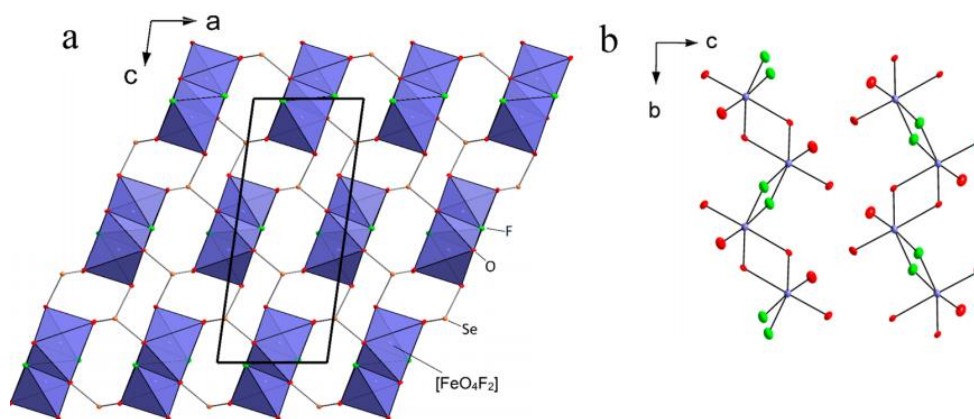


Рис. 3. Кристаллическая структура FeSeO_3F [7]. а. Цепочки соединенных по ребрам октаэдров цис- $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$ ориентированы вдоль направления $[010]$. б. Схема соединения октаэдров – по ребрам F-F (зеленым) и O-O (красным).

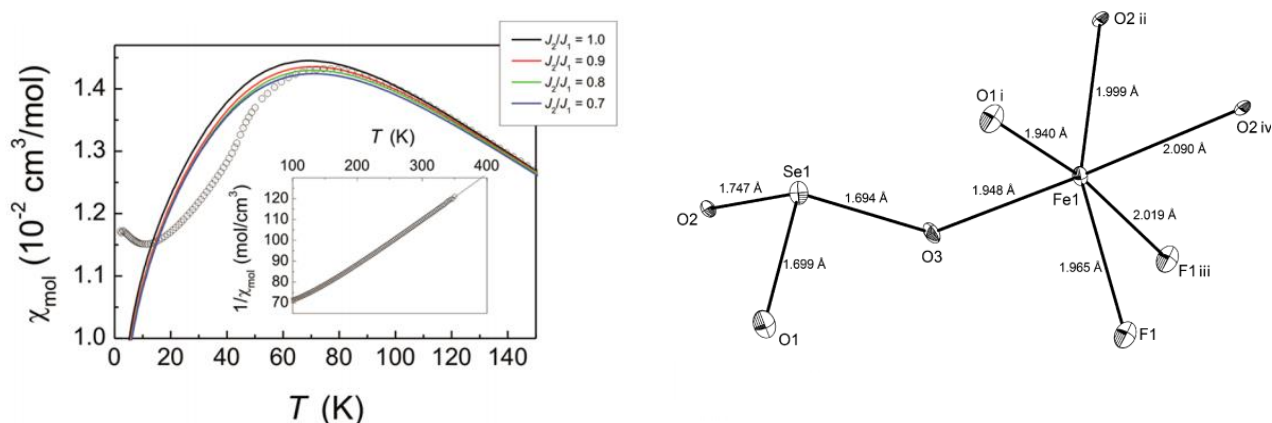


Рис. 4. Левая панель: магнитная восприимчивость FeSeO_3F , измеренная в поле 0.1 Тл (черные полые кружки). Цветными линиями обозначены результаты симуляции методом Монте-Карло для модели взаимодействующих спиновых цепочек. Правая панель: Характерные расстояния в октаэдре цис- $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$ и пирамиде $[\text{SeO}_3]$.

Квазидвумерные магнетики

В работе [9] были впервые получены и охарактеризованы кристаллы антиферромагнетика FeSbO_2F_2 с двумерной квадратной решеткой спинов $S = 5/2$. В структуре октаэдры транс- $[\text{FeO}_2\text{F}_4]$ соединены через вершины по связи Fe-F-Fe, образуя двумерные слои с квадратной подрешеткой ионов Fe^{3+} (рис. 5 (левая панель)). Слои соединены между собой через пирамиды $[\text{SbO}_4]$. Величина внутрислоевого суперобмена Fe-F-Fe была оценена исходя из модели квадратной плоской сети антиферромагнитных спинов, описанной в работе Лайнса [10] и составила порядка 20 К, что хорошо согласуется с результатами обработки высокотемпературной магнитной восприимчивости по закону Кюри-Вейсса $\Theta_{\text{CW}} = -235$ К. Температура Вейсса Θ_{CW} и внутрислоевой обмен J_{intra} соотносятся между собой как [11]:

$$\Theta_{\text{CW}} = \frac{-J_{\text{intra}} z_{nn} S(S+1)}{3} = -235 \text{ K},$$

где $z_{nn} = 4$ количество ближайших соседей в квадратном слое

Константа Кюри составила $C_{\text{CW}} = 4.37$ эме·К/моль, что соответствует высокоспиновому состоянию ионов Fe^{3+} $S = 5/2$ (рис. 5 (правая панель)).

В качестве примера фрустрированной магнитной системы на основе железа можно привести соединение $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$. [12] В отличие от большинства магнетиков, в которых фрустрация достигается за счет конкуренции антиферромагнитных обменных взаимодействий в решетке спинов с треугольными мотивами (треугольная плоская решетка, решетка кагоме), в данном случае магнитная подсистема составлена из искаженных пятиугольников и представляет собой структуру, известную как *каирская пятиугольная мозаика* (Cairo lattice) (рис. 6). Впервые экспериментально пятиугольные спиновые структуры были открыты в соединении $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [13] [14]. Однако, как в $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$, так и в $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ пятиугольная решетка спинов искажена сильнее,

чем необходимо для реализации структуры каирской мозаики. Вместо двух основных путей обменного взаимодействия (J_1 по короткой стороне пятиугольника и J_2 по четырем остальным граням) в структуре пятиугольника присутствует три неэквивалентных обменных пути J_d , J_{ab1} и J_{ab2} , к которым добавляются также два межслоевых обмена J_{c1} и J_{c2} .

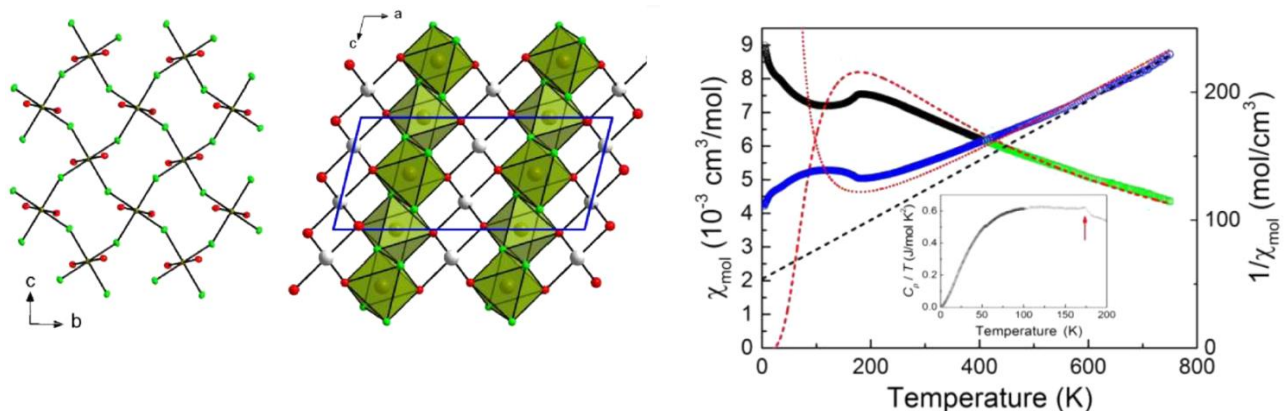


Рис. 5. Левая панель: фрагменты кристаллической структуры соединения FeSbO_2F_2 . Слева показаны слои октаэдров транс- $[\text{FeO}_2\text{F}_4]$, зеленым обозначены ионы фтора, красным – кислорода, в центре октаэдра располагаются ионы Fe^{3+} . Слои $[\text{FeO}_2\text{F}_4]_\infty$ соединены через пирамиды $[\text{SbO}_4]$. Правая панель: зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и $\chi^{-1}(T)$ для FeSbO_2F_2 , на вставке показана температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$.

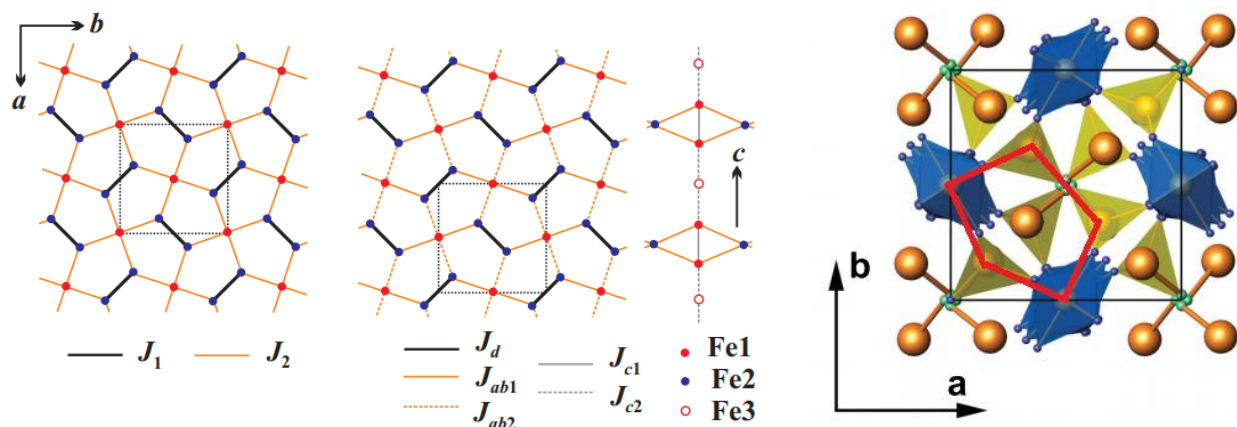


Рис. 6. Левая панель: слева изображена решетка спинов со структурой каирской пятиугольной мозаики, предполагающая всего два пути обмена – J_1 (по короткой стороне пятиугольника) и J_2 (по четырем остальным граням); справа приведена реальная структура обменов в $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$. Правая панель: фрагмент кристаллической структуры $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$ – пятиугольный фрагмент решетки, обозначенный красным, образован двумя октаэдрами $[\text{FeO}_6]$ (синие полиэдры) и тремя тетраэдрами $[\text{FeO}_4]$ (желтые полиэдры).

Обработка высокотемпературной части магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$ (рис. 7) позволила оценить константу кюри $C = 3.59(3)$ эме·К/моль, что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{\text{eff}} = 5.4\mu_B/\text{Fe}^{3+}$, близкому к теоретическому значению для высокоспинового иона Fe^{3+} . Температура Вейсса была оценена как $\theta_{\text{CW}} = -380(10)$ К, что говорит

о преимущественно антиферромагнитном типе обменных взаимодействий. Расчетное значение главного обмена, полученные моделированием по теории функционала плотности, составило $J_d = 191$ К, остальные обменные интегралы значительно слабее - $J_{ab1} = 45$ К и $J_{ab2} = 74$ К, межслоевой обмен имеет порядок $J_{c1} = 34$ К и $J_{c2} = 10$ К. Согласно термодинамическим данным и измерениям нейтронной дифракции магнитное упорядочение в $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$ происходит в три стадии с температурами $T_N = 178$ К, $T_2 = 71$ К и $T_1 = 62$ К, при этом в каждом случае магнитная структура претерпевает значительные изменения.

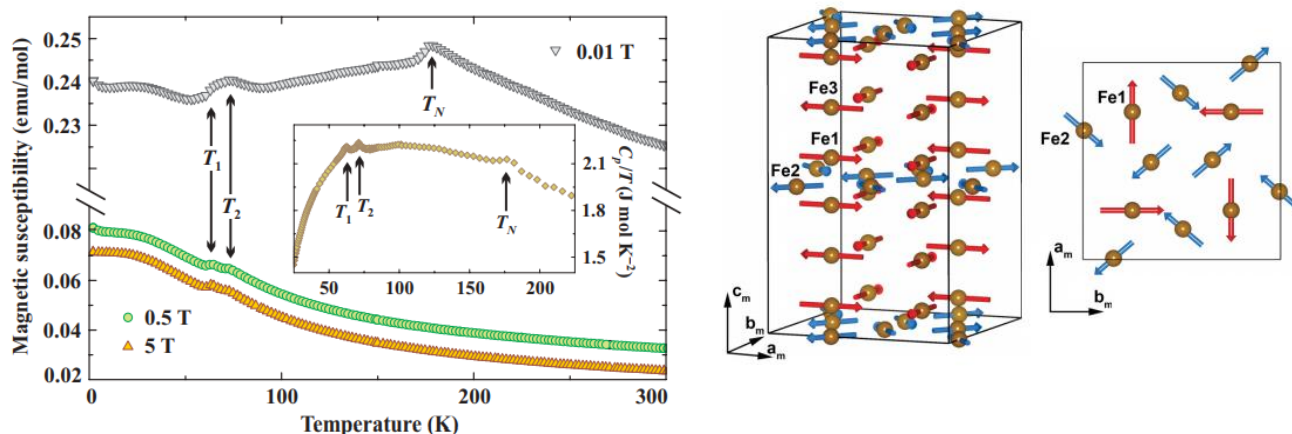


Рис. 7. Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости (на вставке), иллюстрирующие трехстадийный процесс формирования дальнего магнитного порядка в $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$. Аномалия при $T_N = 178$ К наблюдается только в слабых полях и исчезает уже при полях 0.5 Тл. Правая панель: модель неколлинеарной антиферромагнитной магнитной структуры, предложенная авторами для описания экспериментальных данных при 1.5 К. [12]

§1.3. Сверхпроводники на основе железа

К первым соединениям на основе железа, являющимся сверхпроводниками, принадлежали некоторые из открытых в 1980 году фосфидов переходных элементов RM_4P_{12} , где R – La, Y, Ce, Pr, Nd и M – Fe, Ru. Например, соединение $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ испытывало сверхпроводящий переход при температуре около $T_C \sim 4$ К. [15] Тем не менее, данные материалы представляют собой пример «классического» представления явления сверхпроводимости – в тех соединениях, где наблюдалось магнитное упорядочение, не проявлялась сверхпроводимость и наоборот.

Первыми «настоящими» сверхпроводниками на основе железа считаются слоистые оксопниктиды, пниктиды и халькогениды. [3] В данных соединениях зачастую магнитное упорядочение и сверхпроводящий переход наблюдаются друг за другом в одном и том же соединении. Природа сверхпроводимости и характер ее взаимосвязи с магнитной подсистемой в этом классе материалов до сих пор остается предметом дискуссий и темой публикаций в ведущих научных журналах. [16] [17] [18]

Отличительной данного класса соединений является слоистая структура, как и у ранее открытых купратов. Слои состоят из связанных между собой полиэдров Fe-Pn или Fe-Ch, где Pn и Ch – ионы пниктогенов или халькогенов, соответственно. Ионы железа в структуре зачастую образуют подрешетку в виде плоских или гофрированных квадратных слоев. Между собой слои разделены различными «спейсерами», в качестве которых могут выступать ионы щелочных или щелочноземельных металлов, слои La-O и др. (рис. 8) Температура сверхпроводящего перехода варьируется от нескольких кельвин (в маккинавите FeS $T_C \sim 5\text{K}$ [19]) до сотни кельвин (в монослоях тетрагонального FeSe на подложке титаната стронция $T_C \sim 100\text{K}$ [20]).

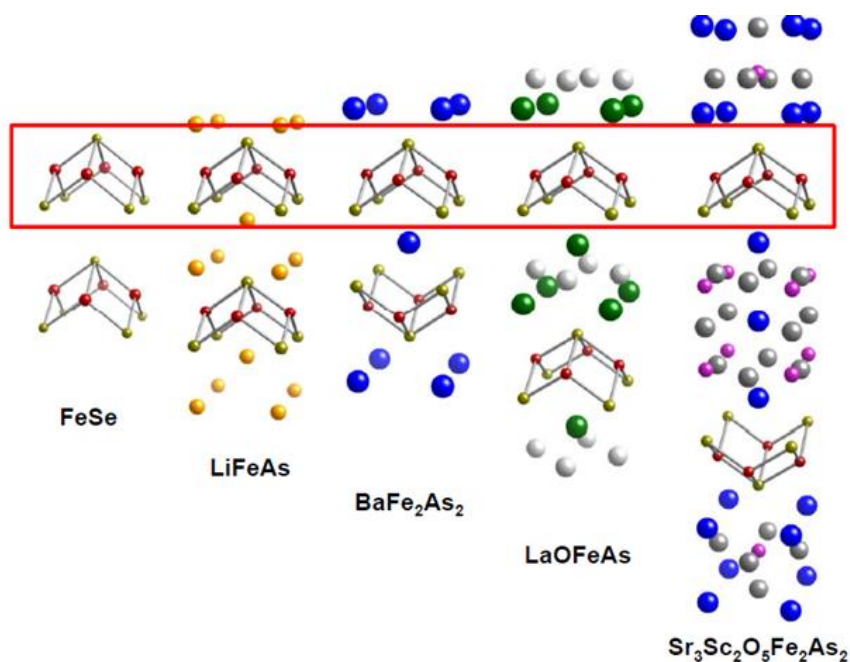


Рис. 8. Сходство структуры сверхпроводников на основе железа [21].

Многие из родительских соединений среди сверхпроводников на основе железа являются антиферромагнетиками. При изовалентном замещении или внедрении «спейсеров», приложении давления во многих случаях наблюдается куполообразная фазовая диаграмма $T_C - x$, где x – вариации состава, на которой наблюдается область сосуществования антиферромагнитного упорядочения и сверхпроводимости в одних и тех же соединениях. (рис. 9). К 2017 году подобный вид фазовой диаграммы признают универсальным для всех пниктидов и халькогенидов железа. [22].

Наиболее вероятной причиной возникновения сверхпроводимости для данного класса соединений в настоящее время считается взаимодействие между антиферромагнитной и нематической подсистемами. [16] [22] Под нематическим упорядочением подразумевается потеря вращательной симметрии электронной жидкости в результате структурных изменений или магнитных корреляций. В качестве движущей силы, приводящей в конечном итоге к возникновению сверхпроводимости, во многих случаях считаются спиновые и нематические

флуктуации, препятствующие возникновению магнитного упорядочения в сверхпроводниках на основе железа (рис. 9 (правая панель)).

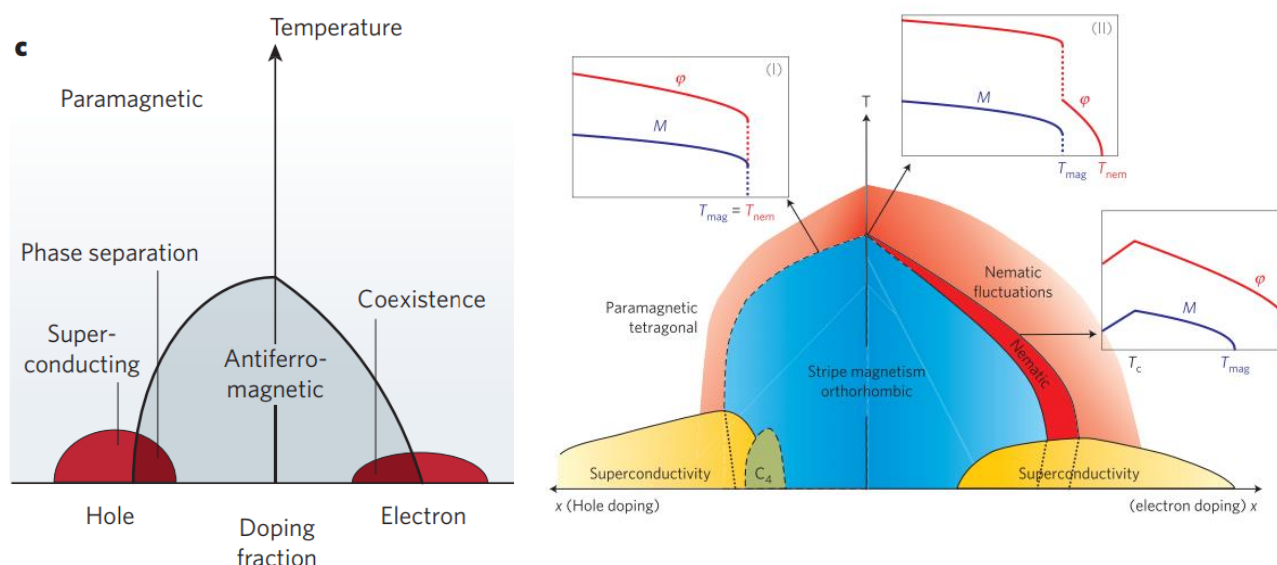


Рис. 9. Левая панель: схематическая фазовая диаграмма 2010 года для соединений типа BaFe_2As_2 , где состав может варьироваться замещением Ba на K, Fe на Co и Ru, а As на P. [23]. Правая панель: обобщенная фазовая диаграмма 2014 года сверхпроводящих и АФМ фаз для семейства сверхпроводников на основе BaFe_2As_2 , согласно которой при определенных условиях можно наблюдать сосуществование сверхпроводящего и АФМ состояния, а также нематической фазы. [24]

Тем не менее, особенности магнитного упорядочения и существование взаимосвязи сверхпроводящих свойств и магнитной подсистемы во многих сверхпроводниках на основе железа до сих пор является предметом споров и дискуссий. Только в 2017 году, согласно Google Scholar, было опубликовано около 2500 работ, посвященных исследованиям сверхпроводимости и магнетизма в сверхпроводниках на основе железа. Из них почти половина публикаций посвящена семейству халькогенидов железа, свойства которых будут подробнее рассмотрены в параграфе 2.4. главы 2.

Глава 2. Взаимосвязь магнитных свойств и кристаллической структуры в объектах исследования и родственным им соединениях

§2.1. Оксоселениты переходных металлов

Селенитная группа SeO_3^{2-} обладает пирамидальной формой, где с одной стороны от атома селена располагается неподеленная электронная пара, а с другой – атомы кислорода. Неподеленная электронная пара занимает в пространстве объем, сравнимый с размерами анионов O^{2-} или F^- [25]. В кристаллах такие электронные пары имеют тенденцию к формированию полостей, каналов или слоев, из-за чего их называют «химическими ножницами» [7]. Разнообразие кристаллических структур с низкоразмерными мотивами решеток магнитных моментов, которые могут образовывать селениты переходных металлов, делает их уникальными объектами для изучения различных типов магнитного упорядочения в материалах.

Сочетание в одной структуре селенитной группы SeO_3^{2-} и аниона O^{2-} вместе с переходным металлом приводит во многих случаях к формированию структурных магнитных кластеров. Анионы O^{2-} могут координировать одновременно три или четыре катиона металла, в то время как селенитные группы образуют внешнюю «шубу» вокруг такого кластера. Таким образом, в оксоселенитах могут присутствовать треугольные мотивы магнитных центров, что является главной особенностью систем с конкуренцией обменных взаимодействий и фрустрацией магнитной подсистемы. Ассиметрия связей М-О-М может привести к антисимметричному обменному взаимодействию Дзялошинского-Мория, которое, в свою очередь становится причиной формирования неколлинеарных магнитных структур и появления спонтанного магнитного момента.

К настоящему моменту были получены следующие оксоселениты переходных металлов: Cu_2OSeO_3 (кубическая и моноклинная фазы) и $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ (моноклинная и триклинная фазы) [26], $\text{Au}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (орторомбическая фаза) [27], $\text{Mn}_3\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ (моноклинная фаза) [28] и $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (орторомбическая фаза) [29].

Среди вышеописанных соединений были подробно изучены магнитные свойства только кубического оксоселенита меди Cu_2OSeO_3 . [30] [31] Магнитная подсистема этого соединения представляет собой кубическую гранецентрированную трехмерную решетку, составленную из тетраэдрических кластеров Cu_4 (рис. 10). Из-за неэквивалентности кристаллографических позиций меди в тетраэдре Cu_4 , модели магнитного квантового основного состояния для такой системы предполагают, что три из четырех ионов меди Cu^{2+} в кластере связаны ферромагнитным обменным взаимодействием, в то время как четвертый

– антиферромагнитным. Таким образом, суммарное спиновое состояние системы $S = 1$. Обменное взаимодействие между кластерами как минимум в 2.5 раз слабее и в конечном итоге приводит к ферромагнитному упорядочению суммарных магнитных моментов кластеров при температуре $T_C \sim 57\text{K}$. При этом величина температуры переходов сильно изменяется при приложении давления (рис. 11). [31] Из-за дополнительного влияния обмена Дзялошинского-Мория квантовое основное состояние магнитной подсистемы представляет собой несоизмеримую геликоидальную спиновую структуру с периодом в 63 нм [32].

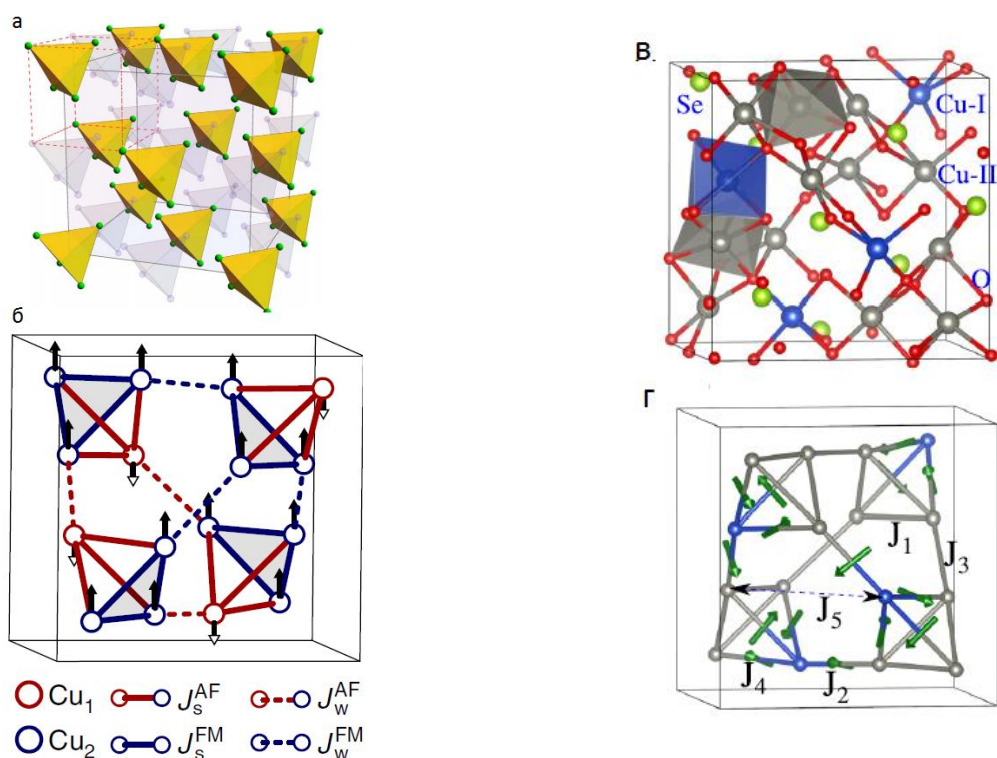


Рис. 10. а) пространственное расположение тетраэдрических кластеров Cu_4 в структуре Cu_2OSeO_3 ; б) упрощенная схема внутрикластерных и межкаластерных обменов в Cu_2OSeO_3 [30]; в) фрагмент кристаллической структуры, иллюстрирующий наличие двух позиций меди CuI (в тригональной бипирамиде – синий полиэдр), CuII (в квадратной пирамиде – серый полиэдр); г) расширенная схема обменных взаимодействий $J_1 - J_5$ с учетом взаимодействий Дзялошинского-Мория (зеленые стрелки) [32].

При воздействии магнитного поля геликоид может трансформироваться в коническую, коллинеарную ферромагнитную или скирмионную фазы [33]. Обе фазы, коническая и скирмионная, демонстрируют магнитоэлектрическую связь. [34] Однако указаний на ферроэлектрический фазовый переход до сих пор получено не было. [35] Скирмионная фаза – состояние магнитной подсистемы, при которой наблюдаются «вихри» из магнитных моментов (по мере удаления от центра спины «вихря» постепенно

разворачиваются в противоположном направлении). Обнаружение скирмионной фазы в изоляторе Cu_2OSeO_3 открывает новые перспективы для современных технологий, так как может позволить управлять магнитными вихрями с помощью электрического поля без потерь на Джоулево тепло.

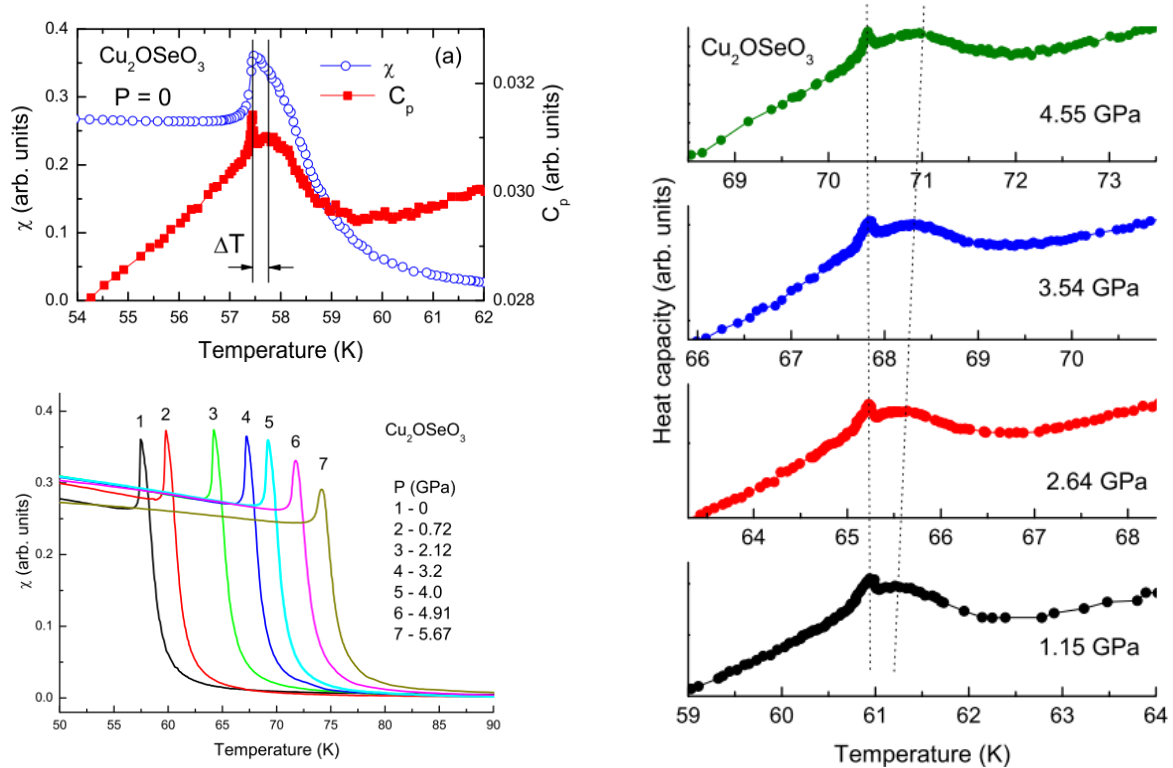


Рис. 11. Термодинамические свойства Cu_2OSeO_3 . Левая панель: (вверху) температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости, демонстрирующие аномалии в виде широкого горба и фазовый переход при $T_C \sim 57\text{K}$; (снизу) зависимость температуры магнитного упорядочения от давления на кривых магнитной восприимчивости. Правая панель: зависимость температуры магнитного упорядочения от давления на кривых теплоемкости. [31]

Обнаружение уникальных физических свойств оксоселенита меди Cu_2OSeO_3 , имеющих как фундаментальное значение, так и потенциальное практическое применение, позволяет предположить наличие полезных свойств и у других представителей данного класса материалов. Однако подробный обзор опубликованных на данный момент статей показал, что магнитные свойства других известных оксоселенитов переходных металлов практически не изучены. Так, каких-либо сведений об особенностях магнитного упорядочения оксоселенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, который является *объектом исследования в данной работе*, найти не удалось.

§2.2. Фосфаты железа и соединения со структурой говардэвансита

Среди кристаллических структур фосфатов переходных металлов наблюдается большое разнообразие структурных типов, включая туннельные и каркасные композиции.

Фосфатные группы PO_4^{3-} приводят к формированию полярных ковалентных связей между атомами с различной электроотрицательностью (индуктивный эффект). Каждый ион переходного металла M может быть связан с несколькими атомами фосфора по цепочке $M - O - P$, что ослабляет ковалентность связей металл – кислород. В этой ситуации переходные металлы могут стабилизироваться в низких степенях окисления, например, Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} в сильно искаженных кислородных полиэдрах. Подавляющее большинство фосфатов переходных металлов - антиферромагнетики.

Подробная фазовая диаграмма системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ представлена на рис. 12. Несмотря на то, что кристаллическая структура многих фосфатов железа была охарактеризована более двух десятилетий назад или ранее, информация об их магнитных свойствах во многих случаях неполна или отсутствует. В литературе можно встретить информацию о кристаллической структуре или магнитных свойствах следующих фосфатов железа: FePO_4 (тригональная [36], моноклинная, орторомбическая и фаза высокого давления [37] [38]) [39] [40] [41], его кристаллогидратах $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [40] и $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ [42]; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и его кристаллогидратах лудамите $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [43] и вивианите $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [44] [45]; Fe_3PO_7 [46], о двух полиморфных модификациях β и γ - $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [47] и некоторых др.

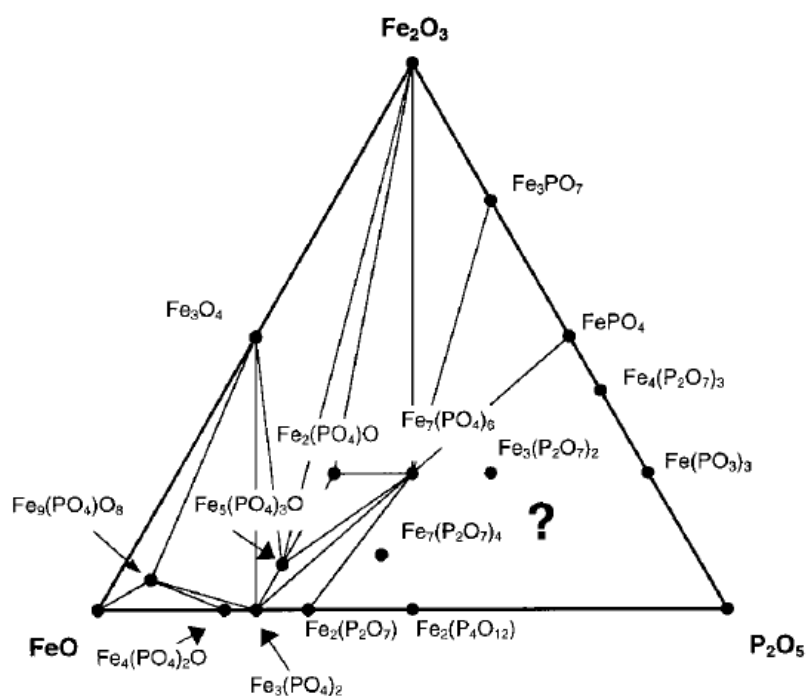


Рис. 12. Фазы в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, которые можно получить при отжиге запаянных кварцевых ампул в температурном интервале 400-900°C. [48] [49]

Наибольший интерес среди перечисленных соединений вызывает смешанный фосфат железа $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ [50], изоструктурный минералу говардэванситу $\text{NaCu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{VO}_4)_3$. Данный минерал является родоначальником целого структурного

типа с общей химической формулой $\text{Me}_3^{2+}\text{Me}_4^{3+}(\text{XO}_4)_6$ (где Me = переходный металл первого ряда, Mg ; $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Mo}$ или In). Введение переходных металлов - марганца, кобальта, никеля и меди в структуру $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ приводит к заполнению октаэдрической позиции M1 и пирамидальных позиций M3 катионами Me^{2+} , так что общая формула трансформируется в $\text{Mn}_2^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$, $\text{Co}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ [51], $\text{Ni}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$, и $\text{Cu}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ [52].

Кристаллическая структура говардэванситов хорошо изучена, однако информация об их физических свойствах в литературе практически отсутствует. Позиция трехвалентного металла может быть заполнена титаном $\text{Me}_3^{2+}\text{Ti}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [53] [54], [55], ванадием $\text{Me}_3^{2+}\text{V}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [54], [56], [57], хромом $\text{Me}_3^{2+}\text{Cr}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [54] или индием $\text{Me}_3^{2+}\text{In}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$). Легированные магнием соединения являются в основном парамагнетиками [55], [56]. Фосфат $\text{Ni}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ является антиферромагнетиком с $T_N = 47$ К. Соединения, содержащие комбинации переходных металлов с ванадием $\text{Me}_3^{2+}\text{V}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ испытывают антиферромагнитное упорядочение при температурах около 12-15 К (рис. 13) [57].

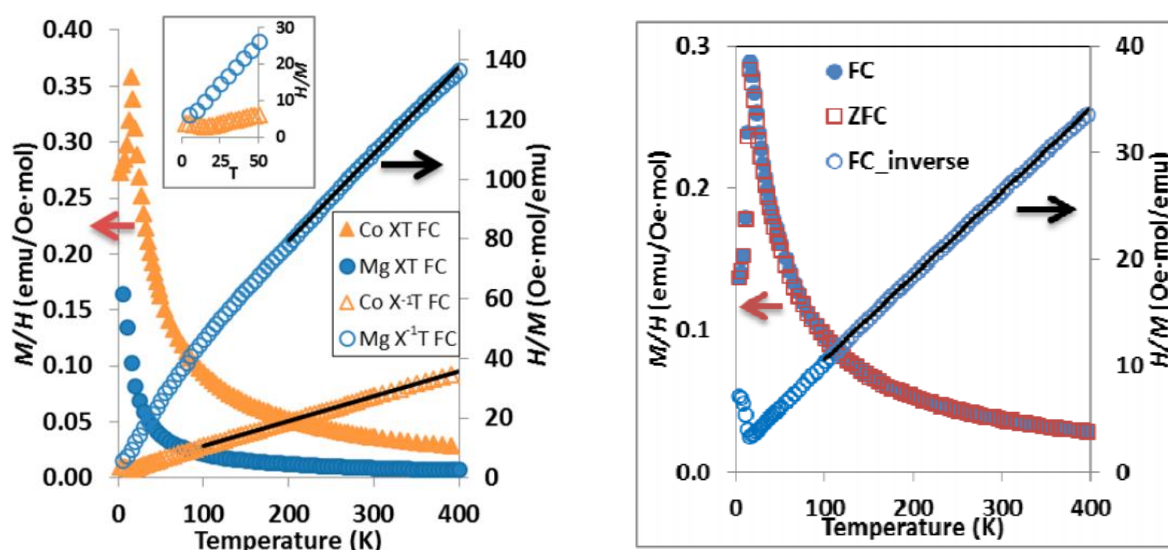


Рис. 13. Левая панель: зависимость $\chi(T)$ в режимах FC и ZFC соединений $\text{Co}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ (оранжевым) с $T_N \approx 15$ К и $\text{Mg}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ (синим), являющегося парамагнетиком на исследуемом интервале температур. На вставке показаны зависимости $\chi^{-1}(T)$ при низких температурах. Правая панель: зависимости $\chi(T)$ $\text{Fe}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ с $T_N \approx 15$ К. [56]

Сведения о магнитных свойствах $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ограничены работой [58], в которой приводятся мессбауэровский спектр соединения при комнатной температуре. Ортофосфат железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ имеет простейшую триклинную centrosymmetric кристаллическую структуру (пространственная группа $\bar{P}1$). В структуре присутствуют четыре независимые

кристаллографические позиции железа. Двухвалентные катионы железа находятся в наиболее симметрично координированной октаэдрической позиции Fe^{2+}O_6 и пирамидальном окружении Fe^{3+}O_5 . Трехвалентные катионы находятся в октаэдрах Fe^{3+}O_6 и Fe^{4+}O_6 . Структура смешанного фосфата железа организована цепочками из соединенных через ребра полиэдров $\text{Fe}^{3+}\text{O}_6/\text{Fe}^{2+}\text{O}_5$, как показано на рисунке 14. Эти цепочки связаны между собой октаэдрами Fe^{3+}O_6 , и фосфатными группами, соединенными через вершины.

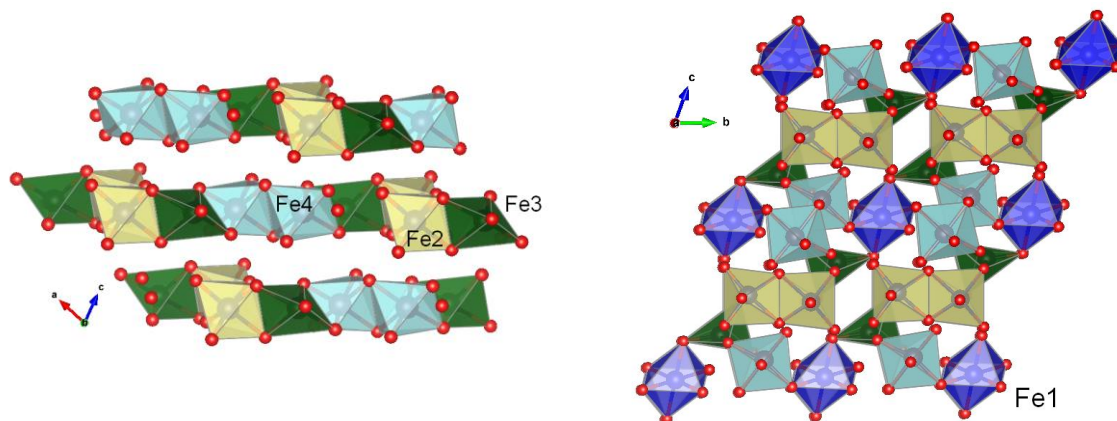


Рис. 14. Фрагменты кристаллической структуры $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. На левой панели показаны змеевидные цепи, состоящие из соединенных по ребру Fe^{2+}O_5 (темных пирамид) и светлых октаэдров Fe^{3+}O_6 . На правой панели показаны связанные через вершины октаэдры Fe^{3+}O_6 с полиэдрами $\text{FeO}_5/\text{FeO}_6$ из разных цепей.

Внедрение в структуру $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ щелочных металлов может приводить к изменению стехиометрии $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и, тем самым, влиять на распределение обменных взаимодействий в системе. В работе [50] представлена информация о возможности формирования соединения $\text{Na}_x\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, изоструктурного $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Доступные литературные источники о магнитных свойствах смешанных фосфатов железа, легированных щелочными металлами, ограничены работой [59], в которой приводятся мессбауэровские спектры соединения $\text{Na}_{0.1}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ в интервале $T = 80 - 295\text{K}$ и делается вывод о наличии четырех различных позиций железа в кристаллической структуре.

Во многих соединениях с переменной валентностью ионов переходных металлов наблюдается феномен двойного обменного взаимодействия, приводящий к ферромагнитному упорядочению, описанный Зинером на примере манганитов [60]. В современных моделях, однако, двойной обмен рассматривают не только как причину ферромагнитного упорядочения в материалах, но и как движущую силу образования разнообразных неколлинеарных магнитных структур. [61] Наравне с влиянием обменного взаимодействия Дзялошинского-Мория, фрустрации в соединениях с конкуренцией ФМ-АФМ обменов или взаимодействий между ближайшими и следующими за ближайшими соседними спинами, двойной обмен может приводить к образованию несоизмеримых

спиральных магнитных структур. Разнообразие материалов со структурой говардэвансита $\text{Me}_3^{2+}\text{Me}_4^{3+}(\text{XO}_4)_6$ делает их уникальными объектами, позволяющими изучать особенности обменных взаимодействий в соединениях с переменной валентностью переходных металлов. В качестве *объектов исследования в данной работе* были выбраны родительское соединение $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и его легированный натрием аналог.

§2.3. Молибдаты железа и соединения со структурой глазерита

Молибден известен своей способностью к формированию оксоанионов различной структуры и размера: от простейшего оксоаниона MoO_4^{2-} до чрезвычайно протяженных полиоксомолибдатов, образующих анионные кластеры размером в несколько нанометров и содержащих более сотни ионов молибдена [62] [63]. Этим свойством обусловлено огромное разнообразие структурных мотивов химических соединений, содержащих в своем составе оксоанионы молибдена.

Молибдаты железа включают в себя обширный класс соединений, представляющих интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для практических применений в качестве катализаторов [64], материалов для биосенсоров [65] и анодов литий-ионных батарей [66]. В физике магнитных явлений отдельно выделяют класс молибдатов со структурой глазерита (синоним афтиталита KNaSO_4 , кр. группа $P3-m1$) и общей формулой $\text{AFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($A - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), а также изоструктурных им сульфатов $\text{AFe}(\text{SO}_4)_2$. Отличительной особенностью данных соединений является формирование треугольных плоских структурных мотивов из ионов Fe^{3+} , связанных друг с другом антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Подобные двумерные структуры представляют собой идеальные модельные объекты для изучения фрустрации обменных взаимодействий и феномена низкоразмерного магнетизма. [67]

Смешанные молибдаты $\text{AFe}(\text{MoO}_4)_2$ ($A - \text{Rb}, \text{Cs}$) со структурой глазерита [68] (рис.15 (левая панель) были описаны моделью двумерного гейзенберговского антиферромагнетика с треугольной решеткой спинов и слабой изинговской анизотропией, которая была разработана в работе Мияшиты [69]. На низкотемпературной кривой намагничивания данных соединений наблюдалось плато на $1/3$ от насыщения (рис. 15 (правая панель)), что является характерным признаком как гейзенберговской, так и изинговской треугольной решетки спинов. [67] [70] Примечательно, что поведение кривых намагничивания для $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ отличается от рубидиевого и цезиевого аналогов: на них наблюдается аномалии, отвечающие как спин – флоп переходу, так и плато насыщения (рис. 17). Авторы работы [71] объясняют такое поведение сосуществованием спиральной и

коллинеарной магнитной подрешеток, которые отвечают разным треугольным 2D-плоскостям ионов железа, которые чередуются в структуре $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$.

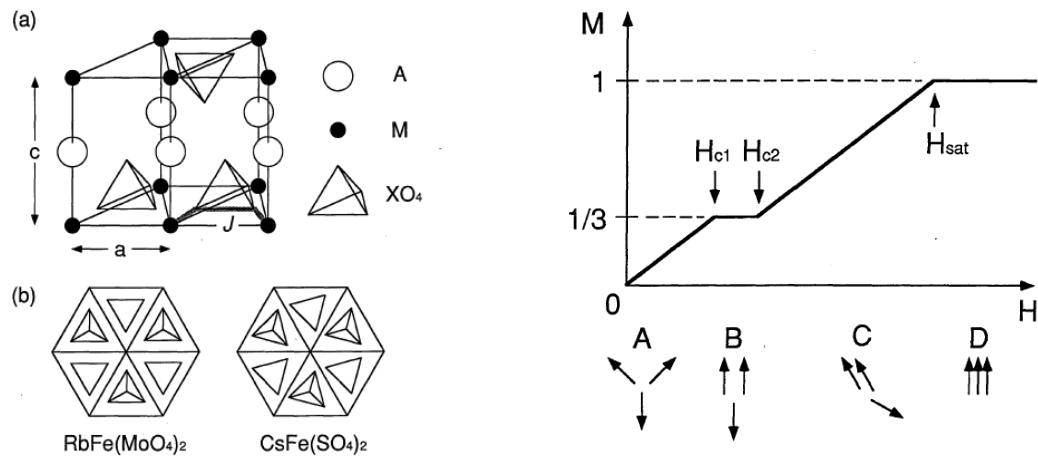


Рис.15. Левая панель: (a) схематическое описание кристаллической структуры молибдатов $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{CsFe}(\text{MoO}_4)_2$ и (b) их различия – в $\text{CsFe}(\text{MoO}_4)_2$ тетраэдры $[\text{MoO}_4]$ более разупорядочены. Правая панель: кривая намагничивания в модели Мияшиты для двумерного гейзенберговского антиферромагнетика с треугольной решеткой спинов и слабой изинговской анизотропией [67].

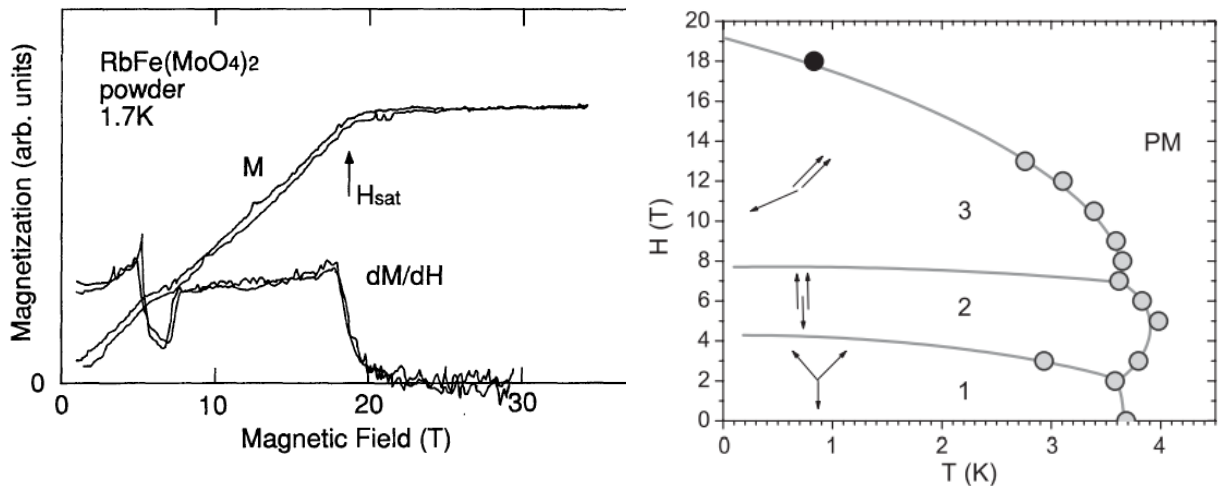


Рис.16 Плато 1/3 на кривой намагничивания (левая панель) [67] и магнитная фазовая диаграмма H-T для молибдата $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ (правая панель). [72]

Следует отметить, что данные соединения испытывают структурные фазовые переходы, но литературные данные как о температурах переходов, так и о кристаллической структуре фаз противоречивы. Так, в различных работах приводятся доказательства того, что соединение $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ испытывает фазовое превращение в температурном интервале 180-200K из тригональной структуры $P3-m1$ в гексагональную фазу $P3^-$ [73] или P^-3c1 [74]. В работе [75] рассматривается проблема идентификации высокотемпературной фазы

$\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ и утверждается, что при $T > 312\text{K}$ она отвечает группе $P3-m1$, а не P^-3c1 , как утверждается в некоторых литературных источниках.

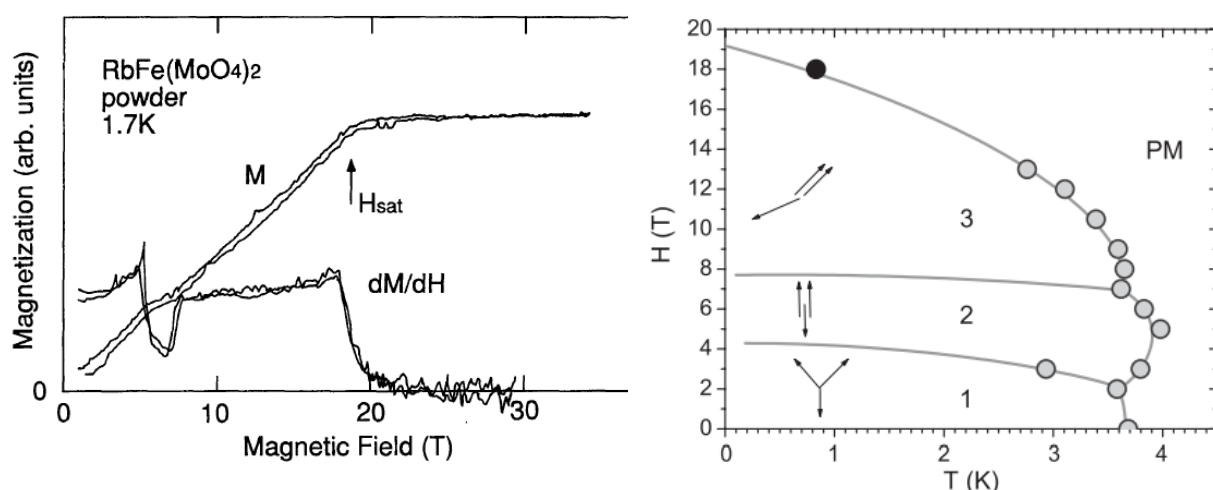


Рис. 17. Левая панель: кривые намагничивания $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ при различной ориентации внешнего поля H (вдоль 2D-плоскостей железа и перпендикулярно). На производной dM/dH видны три аномалии: H_{c1} , отвечающая спин-флоп переходу и H_{c2} и H_{c3} , отмечающие начало и конец плато намагниченности. Правая панель: магнитная фазовая диаграмма $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$. [71]

Помимо вышеописанные молибдатов со структурой глазерита, в литературе можно встретить информацию о синтезе и кристаллической структуре соединений с общей формулой $A(\text{I})\text{M}(\text{III})(\text{X}(\text{IV})\text{O}_4)_2$, где A: Tl, K, Rb, Cs, NH_4 ; M: Bi, In, Sc, Fe, Cr, Al и редкоземельные металлы; X: S, Se, Cr, Mo, W. Тем не менее, данные о магнитных свойствах соединений, которые потенциально содержат в своем составе ионы с неспаренными электронами на внутренних электронных оболочках, во многих случаях отсутствуют. Так, упоминания смешанного молибдата таллия-железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ встречаются в работах по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [76] [77], однако никаких сведений о его физических свойствах обнаружить не удалось. Родительское соединение этой системы молибдат таллия Tl_2MoO_4 известен в литературе как ферроэлектрик с диэлектрической точкой Кюри $T_{\text{DC}} \sim 310\text{K}$ [78]. Tl_2MoO_4 имеет несколько полиморфных модификаций, отличающихся строением таллий-кислородного полиэдра, тетраэдры $[\text{MoO}_4]$ при этом не имеют общих вершин или ребер [79]. Одна из низкотемпературных полиморфных модификаций молибдата таллия относится к тому же структурному типу, что и вышеописанные молибдаты со структурой минерала глазерита.

Для двойных молибдатов состава $\text{TlR}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Bi, Ln, In, Sc, Fe, Cr, Al}$) характерно структурное многообразие и склонность к формированию слоистых и цепочечных структур, что делает их потенциально возможными объектами исследования в области физики низкоразмерных магнетиков. [77]

§2.4. Халькогениды железа

Среди многочисленных кристаллических фаз халькогенидов железа для данной работы интерес представляют слоистые соединения с тетрагональной сингонией, пространственная группа $P4/nmm$, которая соответствует структурному типу промежуточному между анти-PbO (B10) и Fe₂As (C38). Данные фазы существуют в узкой области составов вблизи соотношения Fe:Ch = 1:1, где Ch = S, Se, Te (рис. 18,19). Слои состоят из тетраэдров [FeCh₄], в которых в соответствии с анти-PbO структурным типом Fe занимает кислородные позиции, а Ch, соответственно, позиции Pb. [80] В соединениях с большим количеством теллура согласно [81] помимо железа, занимающего положение в центре [FeCh₄]-тетраэдров, есть некоторое количество «избыточного» железа, которое располагается между слоями и способствует стабилизации кристаллической структуры.

Одно из родительских соединений данного семейства – Fe_{1+x}Te не проявляет сверхпроводящих свойств и является антиферромагнетиком с $T_N \sim 70\text{K}$ (рис 20 и 21 (правая панель)). [82] В интервале температур 65-75K Fe_{1+x}Te испытывает также структурные фазовые переходы в моноклинную или орторомбическую фазы в зависимости от исходного содержания избыточного железа (рис. 20 (левая панель)). [83] Селенид и сульфид железа являются сверхпроводниками с критической температурой $T_C = 8\text{K}$ для FeSe [84] и $T_C = 5\text{K}$ для макинавита FeS [19].

Интересные результаты были получены в экспериментах по изменению параметров решётки в образцах FeSe. Авторам работы [85] под давлением $\sim 7\text{ ГПа}$ удалось повысить критическую температуру почти в пять раз. Зависимость T_C от приложенного к образцу FeSe давления по форме напоминает колокол, и максимальное значение критической температуры для FeSe составляет $T_C \sim 37\text{ K}$ (рис. 21 (левая панель)).

Практически все соединения системы FeTe-FeSe-FeS обычно сильно нестехиометричны и склонны к кластеризации, что отражается на их свойствах, например, в виде широких температурных интервалов сверхпроводящего перехода. В работе [86] также утверждается, что количество избыточного железа в теллуросодержащих соединениях коррелирует с содержанием теллура. Избыточное железо, в свою очередь, изменяет схему магнитных обменных взаимодействий, что приводит как к изменению температуры магнитного упорядочения, так и сверхпроводящих свойств.

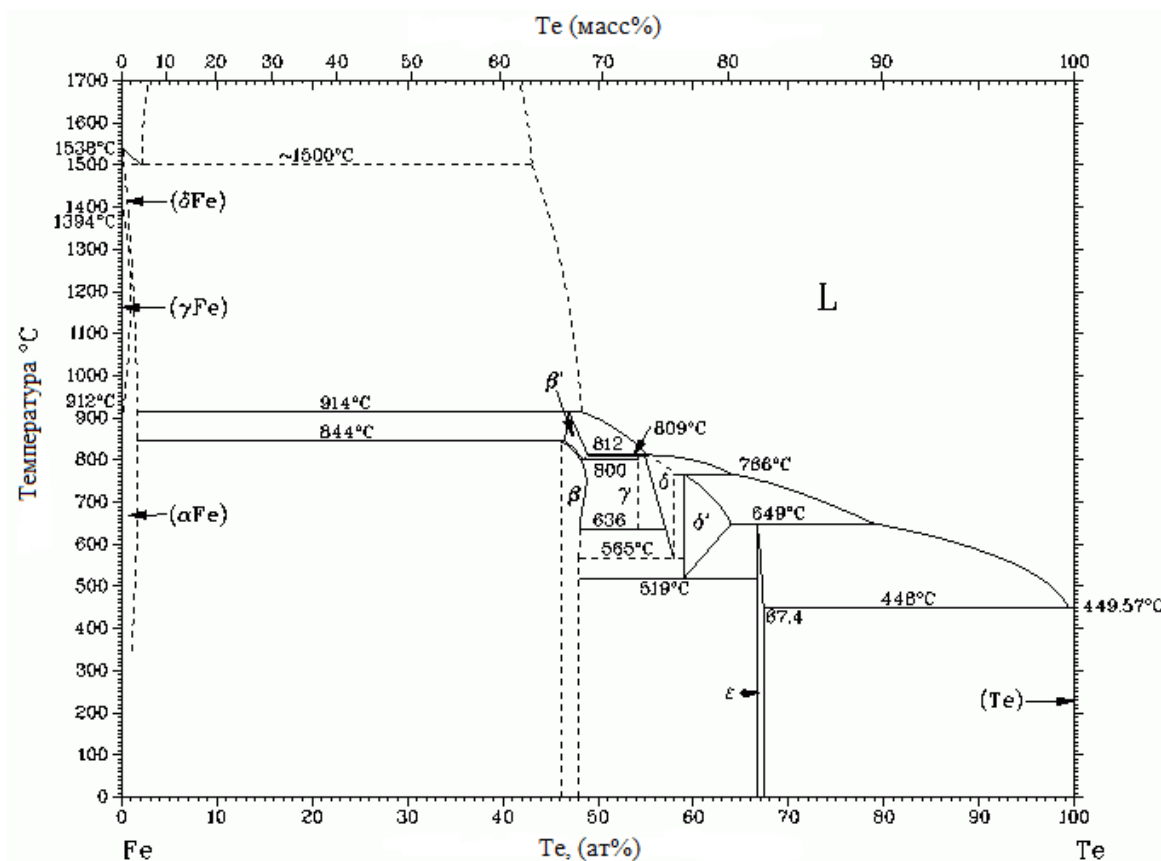


Рис. 18. Фазовая диаграмма Fe-Te. Тетрагональная фаза, изоструктурная сверхпроводящим халькогенидам железа, обозначена символом β . [87]

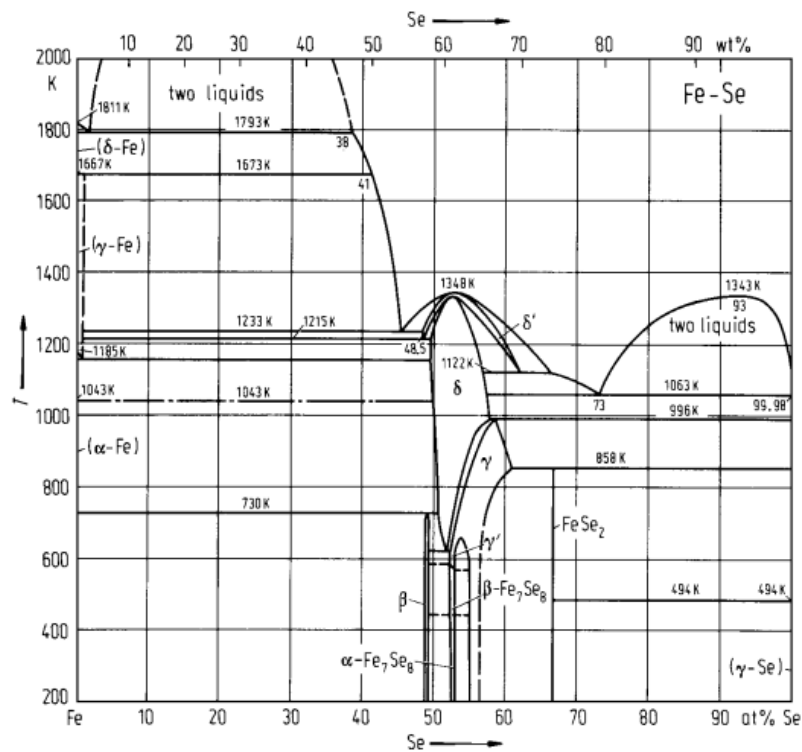


Рис. 19. Фазовая диаграмма Fe-Se. Тетрагональная фаза, изоструктурная сверхпроводящим халькогенидам железа, обозначена символом β . [88]

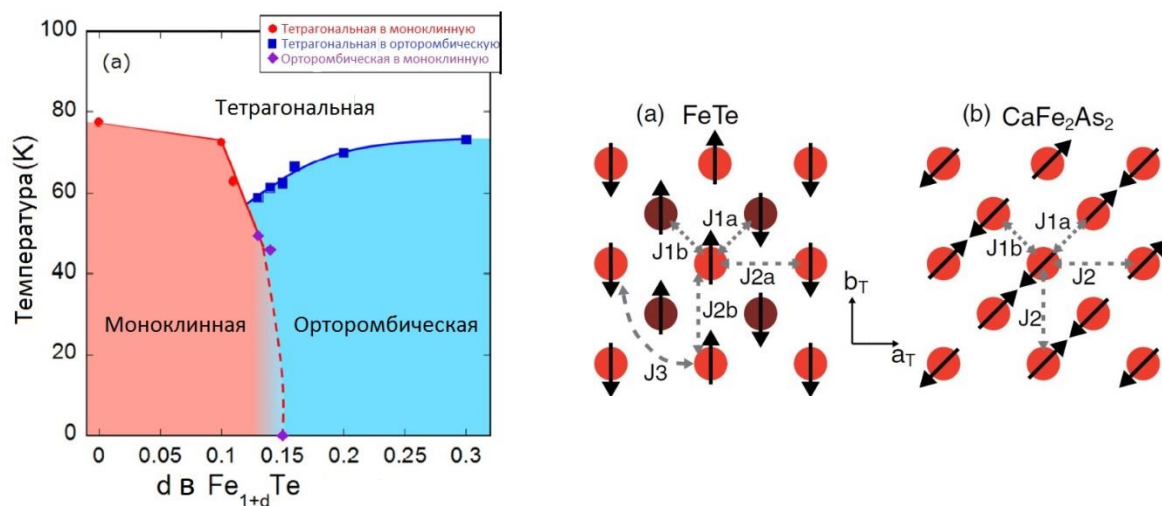


Рис. 20. Левая панель: Схема структурных переходов Fe_{1+y}Te . Область, обозначенная градиентом цвета, относится к моноклиновой фазе с небольшими включениями орторомбической. [89] Правая панель: (a) Магнитное упорядочение «в слое» в Fe_{1+y}Te . Разным цветом обозначены атомы железа двух антиферромагнитных подрешеток. (b) Магнитное упорядочение в CaFe_2As_2 .

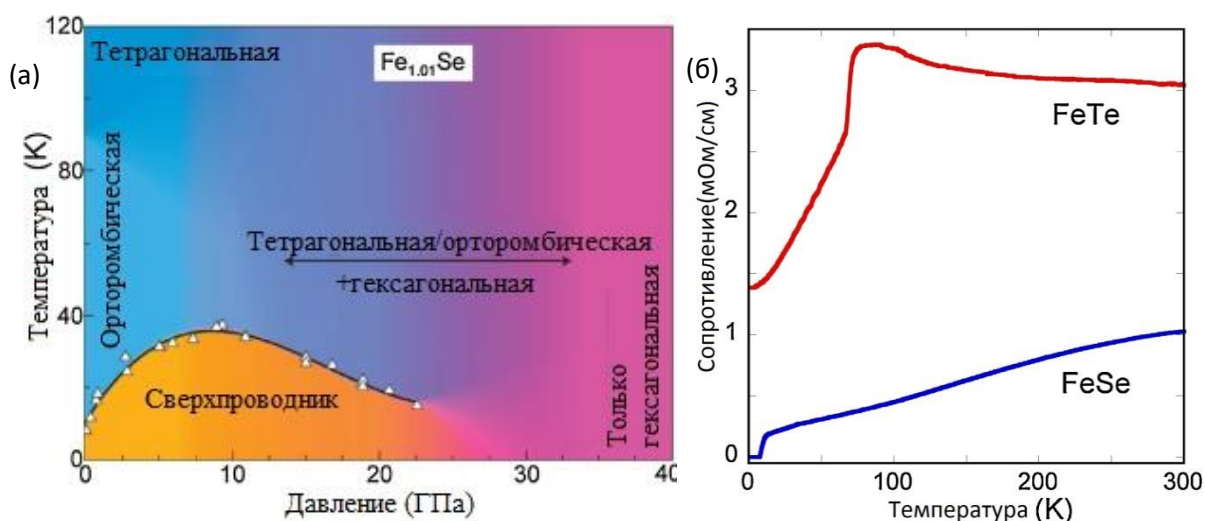


Рис. 21. (a) Структурные и СП переходы $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ в координатах давление-температура [85]; (б) зависимость сопротивления от температуры для изоструктурных FeSe и FeTe . [90]

В качестве причины проявления сверхпроводящих свойств в халькогенидах железа варьируются от стандартного БКШ-механизма до магнного спаривания [91], фрустрирующего влияния антиферромагнитных обменных взаимодействий [92] или влияния нематических флуктуаций, подавляющих магнитное упорядочение в системе. [93] В последнее время начинает формироваться единое мнение о главенствующем влиянии нематического упорядочения и его взаимосвязи со спиновыми флуктуациями в системе FeSe . [16]

В последние годы интерес экспериментаторов стал смещаться в сторону исследования магнитных и сверхпроводящих свойств тройных систем Fe(Se,S) [94] [95], изучению свойств сверхпроводящих тонких пленок и монослоев халькогенидов железа [20]. Тем не менее, особенности взаимосвязи сверхпроводимости и магнетизма в двойных и тройных системах Fe(S,Se,Te) все еще остаются предметом дискуссий. [96]

§2.5. Обоснование выбора объектов исследования

На основании проведенного обзора и анализа литературных данных, приведенного в главах 1 и 2, были сделаны следующие выводы:

- В соединениях на основе железа возможна реализация всего спектра известных типов магнитных упорядочений: от низкоразмерных и фрустрированных магнетиков до мультиферроиков, диамагнетиков и проводящих ферромагнетиков.
- Количество научных публикаций об особенностях магнитного упорядочения низкоразмерных и фрустрированных систем на основе железа значительно уступает аналогичным публикациям для соединений на основе ионов с низкими значениями суммарного спина $S = 1/2$ и $S = 1$.
- Отсутствует в литературных источниках или неполна информация об особенностях магнитного упорядочения оксоселенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, многих фосфатов железа, в частности $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и его аналогов с внедренными в структуру щелочными металлами, а также некоторых смешанных молибдатов переходных металлов, в частности, $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$.
- Информация о природе взаимосвязи сверхпроводимости и магнетизма в семействе халькогенидов железа Fe(S,Se,Te) подробно изучена только для двойных систем, при этом данные о магнитном упорядочении тройных систем неполны или получены с использованием некачественных образцов с примесями или порошков.

Глава 3. Методики синтеза, исследования образцов и анализа экспериментальных данных

§3.1. Методы получения образцов

Монокристаллические халькогениды железа получали методом кристаллизации в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов в условиях стационарного градиента температур (50 – 100°C), разработанным в соавторстве с автором данной работы (патент на изобретение RU 2538740 [A7]). В качестве стартовых веществ использовалось карбонильное железо, порошки селена, теллура и серы (99,9995%), солей NaCl, KCl, CsCl, RbCl; Se, Te были очищены от примесей методом зонной плавки. В кварцевую ампулу засыпали перетертое железо, серу, селен, теллур в требуемых молярных соотношениях. Оставшееся пустое место в ампуле заполнялось солевой смесью, после чего ампула вакуумировалась (10^{-4} бар) и запаивалась.

Составы эвтектик были взяты из базы данных FactSage [97]: KCl и NaCl (1,3:1 % масс, температура плавления 657°C), CsCl и NaCl (5,35:1 % масс, 480°C), CsCl-NaCl-KCl (6,5:1:0,25 % масс, 478°C), RbCl-KCl-NaCl (4,2:1,3:1 % масс, 550°C), KCl-AlCl₃ (1:2 % мол, 130°C, температура кипения AlCl₃ ~600°C).

В зависимости от температуры синтеза использовались разные комбинации солевых расплавов. Температуры подбирались в соответствии с фазовыми диаграммами FeTe, FeSe и FeS в зависимости от требуемого соотношения элементов в конечном соединении. Синтез длился в течение 3-4 недель. После окончания синтеза ампулы вскрывались, полученные монокристаллы отделялись от содержимого ампулы, промывались в воде, ацетоне и спирте.

Другие исследуемые в настоящей работе образцы были получены твердофазным спеканием порошков (молибдат таллия железа) и гидротермальным методом (оксоселенит железа, смешанные фосфаты железа) в лабораториях партнерских организаций Химического и Геологического факультетов МГУ имени М.В. Ломоносова, Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ), а также Бурятского государственного университета (Улан-Удэ). Подробности синтетической части работы указаны в соответствующих экспериментальных главах.

§3.2. Методики исследования химического состава и кристаллической структуры образцов

Для оценки химического состава порошковых образцов, а также однородности распределения фаз в монокристаллических образцах, проводили рентгеноспектральный микроанализ на сканирующих электронных микроскопах CAMECA SX100 (15 кВ) или Tescan Vega II XMU (20 кВ), снабженных системой энергодисперсионного микроанализа.

Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея, изображения получали во вторичных и в отраженных электронах при увеличениях до 100000х и регистрировали в оцифрованном виде на ЭВМ. Определение состава проводилось как для больших участков поверхности, размером 20х20 мкм, так и локально в отдельных точках с областью генерации сигнала ~ 1 мкм.

Фазовая чистота и кристаллическая структура образцов подтверждалась методами рентгеновской дифракции. Анализ проводился на дифрактометрах ADP-2 и SIEMENS D500 (исследования проводились на Химическом факультете МГУ), а также ДР-02 «Радиян» в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета). Кроме того, рентгенофазовый анализ некоторых порошков проводился в Курчатовском институте синхротронных исследований на станции СТМ, используемая для измерения длина волны синхротронного излучения $\lambda = 0.68886 \text{ \AA}$. Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили при использовании базы данных ICSD PDF-2. Для визуализации кристаллической структуры исследуемых соединений использовалась программа Vesta [98].

§3.3. Вибрационная и СКВИД-магнитометрия

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили с помощью системы измерения физических свойств PPMS-9T (Physical Property Measurement System, Quantum Design) и СКВИД-магнитометра MPMS-XL7 (Magnetic Property Measurement System, Quantum Design) на кафедре низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет, МГУ имени Ломоносова. Часть измерений (образцов халькогенидов железа) проводилась на сквид-магнитометрах MPMS2 и MPMS-XL5 (Quantum Design) в Институте физики имени Кирхгофа (Гейдельбергский университет, Германия).

PPMS позволяет проводить измерения в полях $\pm 9 \text{ Тл}$, однородность распределения поля при полях до 9Тл составляет 0.01. Максимальная длина образца может составлять 5 мм. Величина измеряемого сигнала может варьироваться от 10^{-6} emu до 80 emu. Вариация температуры возможна в интервале 1.9 – 400K, стабильность температуры составляет $\pm 0.2\%$ при температурах ниже 10K или $\pm 0.02\%$ при температурах выше 10K, скорость нагрева может составлять от 0.01 до 20 K/мин.

СКВИД-магнитометр MPMS позволяют проводить измерения в полях $\pm 7 \text{ Тл}$ (MPMS-XL7), $\pm 2 \text{ Тл}$ (MPMS2), $\pm 5 \text{ Тл}$ (MPMS-XL5). Однородность распределения поля в MPMS-XL7 при полях до 7 Тл составляет 0,0001Тл, при этом остаточное поле составляет 0.0005 Тл

в режиме Oscillation mode и 0.002 Тл в режиме No-overshoot mode. Максимальная длина образца может составлять 9 мм. Величина измеряемого сигнала может варьироваться от $2 \cdot 10^{-7}$ эме при полях 5 Тл (предел чувствительности 10^{-8} при полях меньше 1Тл) до ± 5 эме. Вариация температуры возможна в интервале 1.9 – 400К, стабильность температуры составляет от ± 0.015 до 1% в зависимости от особенностей измерения, скорость нагрева может составлять от 2 К/мин (от 2 до 10 К) до 10 К/мин (от 10 до 300К).

Измеряемой в вышеуказанных приборах величиной является намагниченность М образца. При измерениях в слабых магнитных полях возможно оперировать нормированной намагниченностью $M/H = \chi$, то есть магнитной восприимчивостью. Температурные зависимости магнитной восприимчивости во внешнем магнитном поле $B = 0,1 - 1$ Тл позволяют получить некоторую информацию о наличии магнитного упорядочения в материале. По экстремумам на зависимостях были определены температуры магнитного упорядочения. Высокотемпературные парамагнитные области аппроксимировались законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{CW}}{T + \theta_{CW}}, \quad (1)$$

где χ_0 – температурно-независимая восприимчивость, которая включает в себя диамагнитный вклад χ_{dia} от внутренних электронных оболочек (сумма констант Паскаля) и парамагнитный вклад Ван – Флека (по упрощенной формуле $\chi_{vF} = \frac{4N_A\mu_B^2}{\Delta E}$ [99]), связанный с квантовыми переходами между основным состоянием системы E_0 и возбужденными E_n ;

$C_{CW} = \frac{N_A \cdot \mu_{эфф}^2}{3k_B}$ константа Кюри; θ_{CW} - константа (температура) Вейсса.

Из величин константы Кюри затем оценивались значения эффективного магнитного момента в единицах μ_B :

$$\mu_{эфф} = \sqrt{\frac{3k_B C_{CW}}{N_A \mu_B^2}} \approx \sqrt{8C_{CW}} \quad (2)$$

Эти значения в дальнейшем сравнивались с эффективным моментом Fe, рассчитанным из: $\mu = g[J(J + 1)]^{1/2} \mu_B$, где g – фактор Ланде, $J = L + S$, L – суммарный орбитальный момент, S - суммарный спиновый момент атома. Для 3d-элементов вклад орбитального момента часто опускают, и формула принимает вид:

$$\mu = g[nS(S + 1)]^{1/2} \mu_B,$$

Температура Вейсса является индикатором превалирующих обменных взаимодействий в системе. В рамках теории среднего поля температура Вейсса представляет собой прямую сумму обменных взаимодействий:

$$\theta_{CW} = \sum_i \frac{z_i S(S+1) J_i}{3k_B}, \quad (3)$$

где z_i – число ближайших соседей, а J_i – соответствующая энергия обменного взаимодействия.

Поскольку многие из исследуемых соединений проявляют анизотропию физических свойств, то измерения монокристаллических образцов по возможности проводились в разных ориентациях по отношению к внешнему магнитному полю (оксоселенита $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$). Для этого использовались специальные цилиндрические и полуцилиндрические подложки для ориентации кристаллов.

§3.4. Методика калориметрических измерений

Исследования температурной зависимости удельной изобарной теплоемкости $C_p = (\frac{dQ}{dT})_p$ проводили с помощью системы измерения физических свойств PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design). Относительная ошибка измерений составляет меньше 5% и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения, минимальные величины измеряемого сигнала – 10 нДж/К. Оптимальная масса образца 10 – 20 мг (мин. – 1 мг, макс – 500 мг).

В основе измерения удельной теплоемкости в системе PPMS положен релаксационный метод. Между образцом и тепловым резервуаром существует связь, посредством которой в данной системе устанавливается тепловое равновесие. Если повысить температуру образца на величину ΔT , а затем прекратить нагревание, то функция температуры от времени имеет вид:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_W(T - T_b) + P(t) \quad (4)$$

для «простой» модели, когда считается, что образец находится в хорошем контакте с измеряемой платформой так, что их температура почти совпадает. C_{total} – суммарная теплоемкость образца и платформы, K_W – теплопроводность контактов, $P(t)$ – количество теплоты, передаваемое от нагревателя, T_b – температура резервуара. Решением уравнения (2) является экспоненциальная функция с параметром $\tau = C_{total}/K$.

В случае, когда образец имеет плохой контакт с платформой, используется так называемая «два-тау» модель, в основе которой лежит уравнение:

$$\Delta T(t) = Ae^{-t/\tau_1} + Be^{-t/\tau_2} \quad (5)$$

t – время, $\tau_1 = KC$ – время релаксации в подсистеме «образец-связь», определяющееся теплоемкостью образца C и теплопроводностью K контактов, τ_2 – время релаксации в подсистеме «связь-резервуар», A и B – свободные параметры.

Теплоемкость определяется как отношение поглощенной телом энергии dQ , необходимой для его нагрева на температуру dT , к этой температуре. Для твердого тела

изобарная C_p и изохорная C_v теплоемкости практически неразличимы, поэтому далее эти различия опускаются.

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \approx C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (6)$$

Теплоемкость исследуемых веществ может включать в себя следующие вклады – фононный (колебаний кристаллической решетки), электронного газа, сверхпроводящих электронов (для сверхпроводящих образцов при $T < T_c$), магнитной подструктуры. В общем виде теплоемкость сверхпроводящих образцов записывалась как:

$$C = C_{\text{реш}} + C_{\text{эл}} + C_{\text{магн}} + C_{\text{СП}} \quad (7)$$

Для других изучаемых объектов, которые представляли собой прозрачные монокристаллы или цветные порошки, наиболее существенны были только фононный и магнетонный вклады. Более подробно анализ теплоемкости конкретных соединений обсуждается в соответствующих параграфах глав 4-7.

При описании решеточной теплоемкости твердых тел обычно используются две классических модели: Эйнштейна и Дебая. При низкой температуре фононный вклад в теплоемкость, как правило, хорошо описывается теорией Дебая. В данной модели кристаллическая решетка представляется набором осцилляторов с частотами в интервале от 0 до частоты Дебая ω_D , что позволяет описывать с ее помощью вклад акустических фононов в теплоемкость кристаллов.

Модель Эйнштейна, наоборот, наиболее хорошо описывает высокотемпературную часть теплоемкости и вклад оптических фононов в общую теплоемкость кристалла. В модели Эйнштейна решетка представляется набором независимых осцилляторов, которые колеблющихся с частотой ω_E . Для описания фононного вклада в теплоемкость в широком интервале температур следует использовать сумму дебаевской и эйнштейновских функций.

Согласно теории Эйнштейна:

$$C_{\text{реш}} = 3Rn \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \cdot \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = 3Rn \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \quad (8)$$

При высоких температурах ($\hbar\omega_E \ll k_B T$) теплоемкость, согласно теории Эйнштейна, будет стремиться к предельному значению $3Rn$. При низких температурах: $\hbar\omega_E \gg k_B T$, теплоемкость стремится к нулю.

Согласно теории Дебая:

$$C_{\text{реш}} = 9Nk_B \cdot T \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx ; x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (9)$$

$$\text{В пределах } T \ll \theta_D \quad C_{\text{реш}} \rightarrow \beta \cdot T^3 = \frac{12R\pi^4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \quad (10)$$

т.е. вблизи абсолютного нуля фононная теплоемкость пропорциональна кубу температуры – закон кубов Дебая. Из-за сложного сочетания различных вкладов в теплоемкость для экспериментального определения коэффициента β для исследуемых в данной работе соединений требуется проведение измерений теплоемкости немагнитного аналога.

$$T \gg \theta_D \quad C_{\text{реш}} \rightarrow 3RN \approx N * 24,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (11)$$

где θ_D – температура Дебая, N – кол-во атомов, R – универсальная газовая постоянная.

Из классической теории теплоемкости для неоднoатомных веществ по закону Джоуля-Коппа - *молярная теплоемкость твердого соединения равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит*, т.е. формула (17) выглядит как: $T \gg$

$$\theta_D \quad C_{\text{реш}} \rightarrow \sum_K (K \cdot C_{\text{эл}}), \quad (12)$$

где K – кол-ва атомов данного типа.

Магнитный вклад в теплоемкость в широком интервале температур могут вносить колебания, связанные с магнитной подсистемой вещества, которые определяются размерностью магнитной подсистемы и типом магнитного упорядочения. Некоторые основные виды магнитных вкладов приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1 Магнитный вклад в теплоемкость для некоторых магнитных материалов.

3D АФМ	$\sim \alpha T^3$	1D цепочка $S=1/2$	$Nk \left(\frac{g}{kT}\right)^2 sch^2 \left(\frac{g}{kT}\right)$
3D ФМ	$\sim \alpha T^{3/2}$	1D цепочка $S=1$	$2R \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Delta/T}}{(1 + 2e^{-\Delta/T})^2}$

Электронный вклад в теплоемкость может быть найден исходя из теории для вырожденного электронного газа (Зоммерфельд, 1928) равен:

$$C_{\text{эл}} = \gamma \cdot T = \frac{\pi^2 k_B^2 D(E_F)}{3} \cdot T \cdot (1 + \lambda) = \frac{m^* \pi^2 R k_B}{2m_e E_F} \cdot T \cdot (1 + \lambda), \quad (13)$$

где $D(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, γ – коэффициент Зоммерфельда, λ – коэффициент электрон-фононных взаимодействий.

В приближении свободных электронов уравнение (20) имеет вид:

$$C_{\text{эл}} = \gamma_0 \cdot T = 0,5\pi^2 R \frac{T}{T_F} \quad (14)$$

§3.5. Дополнительные методики исследования магнитных свойств (мессбауэровская спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и другие)

Измерения таких свойств как намагниченность и теплоемкость позволяет извлечь общие параметры изучаемых объектов, такие как температуры фазовых переходов, масштабы обменных взаимодействий, тип магнитного упорядочения и др. Более глубокое

понимание об устройстве магнитной подсистемы того или иного соединения достигается обычно с использованием дополнительных методик и установок «высокого уровня», таких как станции по изучению рассеяния нейтронов, лаборатории сильных магнитных полей, установки по изучению мессбауэровской спектроскопии и др. Измерение и анализ данных, полученных этими методиками, требует задействования высококвалифицированных специалистов и выходит за рамки данной работы. Тем не менее, выбор той или иной методики и обсуждение полученных с ее помощью результатов является важной частью исследовательской работы, проводимой в рамках данной диссертации, поскольку для каждого соединения требуется индивидуальный подход и глубокий анализ первичных данных намагниченности и теплоемкости.

В рамках настоящей работы привлекались следующие методики и приборы:

- *ab initio* расчеты обменных взаимодействий (для $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$) проводились в Национальном центре фундаментальных наук им. Н. Н. Бозе (SNBNCBS, Индия) и Университете Аугсбурга (Германия);
- установка по созданию сильных импульсных магнитных полей (для всех соединений) на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени Ломоносова;
- мессбауэровская спектроскопия (для соединений $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$) на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени Ломоносова и в Дрезденском технологическом университете (Германия);
- электронный парамагнитный резонанс (для смешанных фосфатов железа) на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени Ломоносова.
- для некоторых соединений (смешанные фосфаты железа) также были изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости с использованием экспериментальной установки, изготовленной на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени Ломоносова.

Подробности этих измерений и их анализ описаны в соответствующих параграфах глав 4-7.

Глава 4. Ферромагнитные пилообразные цепочки спинов в оксоселените железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$

§4.1. Строение магнитной подсистемы и ее аналоги в других соединениях

Структура магнитных атомов оксоселенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ представляет собой наклоненные пилообразные цепочки спинов $S=5/2$, составленные из ионов железа Fe^{3+} в смешанном октаэдрическом/тетраэдрическом окружении [29]. Кристаллическая структура этого соединения в виде многогранников показана слева на рисунке 22 (левая панель). Правая часть рисунка 1 показывает цепочки «магнитных» треугольников, соединенных вершинами и протянувшимися вдоль оси a кристаллической структуры $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Химически это соединение относится к практически неисследованному семейству оксоселенитов переходных металлов, физические свойства которых подробно разобраны в параграфе 2.1 главы 2. Информация о магнитных свойствах оксоселенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ отсутствует в литературных источниках, что послужило мотивацией для проведения исследования его магнитных свойств.

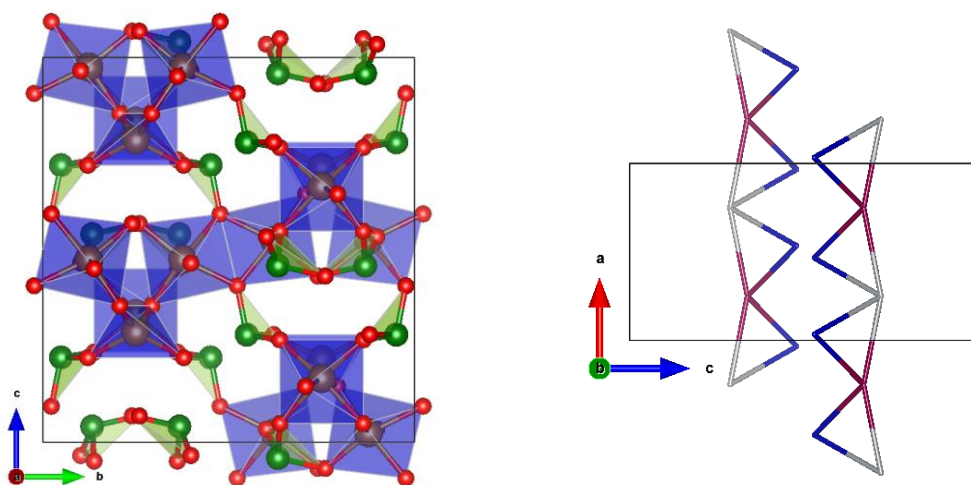


Рис. 22. Кристаллическая структура $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ в проекции вдоль оси a (слева) и визуализация пилообразных цепочек из треугольников ионов железа, соединенных вершинами, в проекции вдоль оси b (справа). Тонкие черные линии соответствуют границам элементарной ячейки.

Спиновые цепочки, составленные из треугольников с общими вершинами, так называемые пилообразные или дельта-цепочки, могут рассматриваться как фрагменты сильно фрустрированных решеток кагоме. Для спинов $S=1/2$ такие структуры могут выступать в качестве кандидатов на роль спиновой жидкости – коллективного запутанного квантового состояния, при котором магнитное упорядочение не наступает даже при сверхнизких температурах. Не меньший интерес вызывают экзотические основные квантовые состояния, которые могут быть реализованы в пилообразных цепочках при

определенном соотношении параметров обменных взаимодействий [100] между базальными и апикальными спинами (J_1) и соседними базальными спинами (J_2).

Искажение треугольников в пилообразных цепочках частично снимает фрустрацию, что приводит к возникновению ферромагнитного упорядочения магнитных моментов в дельта-цепи. Геометрия искаженной дельта-цепи была обнаружена в соединении марганца состава $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \times 7\text{H}_2\text{O}$ (**1**) [100] и двух координационных полимерах кобальта $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\} \times \text{H}_2\text{O}]$ (**2**) and $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ (**3**) [101]. Магнитного упорядочения не наблюдалось вплоть до 2 К в (**1**) и (**2**), в то время как в (**3**) наблюдается некомпенсированный магнитный момент, как выше, так и ниже температуры Нееля $T_N = 40$ К.

Наиболее схожая с оксоселенитом железа структура магнитной подсистемы наблюдается в соединении $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ [102]. Она состоит из изолированных ферромагнитных дельта-цепей и образует фрустрированную неколлинеарную структуру на основе спинов $S=5/2$ (рис. 23). Внутри каждой цепи магнитные моменты апикальных ионов коллинеарны и сонаправлены с осью b орторомбической $Pnma$ решетки. Моменты базальных ионов обратимо отклонены от этой оси, формируя зигзагообразный узор. Значительное уменьшение магнитного момента железа, наблюдающееся в $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, объясняют фрустрацией обменного взаимодействия, возникающей в треугольной геометрии.

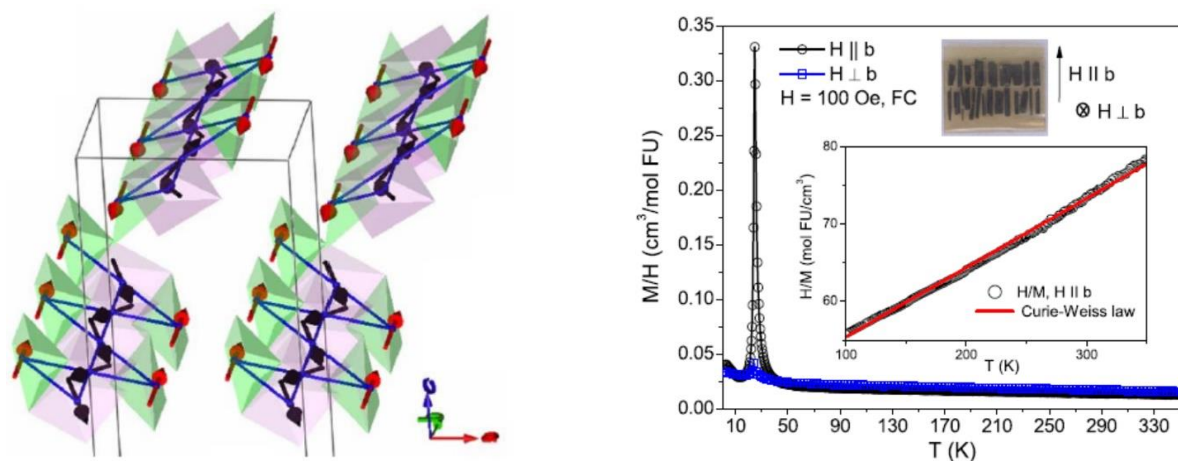


Рис. 23. Слева - схематическое изображение ферромагнитных дельта-цепей в $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, справа - температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$.

В данной работе порошки $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ были получены на Химическом факультете МГУ имени Ломоносова гидротермальным методом из реагентов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2SeO_3 , взятых в соотношении 3:0,64 и помещенных в тefлоновый автоклав с деионизованной водой и NaOH . Сосуд нагревали до 190°C и выдерживали при этой температуре 4 дня. После

фильтрации был получен коричневатый порошок, который промывали деионизованной водой и спиртом и сушили на воздухе. Образцы были охарактеризованы методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции и проиндексированы орторомбической пространственной группой $R\bar{3}cn$ с параметрами элементарной ячейки $a = 6,571(4) \text{ \AA}$, $b = 12,83(1) \text{ \AA}$ и $c = 13,28(1) \text{ \AA}$, близкими к параметрам элементарной ячейки, указанным в [8].

§4.2. Магнитные свойства порошков

На рисунке 24 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости (χ) для порошков $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, полученные в поле $B = 0.1 \text{ Тл}$ в режимах ZFC и FC. Измерения производились на вибрационном магнитометре системы измерения физических свойств PPMS (Quantum Design) при нагреве до 250 К (ZFC) или 700 К (FC).

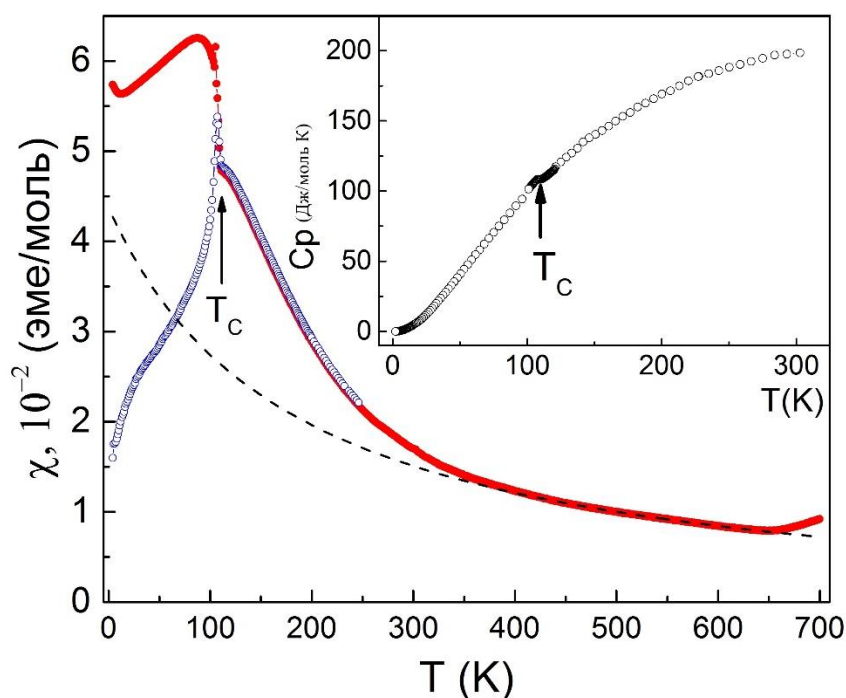


Рис. 24. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для порошка $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ в поле $B = 0.1 \text{ Тл}$ в режимах ZFC и FC. Пунктирная линия соответствует аппроксимации законом Кюри-Вейсса. На вставке показана температурная зависимость удельной теплоемкости C_p .

Ниже 650 К кривая $\chi(T)$ может быть аппроксимирована законом Кюри-Вейсса (показан на рис. 24 пунктирной линией), а затем отклоняется вверх и стремится к корреляционному максимуму, что является стандартным поведением для многих низкоразмерных магнитных систем. Результаты аппроксимации законом Кюри-Вейсса в соответствии с формулой $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ сильно зависят от выбранного диапазона температур, причем значения параметров Кюри C и Вейсса Θ уменьшаются с понижением температуры. В диапазоне 425-600 К $\chi_0 = -4 \times 10^{-4} \text{ эме/моль}$, $C = 6 \text{ эме/моль} \cdot \text{К}$, $\Theta = -76 \text{ К}$.

Экспериментальное значение константы Кюри C оказывается ниже, чем теоретическая величина $C = ng^2S(S+1)N_A\mu_B^2/3k_B = 8.75$ эме/моль·К, где $n = 2$ – количество ионов Fe^{3+} на формульную единицу, g -фактор $g = 2$, спин Fe^{3+} $S = 5/2$, N_A , μ_B и k_B — константы Авогадро, Бора и Больцмана, соответственно. Отрицательное значение температуры Вейсса указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе при высоких температурах.

При температуре Нееля $T_N = 105$ К в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ наблюдается ферримагнитное упорядочение, которое характеризуется четким расхождением ZFC и FC кривых при температурах ниже T_N . Острые пики на кривой магнитной восприимчивости, обнаруженные как в ZFC, так и в FC режимах при T_N и известные как максимумы Гопкинсона, указывают на слабую спонтанную намагниченность в магнитно-упорядоченной фазе этого соединения. Аномалия в температурной зависимости удельной теплоемкости при $T_N = 105$ К, показанная на вставке рисунка 24, также подтверждает магнитный фазовый переход в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Строго говоря, в отличие от ферромагнитных и антиферромагнитных цепей, парамагнитная восприимчивость ферримагнитных цепей следует закону Нееля, а не Кюри-Вейсса, которым были аппроксимированы соответствующие кривые в данной работе. Тем не менее, аппроксимация законом Нееля в данном конкретном случае оказывается затруднена ввиду появления дополнительного параметра, который делает решение уравнения Нееля неустойчивым. Поэтому для более точной оценки обменных взаимодействий в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ требуется привлечение других методов исследования.

Аномалия при 650К на FC зависимости $\chi(T)$ не относится к магнитной подсистеме и соответствует химическому разложению образца, что было подтверждено данными термогравиметрии. Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА) проводился на Химическом факультете МГУ имени Ломоносова на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG в алундовом тигле и в аргонной атмосфере, скорость нагрева составляла 10 К/мин. Результаты измерений показали, что образец стабилен вплоть до температур 400-450°C, в дальнейшем нагреве разлагается на оксиды Fe_2O_3 и SeO_2 .

Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, полученная на СКВИД-магнитометре при 2 К, показана на рисунке 25 (слева). На ней наблюдается перегиб в поле $B_{SF} = 5.5$ Тл, который схож с поведением при спин-флоп переходе, в слабых полях также можно заметить слабую спонтанную намагниченность. Эти особенности гораздо лучше выражены на производной dM/dB , показанной на том же рисунке. Петля намагниченности при 4.2 К (рис. 25 (справа)) характеризуется остаточной намагниченностью порядка 0.004 $\mu_B/\text{f.u.}$ и коэрцитивной силой 0.05 Т. При $B = 7$ Т намагниченность соединения достигает

примерно 8% намагниченности насыщения, $M_S = ngS\mu_B = 10 \mu_B/\text{f.u.}$, что указывает на высокие значения параметров антиферромагнитного обменного взаимодействия системы. Измерения в импульсном магнитном поле не указывают на наличие какого-либо плато при полях до 30 Тл.

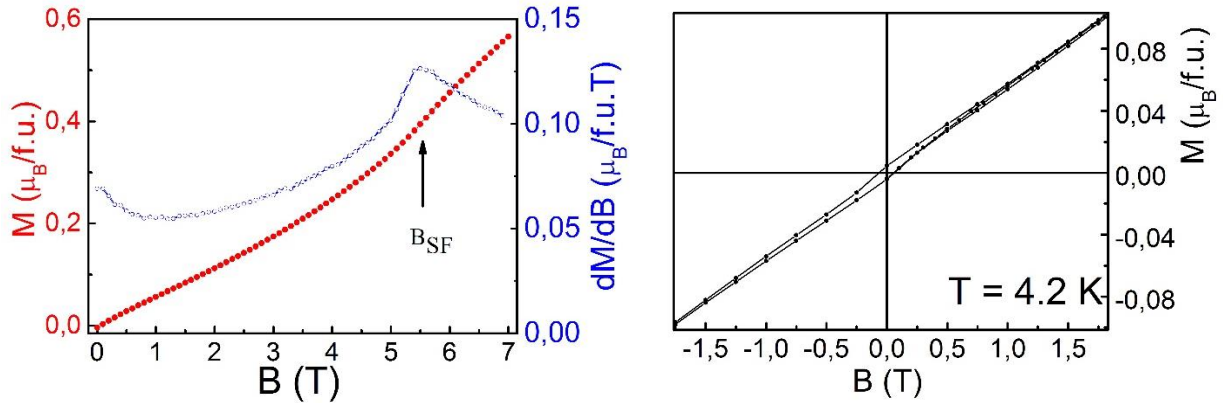


Рис. 25. (Слева) Полевая зависимость намагниченности M и ее производная dM/dB для порошка $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, измеренная при температуре 2 К. Стрелкой указано поле спин-флоп перехода, которое составило порядка $B_{\text{SF}} = 5.5$ Т. (Справа) Полевая зависимость намагниченности для порошка $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ при 4.2К.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 4.2 главы 4 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ при температуре около $T_N = 105\text{K}$ в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ наблюдается ферримагнитный фазовый переход, что следует из наличия слабого гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности, а также характерной формы и расхождения кривых FC и ZFC магнитной восприимчивости ниже T_N ;
- ❖ при высоких температурах в соединении доминируют антиферромагнитные обменные взаимодействия, что следует из отрицательных значений температуры Вейсса;
- ❖ корреляционный максимум на температурной кривой магнитной восприимчивости указывает на низкоразмерное устройство магнитной подсистемы – выделенных пилообразных цепочках магнитных атомов, а высокая температура Нееля – о сравнительно высоких значениях межцепочечного обменного взаимодействия;
- ❖ при 650K происходит химическое разложение образца, что подтверждено данными термогравиметрии.

Неизученными остаются следующие аспекты магнитной подсистемы:

- (1) является ли магнитная подсистема коллинеарной или имеет более сложное строение? Как именно направлены магнитные моменты в пилообразной цепочке?
- (2) каковы величины внутри- и межцепочечного обменного взаимодействия?

(3) оказывают ли на устройство магнитной подсистемы фрустрации, вызванные присутствием треугольных мотивов в ней?

(4) Является ли спонтанный магнитный момент свойством системы или вызван примесью?

Для поиска ответов на данные вопросы были проведены измерения ориентированных монокристаллов $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ (1, 4), теоретические расчеты обменных взаимодействий (1, 2, 3), а для доказательства магнитного упорядочения привлечен метод мессбауэровской спектроскопии.

§4.3. Магнитные свойства монокристаллов

Для уточнения строения магнитной подсистемы в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ – направлений магнитных моментов на ионах железа, их взаимных направлений – были проведены измерения магнитных свойств монокристаллов вдоль различных кристаллографических направлений.

Монокристаллы $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ были синтезированы методом газового транспорта на Химическом факультете МГУ имени Ломоносова. Получившиеся темно-коричневые игольчатые кристаллы длиной до 1 см затем наклеивали на цилиндрический и полуцилиндрический держатели для создания взаимного направления внешнего магнитного поля и кристаллографического направления $(100) \mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$ или $\mathbf{B} \perp \mathbf{a}$ (рис. 26).



Рис. 26. (Слева) Монокристаллы $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, наклеенные на полуцилиндрический держатель для измерения магнитных свойств в направлении внешнего поля $\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$. (Справа) Фотография небольшого монокристалла $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Измерение кристаллов вдоль других кристаллографических направлений оказалось затруднено из-за их игольчатой формы с малыми неярко выраженными боковыми гранями. Направление (100) было определено с помощью рентгеновской дифракции на монокристаллах методом Лауэ на Химическом факультете МГУ имени Ломоносова. Количество наклеиваемых кристаллов определялось их суммарной массой, необходимой

для корректного измерения. Для обоих вариантов измерения было наклеено порядка 30-40 длинных игольчатых монокристаллов суммарной массой около 3-4 мг.

Измерения полевых зависимостей намагниченности (рис. 27 (слева)) и температурных зависимостей магнитной восприимчивости (рис. 28 (справа)) проводили с помощью вибрационного магнитометра системы измерения физических свойств PPMS (Quantum Design). Результаты полученных измерений говорят о ярко выраженной анизотропии свойств $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$. Исходя из формы кривых можно сделать вывод о том, что спонтанный магнитный момент, ответственный за ферримagnetизм в соединении, лежит в кристаллографической плоскости bc . Об этом свидетельствуют спин-флоп переход на полевой зависимости $B \perp a$ и отсутствие перегиба при $B \parallel a$ (рис. 27 (слева)), а также формы соответствующих температурных кривых магнитной восприимчивости при $T < T_N$ (рис. 27 (справа)).

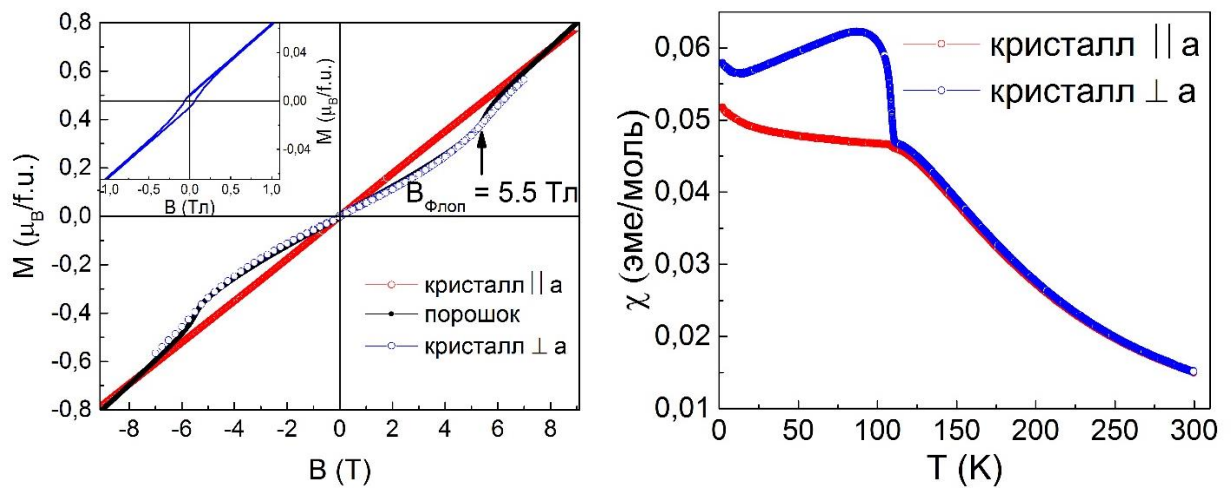


Рис. 27. Полевые зависимости намагниченности (слева) и температурные зависимости магнитной восприимчивости (справа) монокристаллов $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, измеренные в двух взаимно перпендикулярных направлениях внешнего магнитного поля $B \parallel a$ или $B \perp a$.

Из полевых зависимостей намагниченности монокристаллов $B \perp a$ были оценены величины полей спин-флопа H_{SpinFlip} и спин-флипа H_{SpinFlip} . Поле H_{SpinFlip} было получено экстраполяцией линейной части полевой зависимости к теоретическому значению намагниченности насыщения $M_{\text{Sat}} = 10 \mu_B$ и составило порядка $115 \cdot 10^4$ Э. Поле $H_{\text{SpinFlop}} = 5.5 \cdot 10^4$ Э было оценено по точке перегиба на полевой зависимости. Исходя из полученных величин удалось провести оценку поля анизотропии: $H_{\text{SpinFlop}} = \sqrt{2H_A H_E}$, где $H_{\text{SpinFlip}} = H_E$. Таким образом $H_A \approx 0.13 \cdot 10^4$ Э. Данные величины затем могут быть использованы для построения теоретической *ab initio* модели устройства магнитной подсистемы в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 4.3 главы 4 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ спонтанный магнитный момент, ответственный за ферримагнетизм в соединении, лежит в кристаллографической плоскости bc , о чем свидетельствует анализ кривых $\chi(T)$ и $M(B)$;
- ❖ вдоль кристаллографического направления a (100) магнитные моменты скомпенсированы, что говорит об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий при конфигурации внешнего магнитного поля $B \parallel a$;
- ❖ оценены значения полей спин-флопа $H_{\text{SpinFlop}} = 5.5 \cdot 10^4$ Э, спин-флипа $H_{\text{SpinFlip}} \approx 115 \cdot 10^4$ Э, а также поля анизотропии $H_A \approx 0.13 \cdot 10^4$ Э.

§4.3. Мёссбауэровская спектроскопия порошков

Мёссбауэровские спектры были получены на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени Ломоносова с использованием спектрометра WissEl с источником ^{57}Co , оборудованного криостатом фирмы Oxford Instrument, позволяющего проводить измерения в диапазоне 10 – 300 К.

Мёссбауэровский спектр $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ на ядрах ^{57}Fe записан при комнатной температуре и аппроксимирован как совокупность трех квадрупольных дублетов с узкими и симметричными линиями компонентов, как показано на рисунке 28 (слева). Изомерные сдвиги δ и квадрупольные расщепления Δ соответствуют ионам Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$) в искаженном октаэдрическом (Fe1 и Fe3) и тетраэдрическом (Fe2) кислородном окружении. Интенсивности экспериментально полученных линий I хорошо соотносятся с заселенностями соответствующих кристаллографических позиций ионов Fe^{3+} .

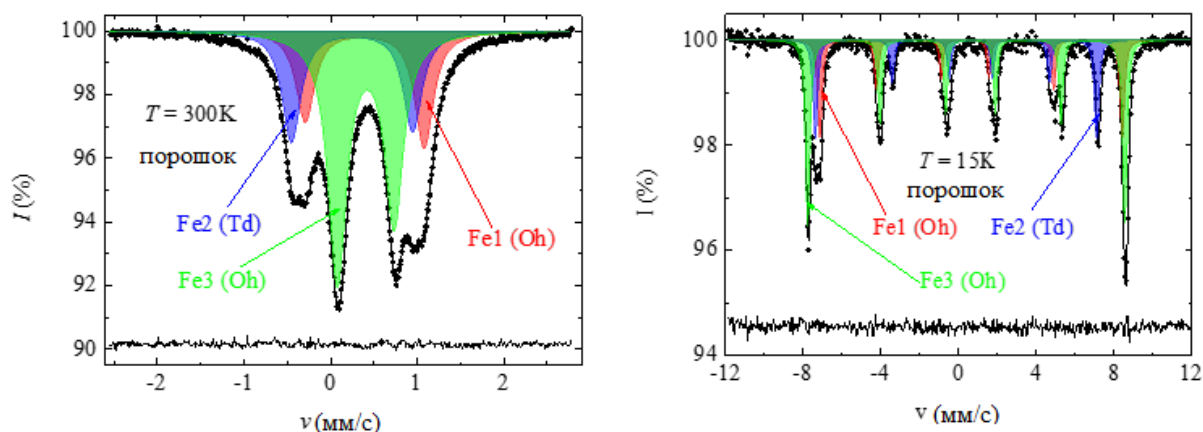


Рис. 28. Мёссбауэровский спектр $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ записанный в парамагнитном состоянии при 300 К (слева) и в магнитоупорядоченном при 15 К (справа).

При охлаждении ниже $T_N = 105$ К внутреннее магнитное поле изменяет внешний вид спектра. Как показано на рисунке 28 (справа), спектр записанный при 15 К представляет

собой совокупность трех зеемановских секстетов. Этот спектр был аппроксимирован в рамках теории полного гамильтониана сверхтонких взаимодействий в координатной системе градиентного электрического поля:

$$\hat{H}_{\mu Q} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_X^2 - \hat{I}_Y^2)] - g_N \mu_N B_{hf} [(\hat{I}_X \cos \varphi + \hat{I}_Y \sin \varphi) \sin \theta + \hat{I}_Z \cos \theta],$$

Где $\hat{I}_X, \hat{I}_Y, \hat{I}_Z$ — оператору углового момента ядер ^{57}Fe в возбужденном состоянии; g_N — ядерный g -фактор; μ_N — ядерный магнетон Бора.

Значения квадрупольных констант (eQV_{ZZ}) довольно близки к удвоенным абсолютным значениям квадрупольного расщепления, оцененным из парамагнитного спектра. Интенсивности линий также находятся в хорошем соответствии с парамагнитным спектром и заселенностями кристаллографических позиций. Наблюдаемые сверхтонкие магнитные поля (B_{hf}) этих секстетов соответствуют высокоспиновым ионам Fe^{3+} в октаэдрическом (Fe1 и Fe3) и тетраэдрическом (Fe2) кислородном окружении. Меньшее значение величины $B_{hf, \text{Fe2}}$, по сравнению с таковой для кристаллографических позиций Fe1 и Fe3 связано с большей ковалентностью химических связей $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ в тетраэдрическом окружении [FeO_4].

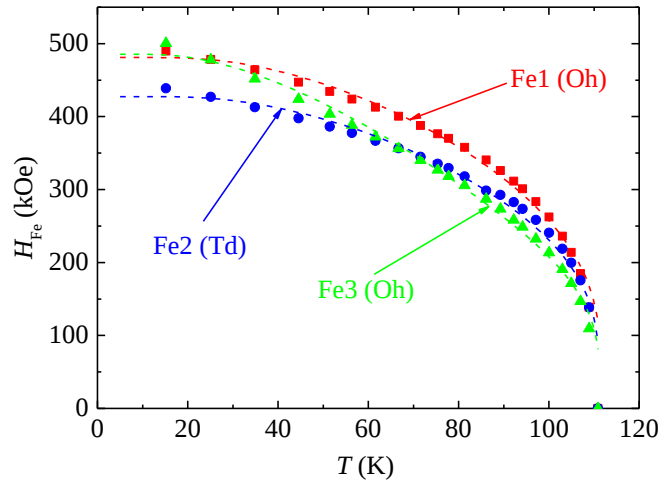


Рис. 29. Температурная зависимость сверхтонких полей на ядрах ^{57}Fe в трех различных кристаллографических позициях в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$.

Температурные зависимости сверхтонких полей H_{hf} на ядрах ^{57}Fe в трех различных кристаллографических позициях $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ показаны на рисунке 29. Эти данные указывают на практически неискаженные функции Бриллюэна для ионов Fe1 и Fe2 и искаженную функцию Бриллюэна для ионов Fe3 в октаэдрическом окружении. Подобное искажение является предпосылкой к возникновению некомпенсированного магнитного момента — ферримагнетизма в магнитноупорядоченной фазе.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 4.3 главы 4 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ подтвержден фазовый переход в магнитоупорядоченную фазу при $T_N = 105$ К, а также высокоспиновое состояние ионов Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$) в искаженном октаэдрическом (Fe1 и Fe3) и тетраэдрическом (Fe2) кислородном окружении.

§4.5. Расчеты из первых принципов обменных взаимодействий

Расчеты изотропных обменных взаимодействий были проведены А. Цирлиным в Университете Аугсбурга (Германия) методом теории функционала плотности с использованием программного пакета FPLO [103]. Самые сильные обменные взаимодействия между ионами железа в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ должны реализовываться через связи $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ в пилообразных цепях. Чтобы получить количественные значения магнитных обменных взаимодействий J необходимо знать значение параметра Хаббарда U . Он был взят равным $U = 5$ эВ, как у родственного соединения $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [104]. Полученные значения антиферромагнитных обменных взаимодействий равны $J_1 = 42.2$ К, $J_2 = 14.0$ К, $J_3 = 88.3$ К, $J_4 = 97.4$ К, $J_5 = 14.7$ К. Схема магнитных обменных взаимодействий показана на рисунке 30 (слева).

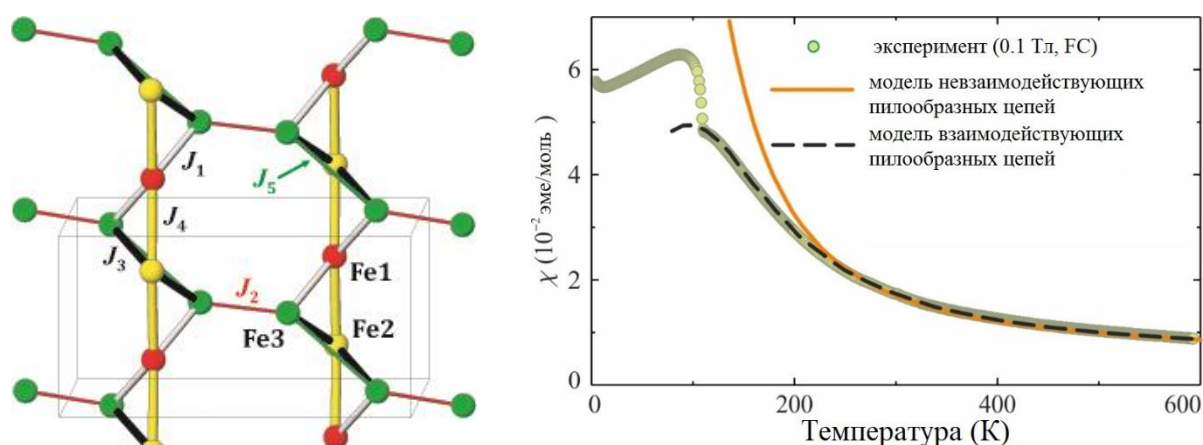


Рис. 30. (Слева) Модель магнитных обменных взаимодействий в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, полученная из расчетов из первых принципов. (Справа) Результат моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости по модели невзаимодействующих (оранжевая линия) и взаимодействующих (черный пунктир) пилообразных цепей, а также сравнение с экспериментальными данными (зелеными кружками).

Теоретическая температурная зависимость магнитной восприимчивости для вышеописанной модели пилообразных цепочек была получена по классическому алгоритму Монте-Карло *spinmc* с использованием программного пакета ALPS [105]. Для этого была построена двумерная конечная решетка взаимодействующих пилообразных цепочек, состоящих из 256 фрагментов, и использованы периодические граничные условия.

Как видно из рисунка 30 (справа), полученные расчетные зависимости $\chi(T)$ хорошо соотносятся с экспериментальными данными, если принимать в расчет взаимодействие между пилообразными цепочками спинов.

Самые сильные и практически равные по величине обменные взаимодействия — J_4 и J_3 . Они соединяют позиции Fe2 с позициями Fe1 в основании зубца и позициями Fe3 на острие зубца. Вдвое более слабое магнитное обменное взаимодействие J_1 связывает позиции Fe1 и Fe3 вдоль другого края зубца. Два других магнитных обменных взаимодействия J_5 и J_2 значительно слабее. J_5 соответствует взаимодействию между следующими за ближайшей позициями Fe3 в цепи, а J_2 показывает обменное взаимодействие между цепями. Таким образом основная магнитная сеть в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ представлена слабо связанными пилообразными цепями.

Результат минимализации полной энергии полученных пилообразных цепей с тремя обменными взаимодействиями J_4 , J_3 и J_1 — простая коллинеарная структура, где магнитный момент Fe2 ориентирован в противоположную сторону от моментов Fe1 и Fe3, то есть $\uparrow\downarrow\downarrow$. Итоговое магнитное упорядочение — антиферромагнитное из-за наличия J_2 . Добавление слабого J_5 делает структуру неколлинеарной.

§4.6. Выводы из главы 4

Структура магнитных атомов оксоселенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ представляет собой наклоненные пилообразные цепочки, в которых атомы железа образуют треугольники с общими вершинами. Ферримагнитное упорядочение в оксоселените железа наблюдается при $T_N = 105$ К. Наличие некомпенсированного магнитного момента, направление которого лежит в плоскости bc согласно монокристалльным измерениям, подтверждается четким расхождением ZFC и FC кривых $\chi(T)$ при температурах ниже T_N . Спин-флоп переход при низких температурах, $B_{SF} = 5.5$ Т при 2К, предполагает доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий. Величины обменных взаимодействий получены *ab initio* методами — как для атомов внутри пилообразных цепочек, так и между цепочками.

Достоверная оценка параметров магнитной подсистемы в $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ затруднена из-за нескольких обстоятельств. В соединении присутствует иерархия большого количества обменных взаимодействий, некоторые из которых находятся на границе чувствительности используемых экспериментальных методик. При понижении температуры эти взаимодействия поочередно «включаются» в суммарный магнитный отклик соединения. Ферримагнитное упорядочение магнитных моментов внутри каждой отдельной цепочки приводит к качественно отличному от закона Кюри-Вейса поведению при приближении к температуре магнитного упорядочения. Расчеты из первых принципов для $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$

указывают на хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных модели взаимодействующих пилообразных цепочек спинов.

И в дополнение к вышеуказанному, пониженная размерность магнитной подсистемы проявляется в виде экспериментальной особенности, присущей многим квазиодномерным магнетикам — корреляционного максимума на кривой $\chi(T)$. Этот максимум оказывается замаскирован острыми сингулярностями при T_N , ниже T_N поведение соединения типично для ферримагнетика. Искажение намагниченности подрешетки Fe3 по сравнению с подрешетками Fe1 и Fe2, которое может быть причиной возникновения спонтанного магнитного момента, было обнаружено по эволюции частичного Мёссбауэровского спектра при температурах $T < T_N$.

Таким образом, в данной работе было проведено детальное изучение особенностей магнитной подсистемы в оксоселените железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ с помощью методик, доступных на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета, а также приборных ресурсов кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени Ломоносова. Для того, чтобы расширить полученные данные и получить ответ на вопрос о конкретном устройстве магнитной подсистемы в данном соединении, планируется проведение эксперимента по нейтронному рассеянию.

Глава 5. Регулировка физических свойств смешанного фосфата железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ за счет легирования натрием

§5.1. Строение магнитной подсистемы и синтез образцов

В кристаллической структуре смешанного фосфата железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (пространственная группа триклинная $P\bar{1}$) присутствуют 4 независимых кристаллографических позиции железа: Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4 в соотношении 1 : 2 : 2 : 2. Основу структуры магнитной подсистемы составляют цепочки из соединенных через ребра полиэдров Fe_3O_6 - Fe_3O_6 - Fe_2O_5 - Fe_4O_6 - Fe_4O_6 - Fe_2O_5 , как показано на рисунке 31. Эти цепочки связаны между собой фосфатными тетраэдрическими группами P_1O_4 , P_2O_4 и P_3O_4 , а также октаэдрами Fe_1O_6 , которые имеют общие грани с полиэдрами Fe_2O_5 и Fe_4O_6 , относящихся к разным цепочкам. Степень окисления железа +2 наблюдается в октаэдрах Fe_1O_6 пирамидах Fe_2O_5 , в то время как в искаженных октаэдрах Fe_3O_6 и Fe_4O_6 находятся ионы Fe^{3+} . По устройству кристаллической структуры смешанный фосфат железа относится к семейству минерала говардэвансита, о котором более подробно рассказывается в параграфе 2.2. главы 2.

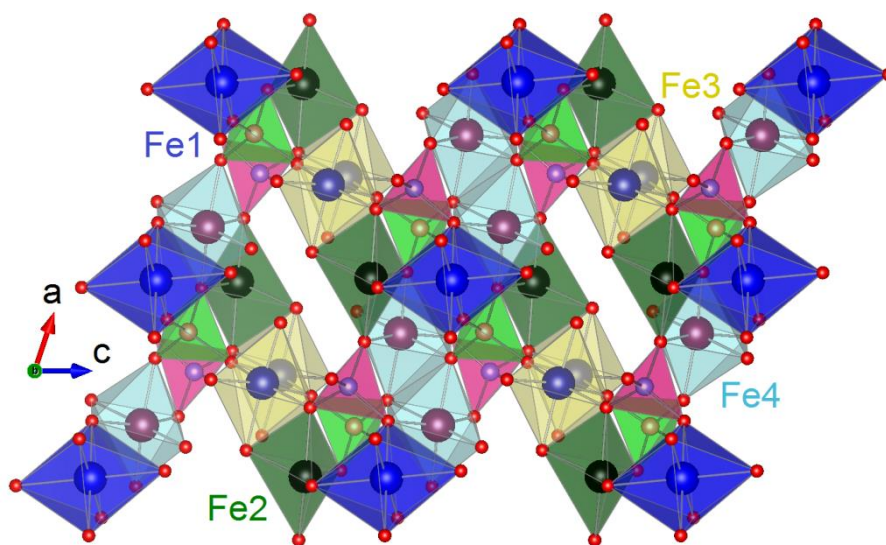


Рис. 31. Кристаллическая структура смешанного фосфата железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрах $\text{Fe}_1^{2+}\text{O}_6$ и пирамидах $\text{Fe}_2^{2+}\text{O}_5$ (темные полиэдры), ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрах $\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_6$ и $\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_6$ (светлые полиэдры). Ионы фосфора располагаются в тетраэдрах разных цветов.

Примечательно, что в структуре смешанного фосфата железа с общей формулой $\text{Fe}_7^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$ присутствуют полости размером около $5.5 \text{ \AA} \times 2.5 \text{ \AA}$, образованные полиэдрами FeO_x и PO_4 - группами. Эти полости могут быть заполнены ионами щелочного металла, например, Na^+ , что привело бы к изменению соотношения ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и,

следовательно, к сильной перестройке магнитной подсистемы. Сведения о магнитных свойствах как родительского соединения $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, так и интеркалированных натрием соединений состава $\text{Na}_x\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ограничены несколькими работами и не позволяют получить полную картину обменных взаимодействий. Это стало мотивацией для более подробного изучения их магнитных свойств в данной работе.

Соединения $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ были синтезировали гидротермальным методом на геологическом факультет МГУ Димитровой О.В. [50]. Для синтеза $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ смесь прекурсоров $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , H_3PO_4 , о-фенилендиамина ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$), винной кислоты ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) и H_2O , взятых в молярном соотношении 1: 1: 2: 1: 0,5: 0,5: 600, была герметично запаяна в 20-миллилитровые тefлоновые пробирки и нагревалась до 200°C в течение 3 дней. Черные кристаллы $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ фильтровали, а затем промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Для синтеза $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ смесь FeCl_3 , Na_3PO_4 и борного ангидрида (B_2O_3), взятых в молярном отношении 1:1:500, герметизировали в пробирке емкостью 5 мл и нагревали до 280°C в течение 3 дней. Черные кристаллы $\text{Na}_x\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ фильтровали, затем промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Состав образцов был определен Д.А. Чаревым в Институте экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка) с использованием сканирующего электронного микроскопа (оператор СЭМ А.Н. Некрасов), оснащенного детектором рентгеновского излучения (метод рентгеноспектрального микроанализа – РСМА). Фотографии образцов были получены на СЭМ в режиме отраженных электронов, который позволяет по контрасту изображения обнаружить многофазность образца. Для проведения измерения кристаллы были запрессованы в эпоксидную смолу, отполированы и покрыты слоем углерода для наличия электронной проводимости. Согласно измерениям, элементный состав исследуемого ортофосфата железа (II, III) с большой точностью соответствует формуле $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Химическая формула соединения, легированного натрием, была определена как $\text{Na}_{0,68 \pm 0,09}\text{Fe}_{7,00 \pm 0,05}(\text{PO}_4)_{6,42 \pm 0,04}$, и в дальнейшем для него будет использоваться приближенная формула $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$.

§5.2. Фазовые переходы и магнитные свойства

Температурные зависимости теплоемкости смешанных ортофосфатов железа показаны на рисунке 32. Зависимость $C_p(T)$ родительского соединения $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ демонстрирует две аномалии λ типа при T_{N1} и T_{N2} . Соединение $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ демонстрирует резкую аномалию λ типа при T_N и дополнительный широкий горб при $T < T_N$. Обе зависимости были пересчитаны в специальном масштабе C_p/T к T^2 , как показано на вставке к рисунку 32. Такая математическая операция позволяет выделить область

температур, где удельная теплоемкость пропорциональна зависимости αT^3 , которая представляет собой линейный участок на графике зависимости C_p/T (T^2) при самых низких температурах для родительского $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Мы предполагаем, что для $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ он скрыт широкой аномалией типа Шоттки. Коэффициент $\alpha \approx 0,02$ Дж/моль $\cdot$ К 4 связан с вкладами от фононов и антиферромагнитных магнонов [106].

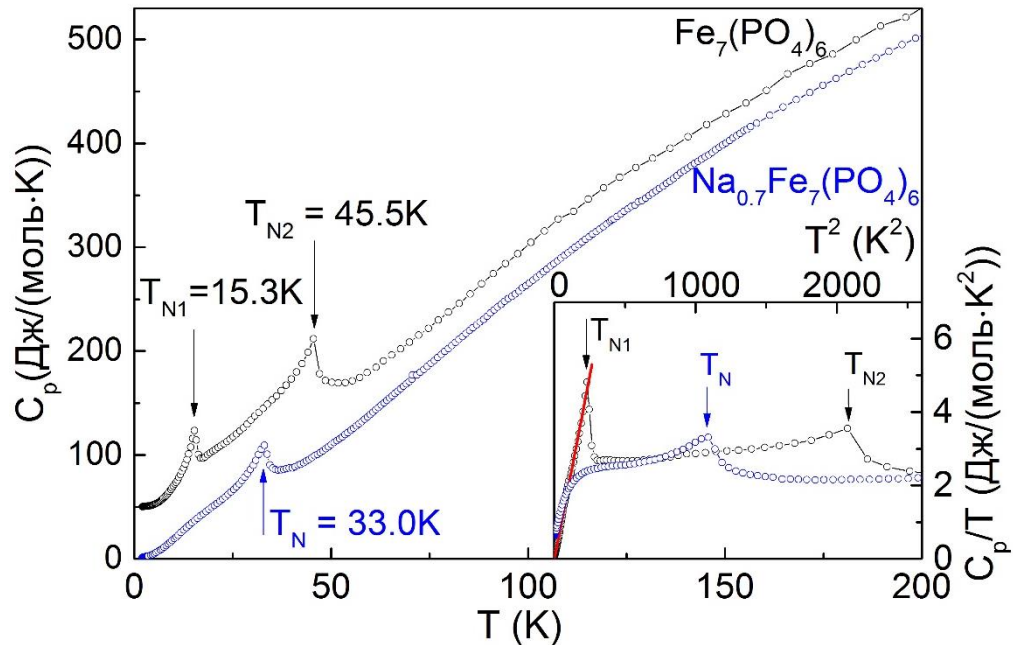


Рис. 32. Температурные зависимости удельной теплоемкости $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. В иллюстративных целях кривая $C_p(T)$ исходного соединения сдвигается вверх на 50 Дж / моль К. Стрелки указывают на аномалии, связанные с образованием антиферромагнитного упорядочения. Вставка представляет те же зависимости в специальном масштабе C_p/T (T^2). Сплошная (красная) линия показывает член $\sim T^3$.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ приведены на рисунке 33. При высоких температурах все зависимости $\chi(T)$ подчиняются закону Кюри-Вейсса, показанному на рисунке 33 сплошными линиями. При низких температурах соединения демонстрируют различное поведение. Магнитная восприимчивость $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ отклоняется от закона Кюри-Вейсса при температуре ниже 80 К, затем демонстрирует излом при $T_{N2} = 45.5$ К и последующий максимум при $T_{N1} = 15.3$ К. В то же время, $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ демонстрирует расщепление кривых в ZFC и FC при $T^* \sim 135$ К, при последующем понижении температуры наблюдается излом при $T_N = 33$ К с последующим широким максимумом при более низких температурах.

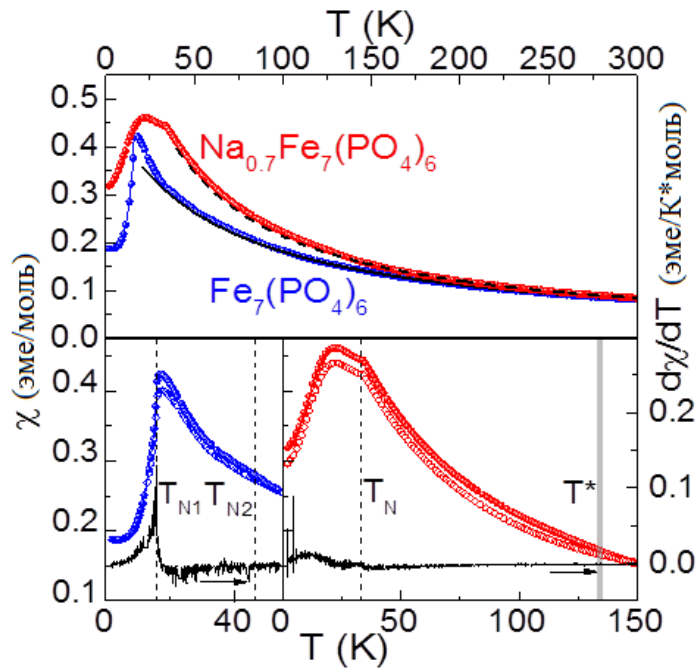


Рис. 33. На верхней панели представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, измеренные в режиме FC (закрашенные точки). Сплошная и пунктирные линии описывают закон Кюри - Вейсса. Увеличенные низкотемпературные области с теми же зависимостями дополнены измерениями в режиме ZFC (полые окружности) и показаны в нижних панелях для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ слева и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ справа. Пунктирные вертикальные линии показывают магнитные фазовые переходы, сплошная линия - область температур замораживания ионов натрия. Аномалии, связанные с магнитными фазовыми переходами, могут быть обнаружены в производных магнитной восприимчивости, показанных на тех же панелях.

Параметры, рассчитанные из закона Кюри – Вейсса, показаны в таблице 3.1. Значения температурно-независимого вклада χ_0 близки к величинам, полученным в результате суммирования констант Паскаля составляющих соединение ионов. Оценка константы Кюри C позволяет рассчитать экспериментальное значение эффективного магнитного момента $C = (N_A/3k_B)\mu_{\text{eff}}^2$, которое близко к теоретическому $\mu_{\text{eff}}^2(\text{theor}) = \sum_i n_i g_i^2 S_i(S_i+1)\mu_B^2$ для $g=2$. Отрицательные температуры Вейсса указывают на преобладание в системах антиферромагнитных обменных взаимодействий. Аномально низкие коэффициенты фрустрации Θ/T_N , вероятно, указывают на наличие ферромагнитных обменных взаимодействий в системах.

Тем не менее, более точные значения данных параметров требуют экспериментального определения значения g -фактора для ионов Fe^{2+} , который во многих случаях сильно отклоняется от $g=2$. Экспериментальное определение значений g -фактора

было проведено методом электронного парамагнитного резонанса и описано в параграфе 5.4. этой главы.

Таблица 3.1. Параметры в законе Кюри-Вейсса для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ соединений при аппроксимации $g=2$.

Соединение	χ_0 (эме/моль)	C (эме*К/моль)	$\Theta(\text{K})$	χ_{dia} (эме/моль)	$\mu_{\text{eff}}^2(\mu_B^2)$	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{теор.})(\mu_B^2)$	Θ/T_N
$\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$	$-3.1 \cdot 10^{-5}$	27.7	-71	$-3.73 \cdot 10^{-4}$	221.6	212	1.6
$\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$	$-6.0 \cdot 10^{-4}$	27.9	-31	$-3.74 \cdot 10^{-4}$	223.4	211	1

Дополнительная информация о характере аномалий на $\chi(T)$ может быть получена из полевых зависимостей намагниченности, которые представлены на рисунке 34. Для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (левые панели) при 50К наблюдается линейная зависимость, которая соответствует парамагнитной области. В интервале температур $T_{N1} < T < T_{N2}$ ($T_{N2} = 45,3\text{K}$, $T_{N1} = 15.5\text{ K}$) зависимости начинают отклоняться от линейных, что говорит о том, что данная аномалия затрагивает магнитную подсистему. Ниже 15К (нижняя левая панель рисунка 5), характер полевых зависимостей намагниченности существенно меняется. При 15К проявляется отклонение вниз в поле 2,4 Тл от линейного поведения.

При более низких температурах эта аномалия трансформируется в резкий изгиб с петлей намагничивания, что типично для метамагнитных фазовых переходов в неколлинеарных антиферромагнитных структурах. Поле метамагнитного перехода B_c плавно смещается до 5.3 Тл при $T = 2\text{K}$. К аналогичному выводу – о том, что поведение магнитной подсистемы $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ ниже 16К похоже на поведение других соединений с неколлинеарной пространственно-модулированной магнитной структурой – также пришли исследователи в работе [107] на основании данных мессбауэровской спектроскопии.

Кривые намагничивания натриевого соединения $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ показаны на правой панели на рис.4. В интервале $T_N < T < T^*$ они демонстрируют линейное парамагнитное поведение, аналогичное кривой, измеренной при 140 К. Таким образом, мы делаем вывод о том, что данная аномалия при T^* , скорее всего, не связана с магнитной подсистемой. На полевых зависимостях $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, измеренных ниже T_N (нижняя правая вставка рисунка 34) наблюдается отклонение от линейной зависимости, которое практически не зависит от температуры. Такое поведение можно объяснить спин-флоп переходом (поле перехода $B_{sf} = 4,7\text{ Тл}$) антиферромагнитно упорядоченной структуры.

Следует отметить, что вышеописанные выводы о типе магнитного упорядочения в $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ на основе зависимостей $M(H)$ являются лишь предположениями, построенными на аналогии с литературными данными, для строгого доказательства необходимо проведение измерений методом нейтронного рассеяния.

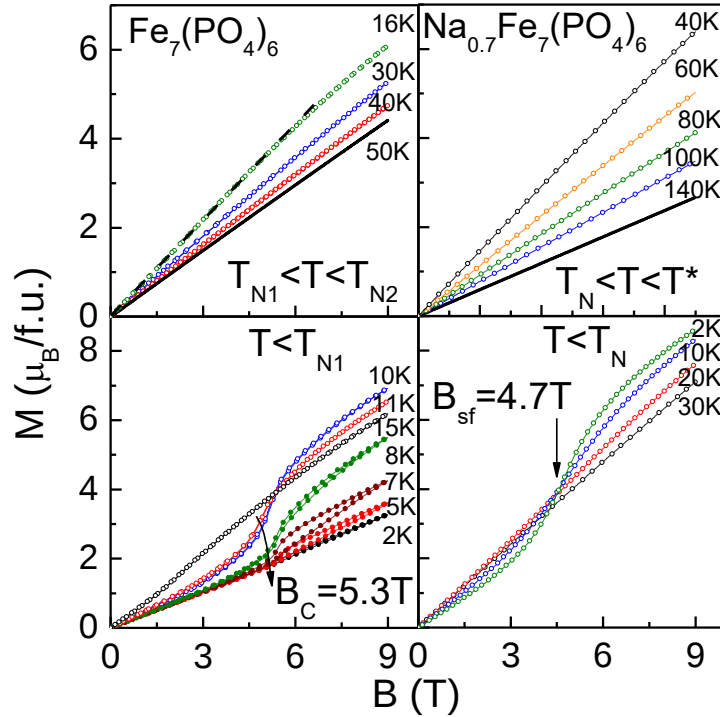


Рис. 34. Полевые зависимости $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (левые панели) и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (правые панели), измеренные при различных температурах ниже T_{N2} и T^* , соответственно. Стрелками указаны критические поля, полученные из производных dM/dB .

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 5.2 главы 5 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ в родительском соединении $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ наблюдаются два последовательных фазовых перехода при $T_{N1} = 45,5$ К и $T_{N2} = 15,3$ К, которые связаны с упорядочением магнитной подсистемы в соединении. На это указывают две аномалии при сходных температурах на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости, а также различное нелинейное поведение полевых зависимостей намагниченности в интервалах $T_{N2} < T < T_{N1}$ и $T < T_{N2}$;
- ❖ в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ наблюдается один магнитный фазовый переход с $T_N = 33$ К. Аномалия в виде расхождения кривых ZFC и FC режимов при $T^* \sim 135$ К, скорее всего, не связана с магнитной подсистемой ввиду отсутствия отклонений на полевых зависимостях намагниченности и кривых теплоемкости;

- ❖ поведение полевых зависимостей намагниченности указывает на возможную неколлинеарную магнитную структуру для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ в интервале $T < T_{N2}$;
- ❖ отрицательная температура Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий в обоих соединениях.

Неизученными остаются следующие аспекты магнитной подсистемы:

- (1) природа фазового перехода при $T^* \sim 135 \text{ K}$ в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$;
- (2) каковы экспериментальные значения g-факторов для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$;

Для поиска ответов на эти вопросы были проведены измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (1), а также измерения методом электронного парамагнитного резонанса (2).

§5.3. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрическая проницаемость ϵ для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ при фиксированных частотах представлена в зависимости от температуры на рисунке 35. Поведение ϵ для обоих соединений при низких температурах имеет схожий характер. Однако только для родительского состава наблюдается излом на зависимости $\epsilon(T)$ при $T_{N1} = 16 \text{ K}$ (верхняя вставка), за которым следует монотонное возрастание ϵ при $T > T_{N1}$, вблизи комнатной температуры ϵ заметно возрастает.

Зависимость $\epsilon(T)$ $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ не демонстрирует аномалии в ϵ при температуре магнитного упорядочения T_N , с последующим увеличением температуры наблюдается размытое ступенчатое увеличение ϵ , быстро возрастающее вблизи комнатной температуры (нижняя панель). Зависимости $\epsilon''(T)$ демонстрируют максимумы при температурах $T_{\max}$, смещающиеся вниз при более низких частотах (вставка к нижней панели). Линейный характер функции $f(T_{\max})$ от T в двойном логарифмическом масштабе может быть связан с релаксационными процессами в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Ионы натрия могут замерзать случайным образом в каналах, образованных подрешеткой железа при понижении температуры, что может вызывать некоторую разупорядоченность в процессе перераспределения заряда между различными ионами железа. Такая разупорядоченность может привести к возникновению спин-стекольных эффектов, которые проявляются как на обнаруженных зависимостях удельной теплоемкости, так и магнитной восприимчивости. Подобное поведение наблюдалось ранее в других щелочных металлоксидах [108]. Значительный рост диэлектрической проницаемости ϵ , обнаруженный как в родительских, так и в легированных натрием соединениях, может быть связан с появлением новых носителей заряда из-за дефектов и примесей в соединениях.

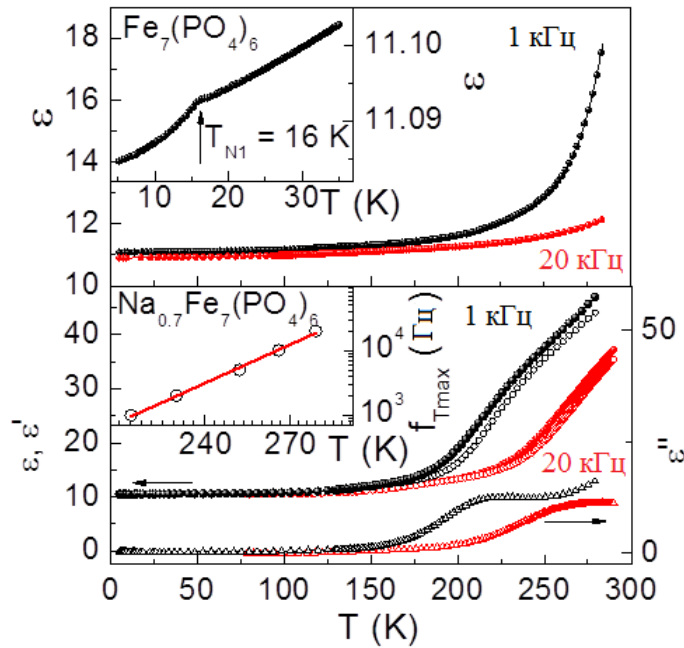


Рис. 35. Температурные зависимости полной диэлектрической проницаемости ε (закрашенные кружки), ее действительной ε' (незакрашенные кружки) и мнимой ε'' (треугольники) части для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (верхняя панель) и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (нижняя), полученные при частотах от 1 до 20 кГц. На вставке к верхней панели более подробно показана низкотемпературная часть $\varepsilon(T)$ для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ при 1 кГц. На вставке к нижней панели показано понижение температуры максимума, наблюдаемого в мнимой части кривых $\varepsilon''(T)$ для $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ при низких частотах.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 5.3. главы 5 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ аномалия при $T^* \sim 135$ К в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ на температурной зависимости магнитной восприимчивости может быть связан с релаксационными процессами при замерзании ионов натрия в каналах, образованных подрешеткой железа при понижении температуры.

§5.4. ЭПР спектроскопия

Температурные изменения ЭПР спектров порошков $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ показаны на рисунке 36. Линия поглощения для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ состоит из трех хорошо разрешаемых резонансных мод, в то время как в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ она существенно уширена и не подлежит анализу. Для обоих образцов форма линии поглощения может быть аппроксимирована суммой трех резонансных мод [109]:

$$\frac{dP}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B + \alpha(B - B_r)}{\Delta B^2 + (B - B_r)^2} + \frac{\Delta B - \alpha(B + B_r)}{\Delta B^2 + (B + B_r)^2} \right]$$

Результаты описания ЭПР спектров суммой трех резонансных мод L_1 , L_2 и L_3 показаны на рис. 36 сплошными линиями. Примеры разложения спектров по трем компонентам показаны на верхней панели рис. 36. Полученные значения g -факторов для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$: $g_1 = 2.35$, $g_2 = 2.20$ и $g_3 = 2.01$. Моды L_1 и L_2 в $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ могут быть отнесены к двум кристаллографическим позициям ионов Fe^{2+} . По соотношению интенсивностей линий $L_1 : L_2 = 2 : 1$, линия L_1 относится к пирамидальной позиции Fe2, в то время как L_2 может быть отнесена к октаэдрической позиции Fe1. Мода L_3 с $g \sim 2$ может быть описывать ионы Fe^{3+} во всех занимаемых им кристаллографическим позициям [110].

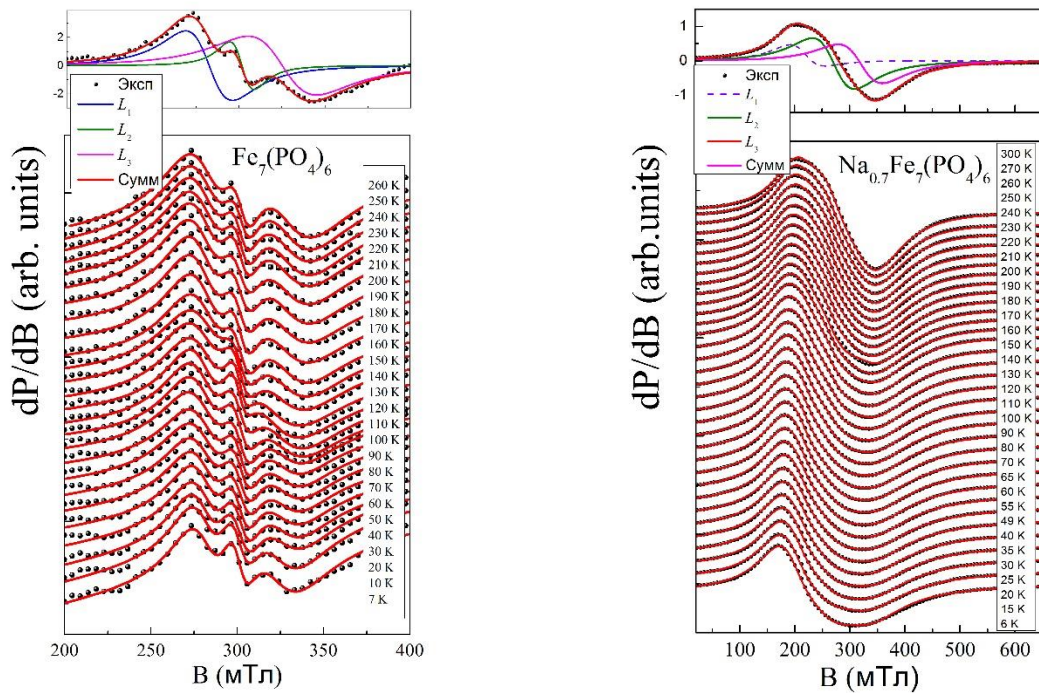


Рис. 36. Эволюция ЭПР спектров $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (левая панель) и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ (правая панель): кружками указаны экспериментальные точки, сплошной линией – результаты их описания суммой трех резонансных линий.

Уширение спектров в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ можно отнести к более широкому распределению эффективного магнитного поля, действующего на ионы железа. Это, в свою очередь, объясняется неравномерным перераспределением зарядов из-за внедрения натрия в структуру. L_3 -мода с $g_3 = 2.00$ относится к ионам Fe^{3+} , в то время как мода L_2 с $g_2 = 2.35$ может быть отнесена к ионам Fe^{2+} . Интенсивности этих линий находятся в хорошем соответствии с соотношением количества ионов $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$. Линия L_1 с малой интенсивностью и $g_1 = 3.00$ не может быть с уверенностью отнесена к какому-то иону железа.

Исходя из данных электронного парамагнитного резонанса были пересчитаны параметры, входящие в закон Кюри-Вейсса из параграфа 5.2 этой главы.

Таблица 3.2. Параметры в законе Кюри-Вейсса для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ соединений.

Соединение	χ_0 (эме/моль)	C (эме*К/моль)	$\Theta(\text{K})$	χ_{dia} (эме/моль)	$\mu_{\text{eff}}^2(\mu_B^2)$	$\mu_{\text{eff}}^2(\text{теор.})(\mu_B^2)$	Θ/T_N
$\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$	$-3.73 \cdot 10^{-4}$	29.1	-60	$-3.73 \cdot 10^{-4}$	232.8	232.6	1.3
$\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$	$-8.4 \cdot 10^{-4}$	28	-32	$-3.74 \cdot 10^{-4}$	224.3	232.4	1

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 5.4. главы 5 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ значения g-факторов, полученные методом эпр, для $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$: $g_1 = 2.35$, $g_2 = 2.20$ и $g_3 = 2.01$;
- ❖ значения g-факторов, полученные методом эпр, для $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ $g_2 = 2.35$ и $g_3 = 2.00$.

§5.5. Выводы из главы 5

В данной работе было обнаружено, что смешанный фосфат железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ является редким примером антиферромагнетика, который сначала испытывает упорядочение в предположительно коллинеарную структуру при $T_{N2} = 45.5 \text{ K}$, а затем трансформируется в неколлинеарную структуру при $T_{N1} = 16 \text{ K}$. Такая чувствительность магнитной подсистемы к изменению температуры может быть объяснена конкуренцией целого набора обменных взаимодействий, как через связи $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$, так и через PO_4 -группы. Вдоль цепочки $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ все углы $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ связей находятся в интервале $98.2^\circ - 104.7^\circ$. Таким образом, характер обменных взаимодействий может быть оценен по правилу Гуденафа-Канамори-Андерсона, который предсказывает ферромагнитные обменные взаимодействия связей $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ и антиферромагнитные для $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$. Суперобмен между цепочками идет через ионы в позициях Fe1. Углы связей $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{2+}$ близки к 114° и 111° , соответственно. В этом случае, правило Гуденафа-Канамори-Андерсона предсказывает антиферромагнитный обмен для связей $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$. Таким образом, межцепочечные взаимодействия в $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ оказываются фрустрированными. Взаимодействие через фосфатные группы антиферромагнитно в большинстве случаев. Эти дополнительные взаимодействия могут конкурировать с суперобменными, что в конечном итоге приводит к формированию неколлинеарного основного состояния в $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ при низких температурах.

Внедрение натрия в полости кристаллической структуры приводит лишь к незначительному изменению углов и длины связей в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ по сравнению с $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Однако легирование Na^+ приводит к избытку ионов Fe^{2+} , которые хаотично

появляются в различных кристаллографических позициях железа. Замены в магнитных цепочках приводят к появлению дополнительных путей ферромагнитных обменных взаимодействий по связям Fe^{2+} - Fe^{2+} . Усиление ферромагнитной компоненты в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ была зафиксирована в измерениях магнитной восприимчивости. Температура Вейсса Θ в легированном натрием соединении в два раза меньше, чем аналогичный параметр в родительском соединении (таблица 3.2). В то же время, температура Нееля в $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ меньше, чем в $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$. Спиновое и зарядовое разупорядочение, вызванное хаотичным внедрением натрия в структуру, видно также на спектрах эпр, которые оказываются заметно уширены, а также на кривых намагничивания и теплоемкости, на которых при низких температурах наблюдается аномалия типа Шоттки. Дополнительное ферромагнитное взаимодействие в системе $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ могло привести к нарушению сложной системы обменных взаимодействий, что в конечном итоге привело к подавлению второго фазового перехода, в отличие от $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$.

Для подтверждения описанных выше рассуждений требуется проведение расчетов из первых принципов электронной структуры соединений как $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, так и $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, а также экспериментальные измерения методом нейтронного рассеяния.

Глава 6. Треугольная решетка спинов в молибдате таллия-железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$

§6.1. Строение магнитной подсистемы и синтез

В структуре молибдата таллия железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ можно выделить трехмерную сеть из ионов железа Fe^{3+} , образованную соединенными между собой треугольными фрагментами (рис. 37 (справа)). Среднее расстояние между ионами железа в треугольной сети варьируется от 5.61 до 6.52 Å. Каркас кристаллической структуры $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ образуют октаэдры FeO_6 и тетраэдры MoO_4 , связанные между собой чрез вершины (рис.37 (слева)).

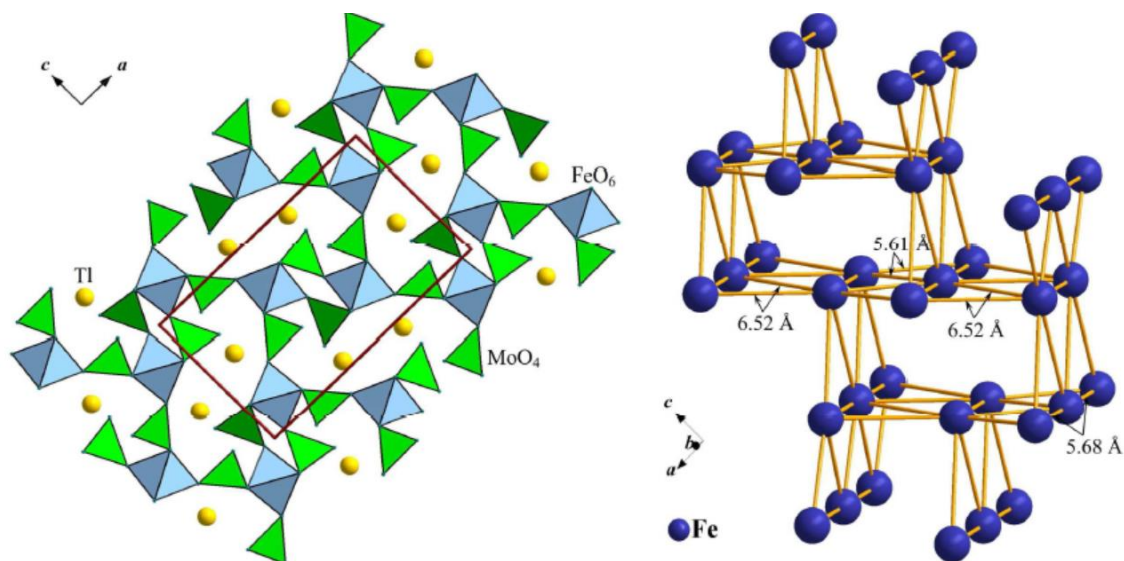


Рис. 37. Кристаллическая структура молибдата таллия железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ в виде полиэдров (слева) и схематическое изображение 3D треугольного каркаса ионов железа в ней (справа).

Образцы порошков $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ были получены методом твердофазного синтеза и охарактеризованы в Байкальском институте природопользования Сибирского отделения Российской академии наук и Бурятском государственном университете (Улан-Удэ). Для синтеза смесь прекурсоров Tl_2MoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ отжигали при 723-773 К в течение 100 часов в токе кислорода. Для синтеза прекурсоров использовались следующие реактивы: Tl_2O_3 (99,99%), MoO_3 (99,99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,99%). Кристаллическая структура была определена и уточнена методами рентгеновской дифракции с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения JANA2006.

6.2. Фазовые переходы и магнитные свойства

На температурных зависимостях теплоемкости $\text{Cp}(\text{T})$ для $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ при низких температурах наблюдаются два близко расположенных фазовых перехода при температурах 5.7 и 6.2 К (рис. 38). При приложении магнитного поля оба перехода

сдвигаются в область более низких температур, что может говорить об их магнитной природе. При этом общий вид аномалий практически не меняется вплоть до измеренных магнитных полей до 9 Тл, что говорит об устойчивости магнитной подсистемы по отношению к введению внешнего магнитного поля.

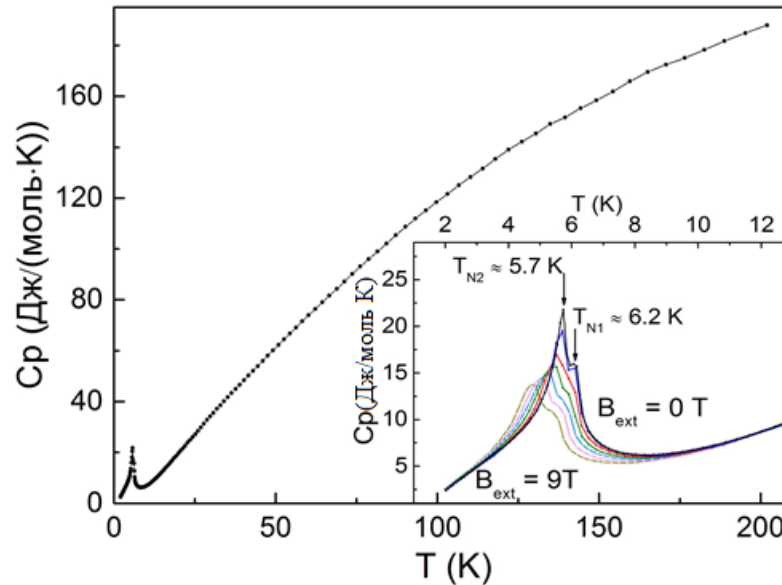


Рис. 38. Температурные зависимости теплоемкости $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ в нулевом поле (основной рисунок) и при приложении внешнего магнитного поля вплоть до 9 Тл (на вставке).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ во внешнем поле $B_{\text{ext}} = 0.1$ Тл для $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ показаны на левой панели рисунка 39. Они подтверждают магнитную природу обоих фазовых переходов – на кривых наблюдаются аномалии в виде максимума и изгиба при тех же температурах, что и на кривых теплоемкости. Затем величина магнитной восприимчивости падает до примерно $1/3$ от ее значения в максимуме, что является характерной чертой антиферромагнетика типа легкая ось.

При высоких температурах зависимость $\chi(T)$ можно описать законом Кюри-Вейсса (пунктирная линия на левой панели рис. 39). Аппроксимация в интервале температур 200–300 К позволила оценить значения температурно-независимого вклада $\chi_0 = -4.7 \cdot 10^{-4}$ эме/моль, константы Кюри $C_{\text{CW}} = 4.76$ эме·К/моль и температуры Вейсса $\Theta = -26$ К. Абсолютное значение вклада χ_0 немного превышает суммарное значение констант Паскаля для индивидуальных ионов в $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$. Значение константы Кюри хорошо соотносится с высокоспиновым состоянием ионов Fe^{3+} . Отрицательная температура Вейсса указывает на доминирование антиферромагнитных взаимодействий в системе.

Полевые зависимости намагниченности в статических и импульсных полях приведены на правой панели рисунка 39. Изгиб на $M(B)$ кривой в поле $B_{\text{spin-flop}} = 2.3$ Тл был охарактеризован как спин-флоп переход, а изгиб в поле $B_{\text{spin-flop}} = 20$ Тл как спин-флип

переход. Намагниченность насыщения в полях до 30 Тл не была достигнута предположительно из-за достаточно высокой температуры измерения, близкой к фазовому переходу.

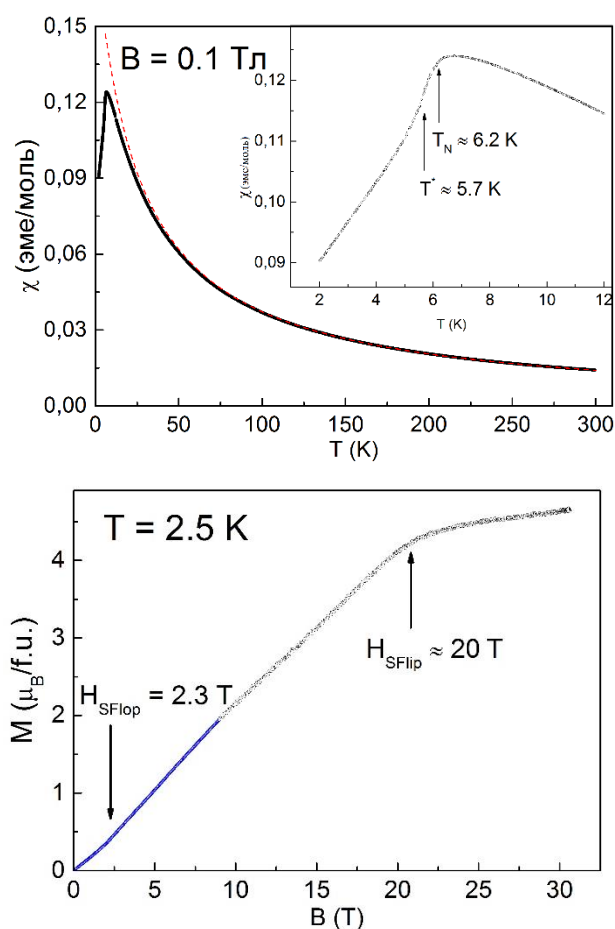


Рис. 39. На левом панели – температурная зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$, измеренная во внешнем поле $B_{\text{ext}} = 0.1$ Тл. На вставке к рисунку приведен увеличенный фрагмент вблизи области фазовых переходов. На правой панели приведены полевые зависимости намагниченности в статическом (синим) и импульсном (черным) магнитных полях, измеренные при температуре 2.5 К.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 6.2 главы 6 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

❖ при низких температурах соединение $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ испытывает два последовательных магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 6.2$ К и $T_{N2} = 5.7$ К, которые связаны с упорядочением магнитной подсистемы в соединении;

❖ доминирующий тип обменных взаимодействий в системе – антиферромагнитный. Предположительно, соединение при температуре $T < T_{N2}$ относится к антиферромагнетикам типа легкая ось;

❖ оценены поля спин-флоп $B_{\text{spin-flop}} = 2.3$ Тл и спин-флип переходов $B_{\text{spin-flop}} = 20$ Тл при температуре 2.5 К.

Неизученными остаются следующие аспекты магнитной подсистемы:

- (1) особенности строения магнитной подсистемы в $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ в интервалах $T_{N2} < T < T_{N1}$ и $T < T_{N2}$;

Для поиска ответов на данные вопросы нами были привлечены методы мессбауэровской спектроскопии и расчеты из первых принципов (1).

§6.3. Расчеты из первых принципов обменных взаимодействий

Расчеты магнитных обменных взаимодействий в $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ были сделаны с помощью метода теории функционала плотности в приближении MT-потенциала (muffin-tin) с использованием программного пакета Vienna ab initio Simulation Package в Национальном центре фундаментальных наук им. Н. Н. Бозе (SNBNCBS, Индия). Для расчета использовалась модель обменных взаимодействий, представленная на рис. 40. В модели обменные взаимодействия J_1 и J_3 обусловлены суперобменом по пути $\text{Fe}(\text{d})-\text{O}(\text{p})-\text{Mo}(\text{d})-\text{O}(\text{p})-\text{Fe}(\text{d})$ и формируют связанные между собой зигзагообразные цепи, выстроенные вдоль кристаллографического направления $[010]$, в то время как J_3 дополнительно связывает между собой ионы железа и действует также в направлении $[010]$. Величины полученных в такой модели обменных взаимодействий составили $J_1 = 0.348$ мэВ, $J_2 = 0.157$ мэВ и $J_3 = 0.204$ мэВ. Результаты расчетов затем использовались для упрощения интерпретации данных мессбауэровской спектроскопии.

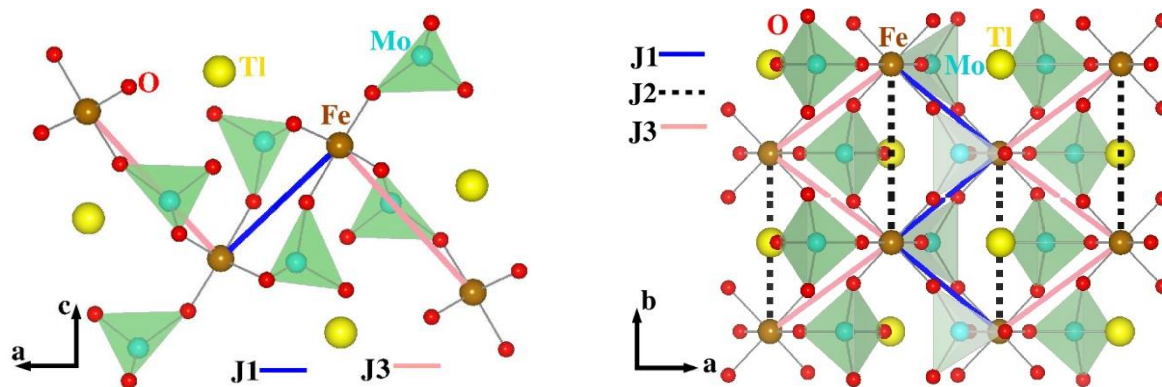


Рис. 40. Модель обменных взаимодействий в $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ в проекциях ac и ab .

§6.4. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры были получены на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени Ломоносова, а также в Технологическом университете Дрездена (Германия) с использованием приборов фирмы WissEl и MS-1104Em с источником ^{57}Co . Измерения при низких температурах проводили при использовании криостатов, обеспечивающих стабильность по температуре около $\pm 0.01-0.03$ К.

Мёссбауэровский спектр $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ на ядрах ^{57}Fe , записанный при комнатной температуре (рис. 41 левая панель), может быть аппроксимирован единичным квадрупольным дублетом с узкими и симметричными линиями компонентов, что говорит о том, что все атомы железа занимают эквивалентные кристаллографические позиции. Изомерный сдвиг δ и квадрупольное расщепление Δ находятся в хорошем соответствии с высокоспиновым состоянием Fe^{3+} (d^5 , $S = 5/2$) в искаженном кислородном окружении. При $T < T_{N2}$ (рис. 41, правая панель) спектр хорошо описывается зеемановским секстетом.

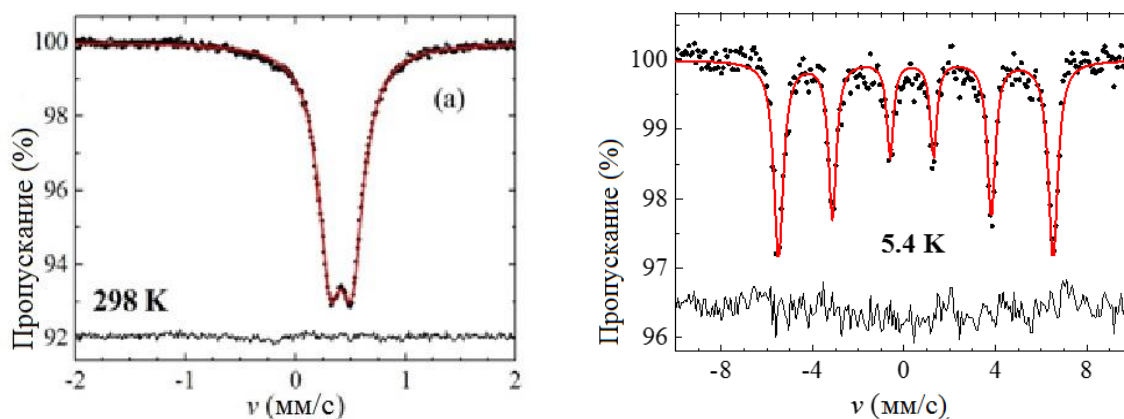


Рис. 41. Мессбауэровские спектры $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ при 298 K (левая панель) и ниже T_{N2} , при 5.4 K (правая панель).

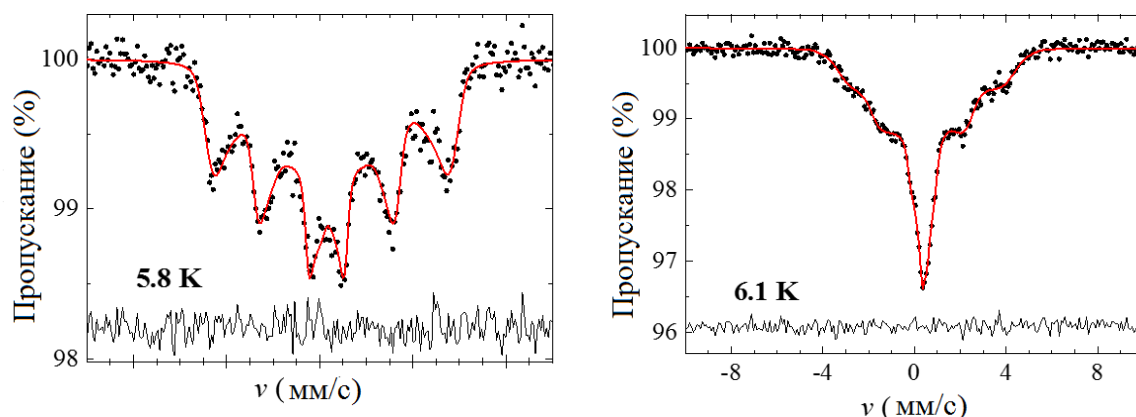


Рис. 42. Эволюция мессбауэровских спектров в интервале температур $T_{N2} < T < T_{N1}$, соответствующие промежуточной фазе $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$.

Подробный анализ данных мессбауэровских спектров выходит за рамки данной диссертации. Поэтому в данной главе будут приведены лишь основные выводы, которые были сделаны по результатам анализа, проведенного сотрудниками кафедры радиохимии Химического факультета МГУ имени Ломоносова.

При $T < T_{N2}$ мессбауэровский спектр, представляющий собой зеемановский секстет, с большой вероятностью соответствует коллинеарной антиферромагнитной фазе. При изменении температуры в интервале $T_{N2} < T < T_{N1}$ вид спектра существенно меняется (рис. 42). Анализ мессбауэровских спектров в данном интервале температур показывает,

что магнитная подсистема представляет собой 3D антиферромагнетик со сложным строением. Одной из вероятных интерпретаций спектров могут быть коллинеарные волны спиновой плотности, например, подобная эволюция мессбауэровский спектров наблюдалась ранее в таких соединениях как AgFeO_2 [111] и FeVO_4 [112]. Для более точного описания мессбауэровский спектров, а именно модуляций сверхтонкого поля (авторы используют описание с помощью рядов Фурье) оказывается необходим учет дополнительных гармоник высшего порядка. Это указывает на более сложный характер строения магнитной структуры, чем обычные синусоидальные волны спиновой плотности.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 6.4. главы 6 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- ❖ при температурах $T < T_{N2}$ соединение $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ является коллинеарным 3D антиферромагнетиком;
- ❖ при температурах $T_{N2} < T < T_{N1}$ данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что магнитная подсистема представляет собой 3D антиферромагнетик со сложным строением. Одной из вероятных интерпретаций спектров могут быть коллинеарные волны спиновой плотности.

§6.5. Выводы из главы 6

Нами было показано, что $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ является примером фрустрированного трехмерного антиферромагнетика, в котором конкуренция антиферромагнитных обменных взаимодействий в треугольной сети магнитных атомов железа приводит к двухстадийному магнитному упорядочению. При низких температурах соединение $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ испытывает два последовательных магнитных фазовых перехода при $T_{N1} = 6.2$ К и $T_{N2} = 5.7$ К. При $T < T_{N2}$ магнитная подсистема соединения представляет собой трехмерный коллинеарный антиферромагнетик. В интервале температур $T_{N2} < T < T_{N1}$ строение магнитной подсистемы претерпевает существенные изменения, которые, согласно данным мессбауэровской спектроскопии, могут быть интерпретированы как коллинеарные волны спиновой плотности. Тем не менее, более подробное понимание расположения магнитных моментов в двух магнитоупорядоченных фазах $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ может быть достигнуто только с применением методик нейтронного рассеяния.

Глава 7. Сосуществование магнетизма и сверхпроводимости в халькогенидах железа

§7.1. Строение магнитной подсистемы и синтез тетрагональных халькогенидов железа на основе теллура

Магнитная подсистема в тетрагональных халькогенидах железа $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ и $\text{Fe}(\text{Te}, \text{S})$ представляет собой разнесенные между собой слабо гофрированные плоскости ионов Fe^{2+} , составленные из квадратных фрагментов (рис. 43). Подобным строением данные соединения напоминают широко известные купратные высокотемпературные сверхпроводники. Более подробно о кристаллической структуре и физических свойствах этих соединений описано в параграфе 2.4. главы 2.

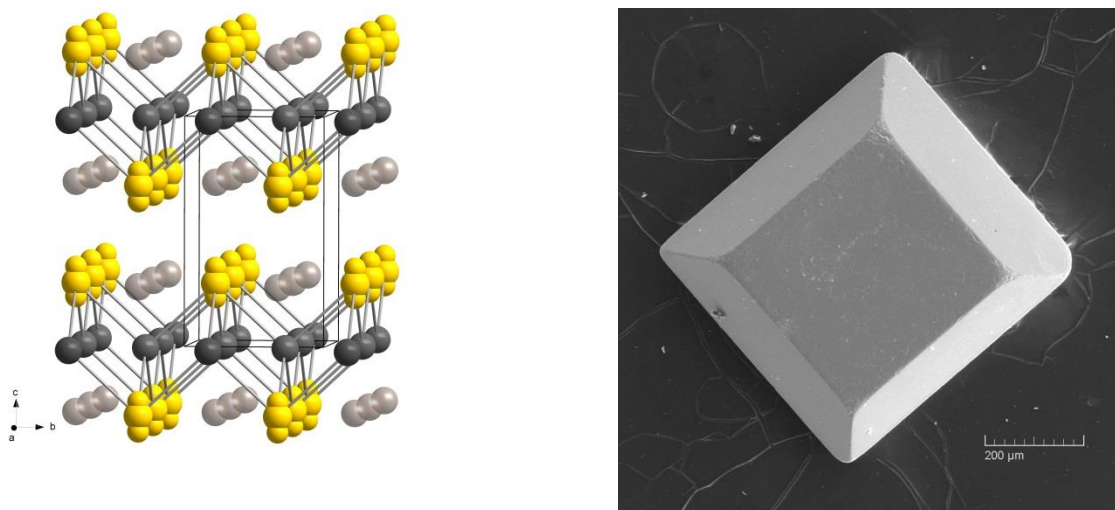


Рис. 43. Кристаллическая структура несверхпроводящего $\text{Fe}_{1.147}\text{Te}$ (левая панель) и микрофотография его монокристалла, полученная в сканирующем электронном микроскопе (правая панель). Обозначения на рисунке кристаллической структуры: желтым – теллур, темно-серым – основные позиции железа, светло-серым – дополнительные позиции железа.

В данной главе приведены результаты исследований, проводимых с 2010 года на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени Ломоносова, в которых автор данной диссертации принимал непосредственное участие. Исследования были направлены на изучение магнитных свойств различных халькогенидов железа, некоторые из которых к тому моменту еще не были синтезированы, другие не были получены в виде монокристаллов, либо для исследований другими научными группами использовались образцы ненадлежащего качества, что затрудняло интерпретацию данных.

Для синтеза образцов халькогенидов железа в соавторстве с автором данной работы был разработан метод синтеза монокристаллических тетрагональных теллуридов железа и

теллуридов железа, легированных серой и/или селеном (патент диссертанта [A7]). Данный метод позволяет получать образцы с малым количеством дефектов и равномерным распределением халькогенов в кристаллах. Более подробно методика синтеза описана в параграфе 3.1 главы 3. В итоге, были получены слоистые монокристаллы составов $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ и $0 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ $0 < x < 0.5$ и $0.08 < y < 0.16$. Образцы были чисты от примесей и гомогенны по химическому составу, что подтверждалось данными рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции на монокристаллах. Подробнее об оценке качества полученных образцов халькогенидов железа можно прочесть в статьях диссертанта [A4] (по системе $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$) и [A6] (по системе $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$).

§7.2. Магнитные свойства халькогенидов

Температурные зависимости магнитной восприимчивости тетрагональных халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ приведены на рис. 44 и 45, соответственно. В обеих системах в некоторой области составов ($0.05 < x < 0.1$ для $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)$ и $0.08 < x < 0.3$ для $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$) при понижении температуры наблюдается серия фазовых переходов – антиферромагнитное упорядочение и затем сверхпроводящий переход (рис. 46). Температуру магнитного упорядочения определяли через сопоставление аномалий на теплоемкости и максимумов на аномалиях производной dx/dT (анализ теплоемкости Фишера), а также анализируя полевые зависимости намагниченности при разных температурах (рис. 47). Наличие сверхпроводящего перехода подтверждалось по излому в диамагнитную область на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в малых внешних магнитных полях (примеры на рис. 48) и падению до величин, экспериментально определяемых как ноль, для сопротивления (параграф 7.3. этой главы).

Для составов, близких к чистому Fe_{1+y}Te сверхпроводящий переход не наблюдается. Однако именно для этих составов наблюдается серия магнитоструктурных фазовых переходов, связанных с понижением симметрии кристаллической решетки ($P2_1/m \rightarrow Pm\bar{m}n \rightarrow P4/nmm$). Согласно данным рентгеновской дифракции на синхротронном излучении, полученных в Курчатовском институте, структурные фазовые переходы при внедрении даже нескольких процентов серы в Fe_{1+y}Te подавляются (рис. 49).

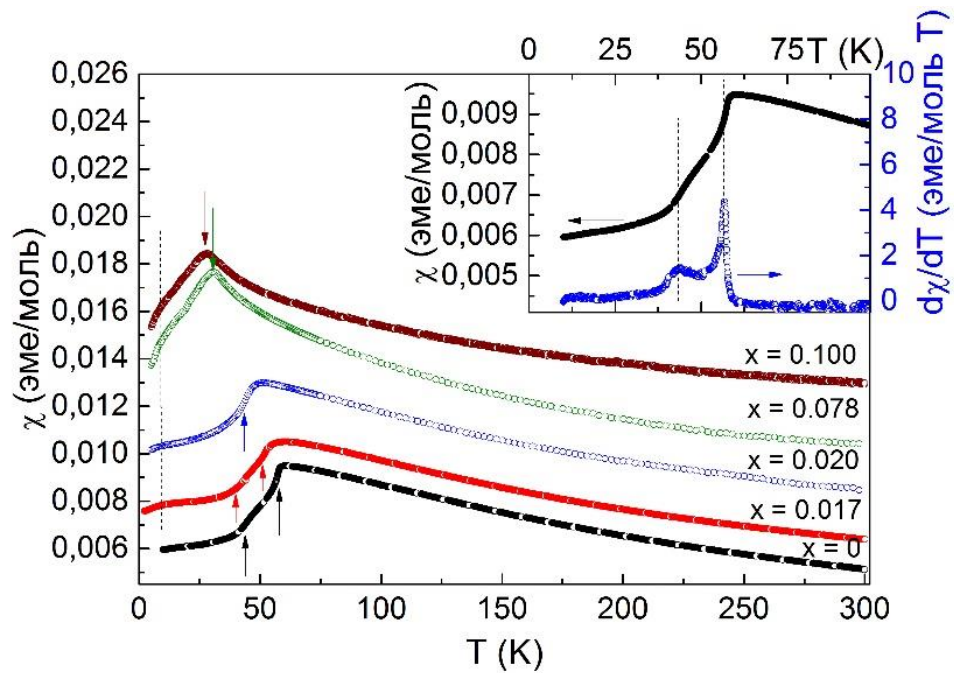


Рис. 44. Зависимости $\chi(T)$ образцов $\text{Fe}_{1.16}\text{Te}$ ($x = 0$), $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.983}\text{S}_{0.017}$ ($x = 0.017$), $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ ($x = 0.020$), $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.922}\text{S}_{0.078}$ ($x = 0.078$) и $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ ($x = 0.10$) во внешнем магнитном поле 0.1 Тл. Пунктиром отмечены температуры сверхпроводящих переходов, которые при данном внешнем магнитном поле видны лишь как слабый излом на $\chi(T)$. На вставке показан пример определения температур магнитоструктурных фазовых переходов в $\text{Fe}_{1.16}\text{Te}$ по аномалиям на производной $d\chi/dT$.

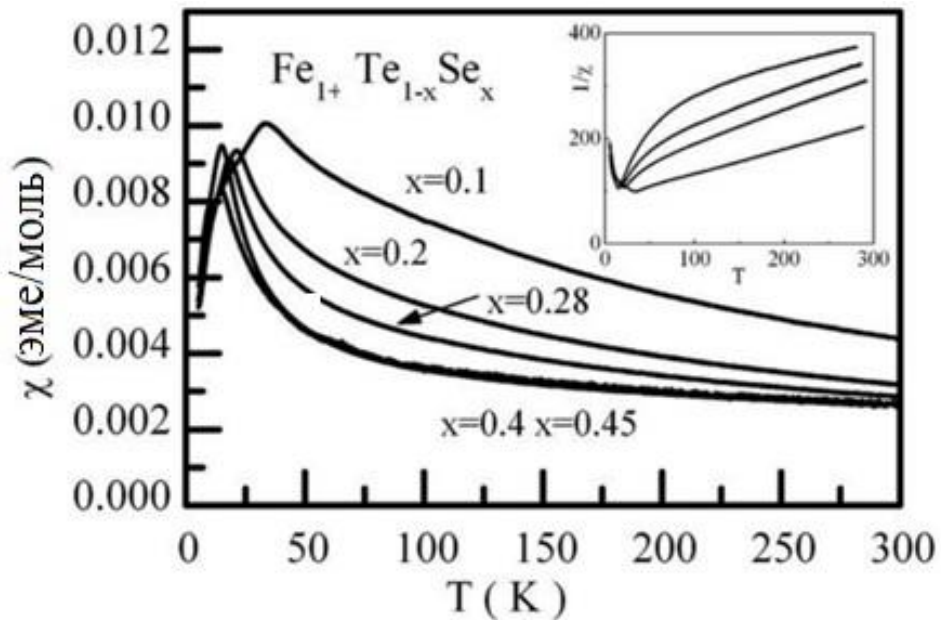


Рис. 45. Зависимости $\chi(T)$ образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ ($x = 0.1$), $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ ($x = 0.2$), $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.72}\text{Se}_{0.28}$ ($x = 0.28$), $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ ($x = 0.4$) и $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ ($x = 0.45$), полученные в поле 0.1 Тл. На вставке показаны обратные зависимости магнитной восприимчивости, которые при высоких температурах становятся линейными и могут быть описаны законом Кюри-Вейсса.

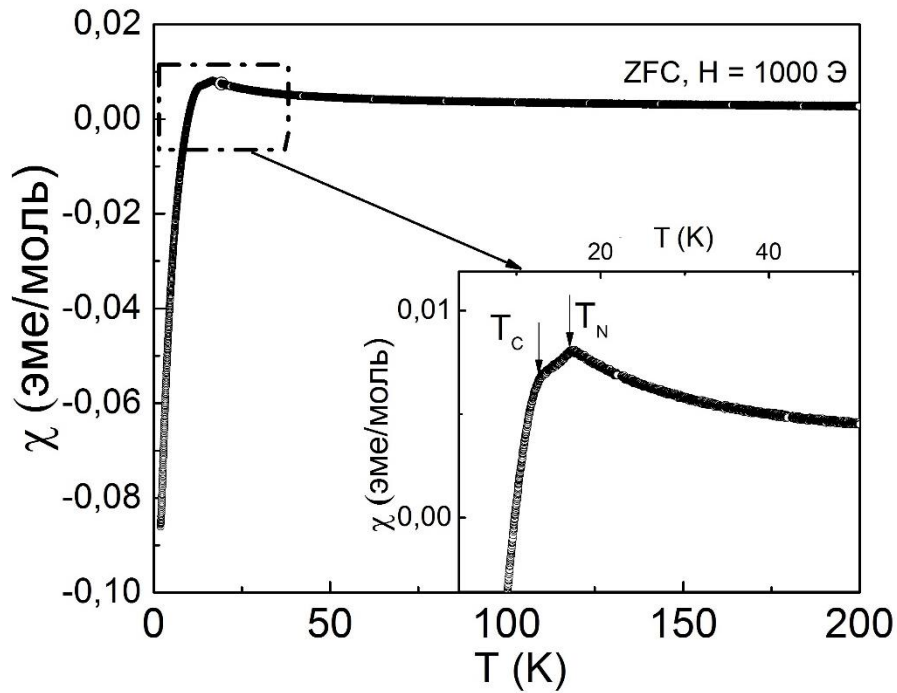


Рис. 46. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ в поле 0.01 Тл. На вставке показаны температуры магнитного упорядочения T_N и сверхпроводящего перехода T_C .

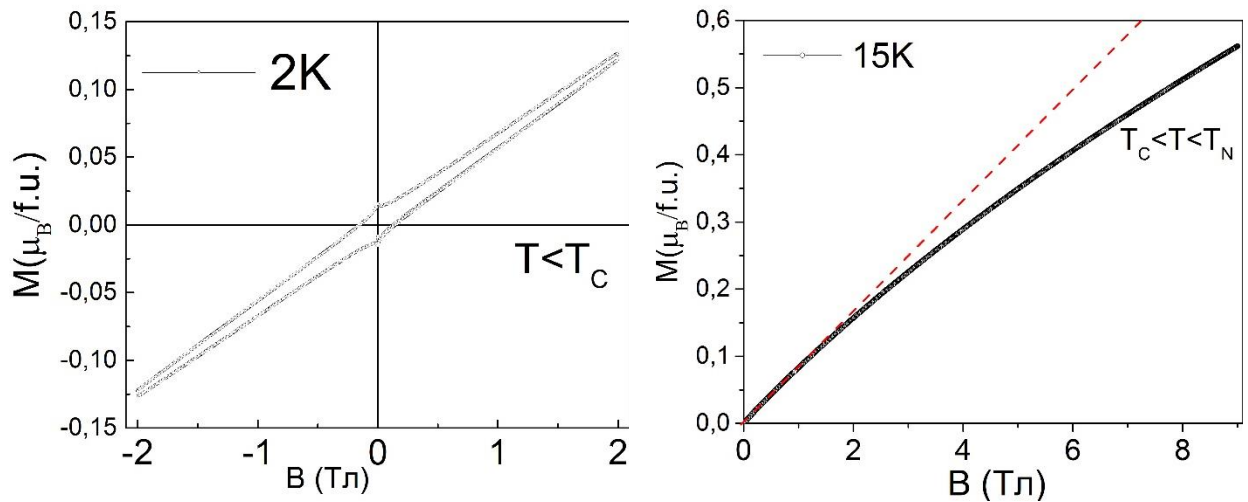


Рис. 47. Полевые зависимости намагниченности образца $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ при 2 К и 15 К, соответствующие температурным интервалам на рисунке 46: (слева) ниже температуры сверхпроводящего перехода T_C и в интервале $T_C < T < T_N$ (справа), в магнитоупорядоченной области. Вид зависимости $M(B)$ при $T < T_C$ характерен для высокотемпературного сверхпроводника, но при этом также содержит парамагнитную компоненту. Зависимость $M(B)$ в интервале температур $T_C < T < T_N$ отклоняется от линейных, что говорит о том, что аномалия T_N затрагивает магнитную подсистему.

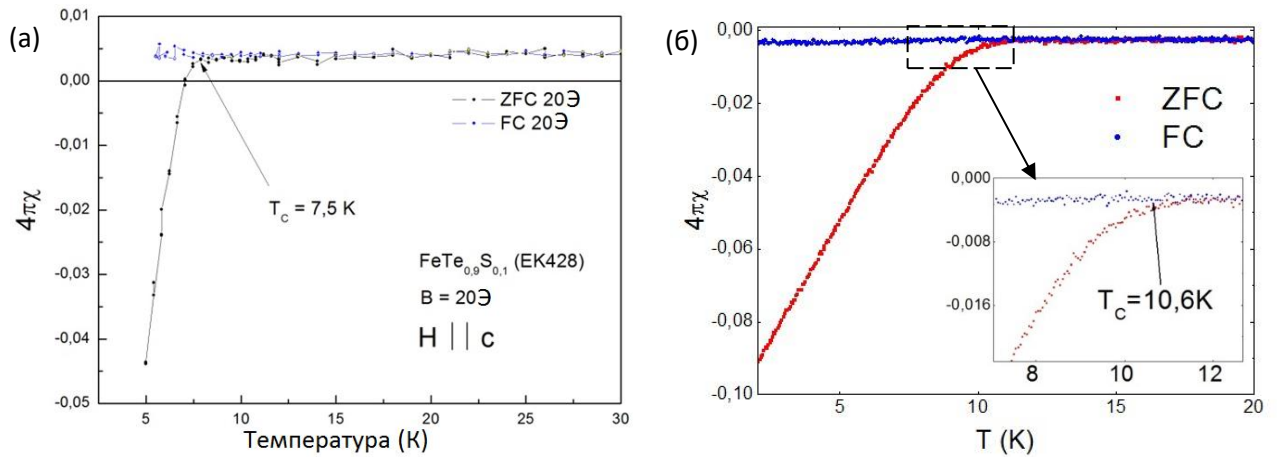


Рис. 48. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные во внешнем магнитном поле 0.002 Тл, для образцов а) $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ и б) $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$. Температуру перехода T_c определяли как точку расхождения ZFC и FC кривых.

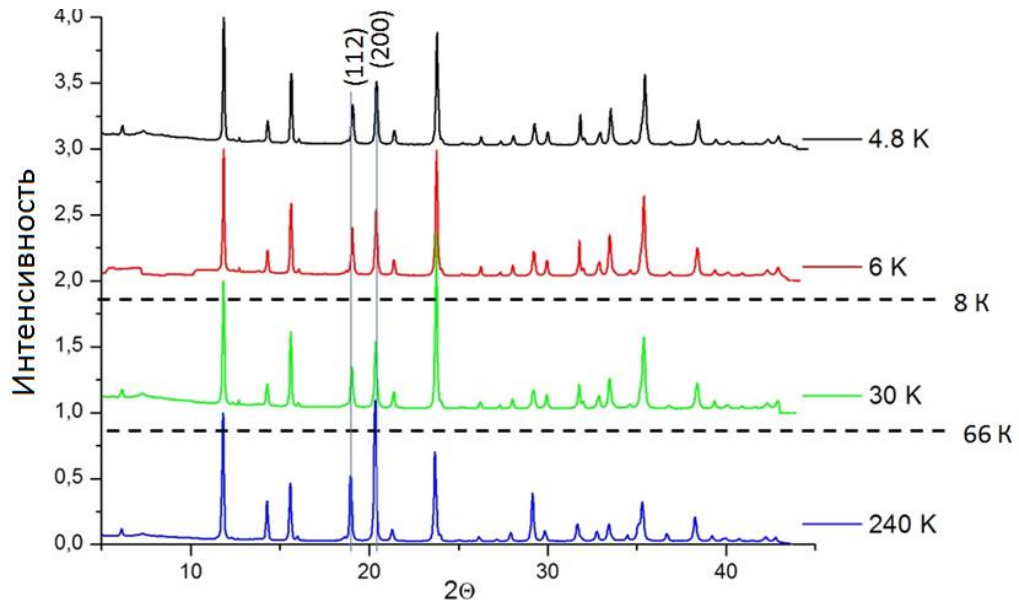


Рис. 49. Данные рентгеновской дифракции при разных температурах для $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ на синхротронном излучении ($\lambda = 0.68886 \text{ \AA}$). На рисунке пунктиром отмечены температуры антиферромагнитного упорядочения FeTe (66K), а также сверхпроводящего перехода $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ (8K) и обозначены рефлексы, которые по данным [89] при охлаждении претерпевают изменения в чистом FeTe.

Высокотемпературные части магнитной восприимчивости хорошо описываются законом Кюри-Вейсса, результаты аппроксимаций для некоторых соединений $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ с уточненным составом приведены в таблице 3.3. Примечательно, что для обеих серий халькогенидов составов $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ температуры Вейсса отрицательны и сравнительно велики по величине. Это свидетельствует как о доминировании антиферромагнитных обменных взаимодействий в данных соединениях, так и о том, что эти взаимодействия достаточно велики.

При замещении теллура в Fe_{1+y}Te на серу происходит постепенное подавление антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе, о чем свидетельствуют уменьшение температур Вейса и Нееля (рис. 50 (а)). При замещении теллура в Fe_{1+y}Te на селен магнитные свойства халькогенидов железа ведут себя несколько иным образом: величина эффективного магнитного момента, рассчитанная из обработки высокотемпературной части $\chi(T)$ законом Кюри-Вейса, практически не меняется и составляет порядка $4 \mu_B$ [A6]. При этом температура, соответствующая магнитному упорядочению в Fe_{1+y}Te , по мере замещения теллура на селен достаточно быстро сдвигается в область более низких температур и уже при 40-процентном замещении исчезает или сливается со сверхпроводящим переходом.

Следует заметить, что вместе с увеличением содержания серы или селена, также меняется и количество избыточного железа (параметр y), что может влиять как на картину магнитных обменных взаимодействий, так и на сверхпроводящие свойства. К сожалению, сложность направленного синтеза образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_x$ с точно заданным параметром y не позволяет рассмотреть его влияние на изучаемые свойства в рамках данной работы.

Таблица 3.3 Результаты аппроксимации некоторых температурных зависимостей магнитной восприимчивости законом Кюри-Вейсса в интервале 150-300K.

Соединение	χ_0 (эмс/моль)	C (эмс·K/моль)	Θ (K)	T_C
$\text{Fe}_{1.16}\text{Te}$	$-9.5 \cdot 10^{-4}$	3.2	-230	-
$\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.983}\text{S}_{0.017}$	$-2.8 \cdot 10^{-4}$	2.2	-170	-
$\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.98}\text{S}_{0.02}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	1.4	-110	-
$\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.922}\text{S}_{0.078}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	1.4	-90	7.75
$\text{Fe}_{1.14}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.1}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	1.1	-100	7.5

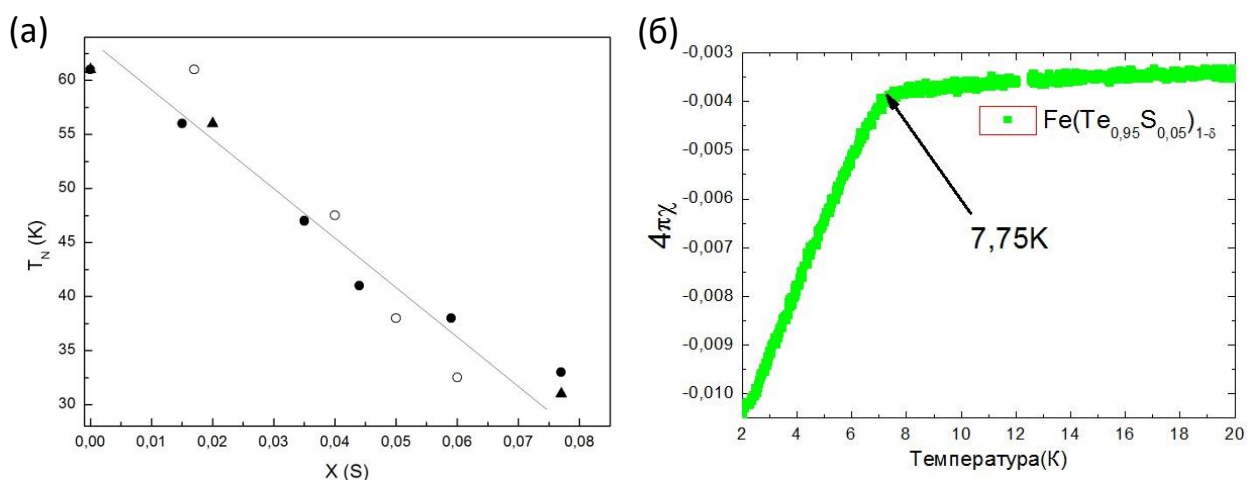


Рис. 50. (а) Температура Нееля для разных серий образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$. Разные серии на рисунке обозначены разными символами. (б) Сверхпроводящий переход $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.05}$, измеренный в поле 0.002 Тл.

Таким образом, из анализа описанных в параграфе 7.2 главы 7 экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

❖ в сверхпроводящих халькогенидах $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $0.05 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0.08 < x < 0.3$, $0.08 < y < 0.14$ при понижении температуры можно наблюдать несколько фазовых переходов – магнитное упорядочение и сверхпроводящий фазовый переход;

❖ доминирующий тип обменных взаимодействий в обеих системах $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ – антиферромагнитный;

❖ взаимодействие магнитной подсистемы и сверхпроводимости в $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ носит антагонистический характер. Повышение содержания серы или селена подавляет обменные взаимодействия в системе, что, в свою очередь, способствует проявлению сверхпроводимости.

Неизученными остаются следующие аспекты магнитной подсистемы:

- (1) точные температуры сверхпроводящих переходов и подтверждение сверхпроводимости по измерениям электрического сопротивления;

Для поиска ответов на данные вопросы необходимы измерения температурных зависимостей удельного сопротивления и эффекта Холла (1).

§7.3. Удельное сопротивление и эффект Холла

Из зависимостей удельного сопротивления от температуры были найдены температуры сверхпроводящего перехода образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $x \geq 0.05$, которые составили около 9К (рис. 51 (а)). В области, близкой к сверхпроводящему переходу у этих образцов, а также к магнитному фазовому переходу у FeTe наблюдается полупроводниковый характер зависимости сопротивления – повышение с температурой.

Из полевых зависимостей холловского сопротивления были получены значения констант Холла R_H при различных температурах – рис. 51 (б). Вид зависимости R_H для FeTe соответствует литературным данным. Величины констант Холла для допированных серой соединений принимают положительные значения на всем интервале температур, что говорит о преобладании дырочного типа проводимости над электронным. При этом наблюдается значительное повышение константы Холла от температуры для образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $x = 0,077; 0,1$.

Т.к. данные соединения являются полуметаллами, это значит, что в проводимости участвуют как электронные, так и дырочные зарядовые пакеты, причем они обладают своей подвижностью - μ_h и μ_e и концентрацией - n_h и n_e . У чистого FeTe при температуре магнитного упорядочения происходит смена знака коэффициента Холла. Этот факт

позволяет объяснить наблюдаемое экспериментально [113] изменение проводящих свойств FeTe ниже температуры антиферромагнитного перехода.

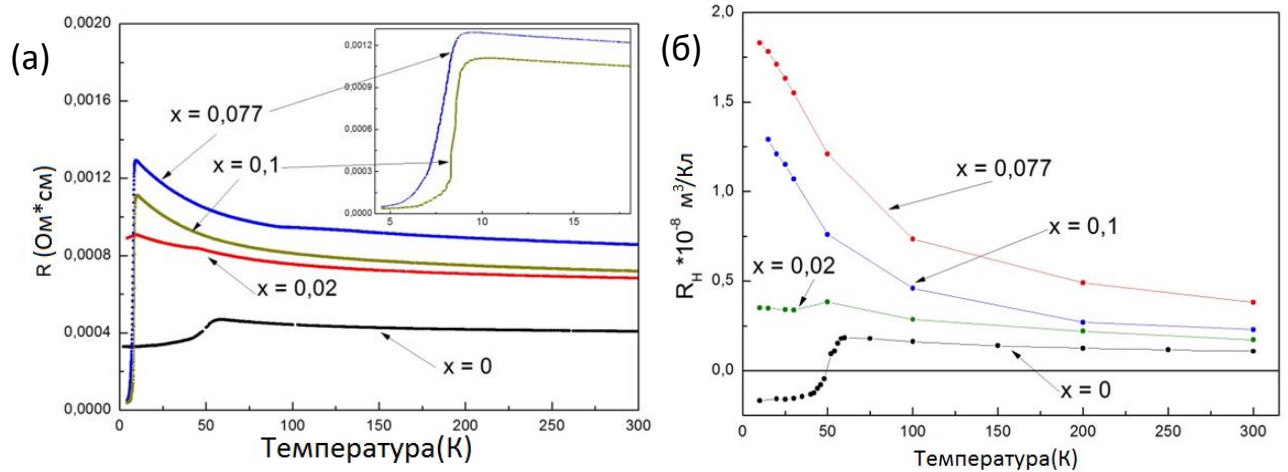


Рис. 51. (а) Удельное сопротивление образцов $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$. На вставке – область сверхпроводящего перехода. (б) Температурные зависимости коэффициентов Холла.

На рис. 52 (а) показана одна из зависимостей удельного сопротивления от температуры в различных полях от 0 до 9 Тл для образца $\text{Fe}(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_{1-\delta}$. Такие зависимости были найдены для всех образцов $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0,1 < x < 0,5$). Далее определялись значения температуры при 90, 50 и 10% от сопротивления в нормальном состоянии, по ним строились зависимости верхнего критического поля $\mu_0 H_{c2}(T)$ от соответствующей критической температуры (рис. 52 (б)).

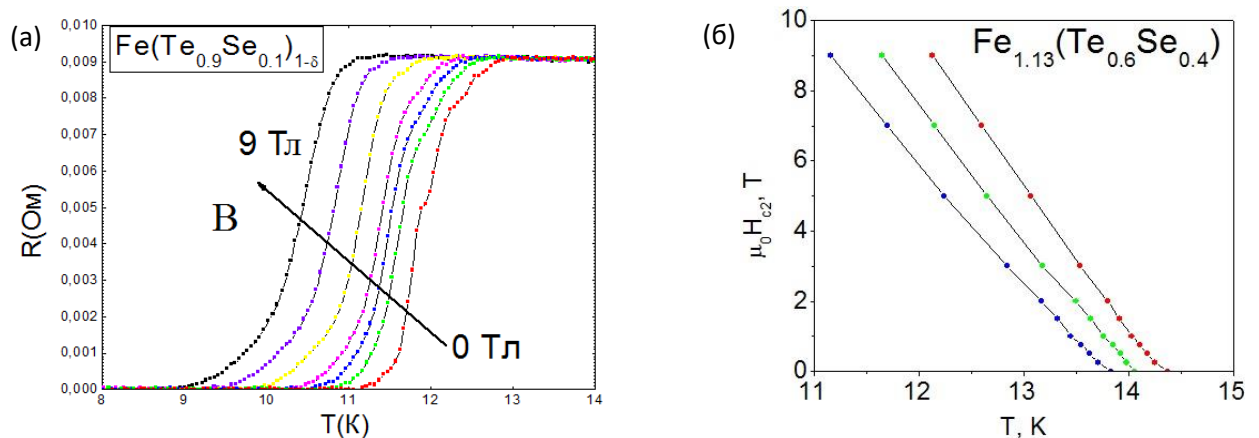


Рис. 52. (а) температурная зависимость сопротивления в зависимости от приложенного поля (справа-налево 0, 1, 2, 3, 5, 7, 9 Тл) для образца $\text{Fe}(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_{1-\delta}$, (б) температурная зависимость второго критического поля, полученная из значений сопротивления при 90(красный), 50(зеленый), 10(синий)% от сопротивления в нормальном состоянии.

Положительная кривизна зависимостей верхнего критического поля от температуры $\mu_0 H_{c2}(T)$ на рис. 52 (б), нехарактерная для большинства сверхпроводящих соединений, может иметь несколько объяснений. Во-первых, это может быть признаком фазового

расслоения образцов, в которых сосуществуют две слабо взаимодействующие сверхпроводящие фазы с близкими составами, и тогда результирующая кривая является результатом наложения двух зависимостей. Другое объяснение может быть связано со сложным устройством сверхпроводящей системы, подобно работе [114] по исследованию сверхпроводящих свойств боросиликатов, которые также являются примером слоистых соединений, в которых магнетизм и сверхпроводимость сосуществуют.

§7.4. Выводы из главы 7

В данной работе было показано, что для образцов состава $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $0.05 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0.08 < x < 0.3$, $0.08 < y < 0.14$ в одной и той же соединении последовательно наблюдаются как магнитный фазовый переход, так и сверхпроводящий. При этом внедрение серы или селена одновременно подавляет обменные взаимодействия в системе и способствует проявлению сверхпроводимости, что было показано в ходе анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости и сопротивления. Несмотря на явно антагонистический характер взаимодействия сверхпроводящей и магнитной систем в $\text{Fe}(\text{Te}, \text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$, в некоторой области составов сверхпроводящий переход происходит на фоне магнитоупорядоченной фазы с сильными обменными антиферромагнитными взаимодействиями.

Природа сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в данных соединениях до сих пор остается предметом дискуссий. Так, современные исследования методами нейтронного рассеяния [115] показали, что в $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ с $x < 0.2$ сверхпроводящая фаза сосуществует с дустрайповыми спиновыми флуктуациями. Измерения методом мюонной спиновой релаксации, опубликованные в начале 2018 года в работе [116], показали сосуществование сверхпроводимости и статического магнитного момента в макинавите FeS . Селенид железа FeSe также показывает взаимосвязь сверхпроводимости и нематических спиновых флуктуаций, о чем было рассказано в параграфе 1.4 главы 1. Обзора литературы. Примечательно, что подобные фазы со страйповыми спиновыми флуктуациями «сосуществуют» также с низкоразмерным магнетизмом [117]. Таким образом, появляется все больше доказательств, что спиновые и зарядовые флуктуации являются связующим звеном между различными видами квантовых кооперативных явлений, в частности, сверхпроводимости и низкоразмерного магнетизма.

Заключение

1. Установлено формирование ферромагнитного упорядочения в оксоселените железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ при $T_N = 105$ К. Пониженная размерность магнитной подсистемы, составленной из пилообразных цепочек Fe^{3+} , проявляется в виде корреляционного максимума на кривой $\chi(T)$.
2. Впервые установлены температуры формирования дальнего магнитного порядка в смешанном фосфате железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ со структурой говардэвансита. Соединение сначала магнитоупорядочивается при $T_{N2} = 45.5$ К, а затем трансформируется в неколлинеарную структуру при $T_{N1} = 16$ К.
3. Впервые обнаружено, что внедрение ионов натрия Na^+ в полости кристаллической структуры смешанного фосфата $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ приводит к подавлению одного из фазовых переходов, наблюдающихся в родительском соединении. В соединении состава $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ упорядочение наблюдается только при $T_N = 33$ К. Аномалия на $\chi(T)$ при $T^* \sim 135$ К связана с диэлектрическими свойствами соединения.
4. Впервые установлены температуры магнитного упорядочения молибдата таллия железа $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$, отвечающие различным магнитным конфигурациям при $T_{N1} = 6.2$ К и $T_{N2} = 5.7$ К.
5. Показано, что для монокристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $0.05 < x < 0.1$ и $0.08 < y < 0.16$, а также $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $0.08 < x < 0.3$, $0.08 < y < 0.14$ в одном соединении наблюдается как магнитный фазовый переход, так и сверхпроводящий.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

- A1. **Kozlyakova E.**, Danilovich I., Volkov A., Zakharov K., Dimitrova O., Belokoneva E., Shvanskaya L., Zvereva E., Chareev D., Volkova O., Vasiliev A. Tuning of physical properties of $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ by sodium intercalation // Journal of Alloys and Compounds. — 2018 — Vol. 744. — P. 600-605.
- A2. Sobolev A.V., **Kozlyakova E.S.**, Glazkova I.S., Morozov V., Ovchenkov E.A., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Ovanesyan N.S., Kadyrova Yu.M., Khaikina E.G., Molla K., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Kamusella S., Klauss H-H., Presniakov I.A. Thermodynamic Properties, Mössbauer Study and First Principles Calculations of $\text{TiFe}(\text{MoO}_4)_2$ // Journal of Physical Chemistry C — 2018 — Vol.122, №34. — P. 19746–19755.
- A3. Her J. L., Kohama Y., Matsuda Y. H., Kindo K., Yang Y. H., Chareev D.A., **Mitrofanova (Kozlyakova) E. S.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. and Lin J-Y. Anisotropy in the upper critical field of FeSe and $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ single crystals // Superconductor Science and Technology — 2015 — Vol. 28, №4. — P. 045013—1—6.
- A4. Shchichko I. O., Makarova I. P., Presnyakov I. P., Kazakov S. M., Antipov E. V., Chareev D. A., **Mitrofanova (Kozlyakova) E. S.**, Mikhutkin A. A., and Vasil'ev A. N., Single-Crystal Structure Study of Iron Chalcogenides $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ // Crystallography Reports — 2015 — Vol. 60, №. 2. — P. 227 — 235.
- A5. Grechnev G. E., Panfilov A. S., Fedorchenko A. V., Lyogenkaya A. A., Zhuravleva I. P., Chareev I. P., Nekrasov A. N., **Mitrofanova (Kozlyakova) E. S.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. Anisotropy of magnetic properties of Fe_{1+y}Te // Journal of Physics: Condensed Matter — 2014 — Vol. 26. — P. 436003—1—7.
- A6. Ovchenkov Y. A., Chareev D. A., **Kozlyakova E. S.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. Coexistence of superconductivity and magnetism in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.4$ and 0.45) // Physica C: Superconductivity — 2013 — Vol. 489. — P. 32-35.
- A7. Патент РФ № 2013116439/05, 11.04.2013 Чареев Д. А., Волкова О. С., **Козлякова Е. С.** Способ синтеза монокристаллических тетрагональных теллуридов железа и теллуридов железа, легированных серой и/или селеном // Патент России RU2538740-C2 — 2015 — Бюллетень №1.

Тезисы докладов на конференциях по теме диссертации

- T1. **Kozlyakova E. S.**, E. S. Kuznetsova, A. Yu. Akhrorov, P. S. Berdonosov, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. A. Tsirlin, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev Magnetic properties of novel iron

oxoselenite $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$: ferrimagnetic sawtooth chain // Book of abstracts of Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2018), Mainz, Germany, 3-7 September 2018.

- T2. **Kozlyakova E.S.**, Danilovich I. L., Shvanskaya I. L., Dimitrova I. L., Chareev D. A., Zvereva E. A., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N. Thermodynamic properties of $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ and $\text{Na}_x\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ // Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017), 1-5 July 2017, P. 273.
- T3. Akhrorov A. Y., Kuznetsova E. S., Berdonosov P. S., Dolgikh P. S., Sobolev V. A., **Mitrofanova (Kozlyakova) E. S.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. Iron (III) Selenite $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$: preparation and magnetic characteristics // 16th European Conference on Solid State Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow, United Kingdom, 23-26 July 2017, P. 91.
- T4. **Козлякова Е. С.** Синтез и исследование монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ // Материалы XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014». Секция «Физика», Москва, Россия, 2014, С. 207.
- T5. Grechnev G. E., Panfilov A. S., Pashenko V. A., Fedorchenko A.V., Desnenko V. A., Gnatchenko S. L., Chareev D. A., **Mitrofanova (Kozlyakova) E. S.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. Magnetic properties of $\text{FeSe}(\text{Te})$ superconductors: pressure effects. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), Moscow, Russia, 29 June - 3 July 2014, P.909
- T6. Макарова И. П., Щичко И. О., Пресняков М. Ю., Казаков С. М., Антипов Е. В., Чареев Д. А., **Митрофанова (Козлякова) Е. С.**, Михуткин А. А., Васильев А. Н. Изучение структуры монокристаллов халькогенидов железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ // XXV-я Российская конференция по электронной микроскопии, Черноголовка, 2-6 июня 2014
- T7. **Козлякова Е. С.** Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа и исследование их свойств // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 2013, С. 288-289.
- T8. Fedorchenko A. V., Zhuravleva I. P., Chareev D. A., Volkova O. S., **Kozlyakova E. S.** Magnetism and electronic structure of iron-based superconductors // III International Conference for Young Scientists «Low temperature physics – 2012», Kharkiv, Ukraine, 14-18 may 2012, P. 65.
- T9. **Козлякова Е.С.**, Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», Москва, 2012, С. 63.

Список литературы

- [1] Schollwock U., Richter J., Farnell D.J.J, Bishop R.F.(Eds.) Quantum Magnetism, Lecture Notes in Physics // Berlin Heidelberg: Springer. — 2004. — pp. 433-478.
- [2] Bednorz J.G., Müller K.A. Possible highT_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system // Z. Physik B - Condensed Matter. —1986. — Vol. 64, N. 2. — pp. 189-193.
- [3] Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M., Kawamura R., Yanagi H., Kamiya T., Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP // J. Am. Chem. Soc. — 2006. —Vol. 128, № 31. — pp. 10012–10013.
- [4] Гринвуд Н.Н., Эрншо А.М. Химия элементов // Москва: Бином. Лаборатория знаний. —2008. — т.2. — стр. 406-439.
- [5] Riedel S., Kaupp M. The highest oxidation states of the transition metal elements // Coordination Chemistry Reviews. —2009. — Vol. 253. —pp. 606–624.
- [6] Becker R., Johnsson M., Kremer R.K., Klauss H-H., Lemmens P. Crystal Structure and Magnetic Properties of FeTe₂O₅X (X = Cl, Br): A Frustrated Spin Cluster Compound with a New Te(IV) Coordination Polyhedron // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — Vol. 128, N.48. — pp.15469-15475.
- [7] Hu S., Johnsson M., Law J.M., Bettis J.L.Jr., Whangbo M-H., Kremer R.K. Crystal Structure and Magnetic Properties of FeSeO₃F - Alternating Antiferromagnetic S = 5/2 chains // Inorg. Chem. — 2014. — Vol. 53, N. 8. — pp. 4250–4256.
- [8] Laval J.P., Boukharrata N.F. and Thomas P. New oxyfluorotellurates(IV): MTeO₃F (M = FeIII, GaIII and CrIII // Acta Crystallographica. — 2008. — Vol. C64. — pp. i12-i14.
- [9] Ali S.I., Kremer R.K., Johnsson M. Hydrothermal Synthesis of the Oxofluoride FeSbO₂F₂ - An Antiferromagnetic Spin S = 5/2 Compound // Inorg. Chem. — 2017. — Vol. 56. — pp.4662–4667.
- [10] Lines M.E. The quadratic layer antiferromagnet // J. Phys. Chem. Solids. — 1970. — Vol. 31. — pp. 101–116.
- [11] Carlin R. L. Magnetochemistry // Berlin: Springer-Verlag. — 1986. — 328 pages.
- [12] Abakumov A.M., Batuk D., Tsirlin A.A., Prescher C., Dubrovinsky L., Sheptyakov D.V., Schnelle W., Hadermann J., Van Tendeloo G. Frustrated pentagonal Cairo lattice in the non-collinear antiferromagnet Bi₄Fe₅O₁₃F // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 87, N.024423. — pp.1-9.
- [13] Ressouche E., Simonet V., Canals B., Gospodinov M., Skumryev V. Magnetic Frustration in an Iron-Based Cairo Pentagonal Lattice // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 103, N. 267204. — pp. 1-4.

- [14] Rousochatzakis I., Läuchli A.M., Moessner R. Quantum magnetism on the Cairo pentagonal lattice // *Phys. Rev. B.* —2012. —Vol. 85, N. 104415. — pp.1-29.
- [15] Meisner G.P. Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides // *Physica B+C.* — 1981. — Vol. 108, N.1. — pp. 763-764.
- [16] Wang Q., Shen Y., Pan B., Hao Y., Ma M., Zhou F., Steffens P., Schmalzl K., Forrest T.R., Abdel-Hafiez M., Chen X., Chareev D.A., Vasiliev A.N., Bourges P., Sidis Y., Cao H., Zhao J., Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe // *Nature Materials.* — 2016. — Vol. 15, N. 2. — pp. 159-63.
- [17] Wen-He Jiao, Qian Tao, Zhi Ren, Yi Liu & Guang-Han Cao, «Evidence of spontaneous vortex ground state in an iron-based ferromagnetic superconductor // *NPJ Quantum Materials.* — 2017. — Vol. 2, N. 50. — pp. 1-6.
- [18] Borisenko S.V., Evtushinsky D.V., Liu Z.-H., Morozov I., Kappenberger R., Wurmehl S., Büchner B., Yaresko A. N., Kim T. K., Hoesch M., Wolf T., Zhigadlo N. D. Direct observation of spin-orbit coupling in iron-based superconductors // *Nature Physics.* — 2016. — Vol.12. — pp.311–317.
- [19] Xiaofang Lai, Hui Zhang, Yingqi Wang, Xin Wang, Xian Zhang, Jianhua Lin and Fuqiang Huang. Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS // *Journal of American Chemical Society.* — 2015. — Vol. 137, N. 32. — pp. 10148–10151.
- [20] Jian-Feng Ge, Zhi-Long Liu, Canhua Liu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Qi-Kun Xue, Ying Liu & Jin-Feng Jia. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃ // *Nature Materials.* — 2015. — Vol. 14. — pp. 285–289.
- [21] Paglione J., Greene R.L. High-Temperature Superconductivity in Iron-Based Materials // *Nature Physics.* — 2010. — Vol. 6. — pp. 645–658.
- [22] Yanhong Gu, Zhaoyu Liu, Tao Xie, Wenliang Zhang, Dongliang Gong, Ding Hu, Xiaoyan Ma, Chunhong Li, Lingxiao Zhao, Lifang Lin, Zhuang Xu, Guotai Tan, Genfu Chen, Zi Yang Meng, Yi-feng Yang, Huiqian Luo, Shiliang Li. Unified Phase Diagram for Iron-Based Superconductors // *Physical Review Letters.* — 2017. — Vol. 119, N. 157001. — pp. 1-6.
- [23] Mazin I. I. Superconductivity gets an iron boost // *Nature*, 2010, Vol. 464, p. 183–186.
- [24] Fernandes R.M., Chubukov A.V., Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors // *Nature Physics.* — 2014. — Vol. 10. — pp. 97–104.
- [25] Zhang D., Berger H., Kremer R.K., Wulferding D., Lemmens P., Johansson M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of the Copper Selenite Chloride Cu₅(SeO₃)₄Cl₂ // *Inorg. Chem.* — 2010. — Vol. 49, N. 20. — pp. 9683–9688.

- [26] Effenberger H., Pertlik F. Die Kristallstrukturen der Kupfer(II)-oxo-selenite $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SeO}_3)$ (kubisch und monoklin) und $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ (monoklin und triklin) // Monatshefte für Chemie. — 1986. — Vol. 117. — pp. 887-896.
- [27] Jones P.G., Sheldrick G.M., Schwarzmann E., Vielmäder A., «Darstellung und Kristallstruktur von Di-gold(III)bis(selenit)oxid, $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}$ // Z. Naturforsch. — 1983. — Vol. 38b. — pp. 10-11.
- [28] Wildner M. Crystal structure of $\text{Mn(II)Mn(III)}_2(\text{SeO}_3)_3$ // Journal of solid state chemistry. — 1994. — Vol. 113. — pp. 252-256.
- [29] Giester G. Crystal structure of $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, a new oxoselenite compound with ferric iron in distorted tetrahedral coordination // Zeitschrift für Kristallographie. — 1996. — Vol. 211. — pp. 603-606.
- [30] Portnichenko P.Y., Romha'nyi J., Onykienko Y.A., Henschel A., Schmidt M., Cameron A.S., Surmach M.A., Lim J.A., Park J.T., Schneidewind A., Abernathy D.L., Rosner H., van den Brink J., Inosov D.S. Magnon spectrum of the helimagnetic insulator Cu_2OSeO_3 // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7, N. 10725. — pp. 1-8.
- [31] Sidorov V. A., Petrova A. E., Berdonosov P. S., Dolgikh V. A., Stishov S. M. Comparative study of helimagnets MnSi and Cu_2OSeO_3 at high pressures // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89, N. 100403. — pp. 1-6.
- [32] Yang J. H., Li Z. L., Lu X. Z., Whangbo M.-H., Wei S.-H., Gong X. G., Xiang H. J. Strong Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Origin of Ferroelectricity in Cu_2OSeO_3 // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109, N. 107203. — pp. 1-5.
- [33] Seki S., Yu X. Z., Ishiwata S., Tokura Y. Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material // Science. — 2012. — Vol. 336, N. 6078. — pp. 198-201.
- [34] Bos J.-W.G., Colin C.V., Palstra T.T.M. Magnetoelectric coupling in the cubic ferrimagnet Cu_2OSeO_3 // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78, N. 094416. — pp. 1-7.
- [35] Ruff E., Lunkenheimer P., Loidl A., Berger H., Krohns S. Magnetoelectric effects in the skyrmion host material Cu_2OSeO_3 // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5, N. 15025. — pp. 1-9.
- [36] Battle P.D., Cheetham A.K., Gleitzertt C., Harrison W.T.A., Long G.J., Longworth G. A novel magnetic phase transition in anhydrous iron(III) phosphate, FePO_4 // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1982. — Vol. 15. — pp. L919-L924.
- [37] Battle P.D., Gibb T.C., Hu G., Munro D.C., Attfield J. P. The Magnetic Properties of the High Pressure Phase of Ferric Phosphate FePO_4 -II // Journal of Solid State Chemistry. — 1986. — Vol. 65. — pp. 343-350.

- [38] Pasternaka M.P., Rozenberga G.Kh., Milnera A.P., Amanowicza M., Bristerb K.E., Taylorc R.D. Pressure-induced amorphization of antiferromagnetic FePO_4 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1998. — Vol. 183, N. 1-2. — pp. 185-187.
- [39] Arroyo y de Dompablo M. E., Biskup N., Gallardo-Amores J. M., Moran E., Ehrenberg H., Amador U. Gaining Insights into the Energetics of FePO_4 Polymorphs // *Chem. Mater.* — 2010. — Vol. 22, N. 3. — pp. 994–1001.
- [40] Song Y., Zavalij P.Y., Suzuki M., Whittingham M.S., New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* — 2002. — Vol. 41. — pp. 5778–5786.
- [41] Rouse G., Rodriguez-Carvajal J., Patoux S., Masquelier C. Magnetic Structures of the Triphylite LiFePO_4 and of Its Delithiated Form FePO_4 // *Chem. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — pp. 4082-4090.
- [42] Bouchdoug M., Courtois A., Gerardin R., Steinmetz J., Gleitzer C. Preparation et etude d'un oxyphosphate $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1982. — Vol. 42, N.2. — pp. 149-157.
- [43] Abrahams S. C. Ferromagnetic and Crystal Structure of Ludlamite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, at 4.2 K // *The Journal of Chemical Physics*. — 1966. — Vol. 44, N. 6. — pp. 2230-2237.
- [44] Kleinberg R. Magnetic Structure of Vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *The Journal of Chemical Physics*. — 1969. — Vol. 51. — pp. 2279-2280.
- [45] Lugt W. van der, Poulsen N.J. The splitting of the nuclear magnetic resonance lines in vivanite // *Physica*. — 1961. — Vol. 27. — pp. 733-750.
- [46] Korinth J., Royen P. Reaktionen im System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FePO}_4$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1961. — Vol. 313, N. 3-4. — pp. 121-137.
- [47] Parada C., Perles J., Sa´ez-Puche R., Ruiz-Valero C., Snejko N. Crystal Growth, Structure, and Magnetic Properties of a New Polymorph of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // *Chem. Mater.* — 2003. — Vol. 15. — pp. 3347-3351.
- [48] Schmid-Beurmann P. Stability properties and phase relations of $\text{Fe}^{3+}_{4-x}\text{Fe}^{2+}_{3x}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{3-3x}\text{O}_{3x}$ in the quaternary system $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of Materials Chemistry*. — 2001. — N. 2. — pp. 660-667.
- [49] Virely C., Forissier M., Millet J-M.M., Védrine J.C., Huchette D., «Kinetic study of isobutyric acid oxydehydrogenation on various Fe-P-O catalysts: Proposal for the reaction mechanism // *Journal of Molecular Catalysis*. — 1992. — Vol. 7. № 2. — pp. 199-213, 1992.
- [50] Belokoneva E.L., Ruchkina E.A., Dimitrova O.V. Synthesis and crystal structure of new phosphate $\text{NaFe}_4^{2+}\text{Fe}_3^{3+}[\text{PO}_4]_6$ // *Crystallography Reports*. — 2003. — Vol. 48. № 1. — P. 49-53.

- [51] Lightfoot P., Cheetham A.K. Neutron Diffraction Study of the Cation Distributions in the Systems $\text{Fe}_{7-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6$ ($\text{M}=\text{Mn}$ or Co) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* — 1989. — № 9. — P.1765-1769.
- [52] Belik A.A., Malakho A.P., Pokholok K.V., Lazoryak B.I., Khasanov S.S. New Mixed-Valent Iron (II/III) Phosphates, $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_{4+x}(\text{PO}_4)_6$ // *J. Sol. State Chem.* — 2000. — Vol. 150, № 1. — P. 159-166.
- [53] Litterscheid C., Glaum R. Mixed chromium(II) titanium(III) phosphates: crystal growth, structures and electronic absorption spectra // *Phosphorus Research Bulletin.* — 2005. — Vol.19. — P. 54-59.
- [54] Glaum R., Dross T., Blum M., Litterscheid C., Thauern H. Redox behaviour of anhydrous transition metal phosphates // *Phosphorus Research Bulletin.* — 2005. — Vol. 19. — P. 25-29.
- [55] Benmoussa A., Michel C. Propriétés magnétiques de phosphates et silicophosphates de titane // *Ann. Chim. Sci. Mat.* — 1999. — Vol. 24. — pp. 233-240.
- [56] Porter S.H., Xiong J., Avdeev M., Merz D., Woodward P.M., Huang Z. Structural, Magnetic, and Optical Properties of $\text{A}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *Inorg. Chem.* — 2010. — Vol. 55. — pp. 5772.
- [57] Boudin S., Grandin A., Leclaire A., Borel M.M., Raveau B. The Original Structure of $\text{Zn}_3\text{V}_4(\text{PO}_4)_6$ Involving Biocahedral V_2O_{10} Units and ZnO_5 Trigonal Bipyramids // *J. Sol. State Chem.* — 1995. — Vol. 115. — pp. 140-145.
- [58] Millet J.M., Virely C., Forissier M., Bussière P., Vedrine J.C. Mössbauer spectroscopic study of iron phosphate catalysts used in selective oxidation // *Hyperfine Interactions.* — 1989. — Vol. 46, № 1-4. — pp. 619-628.
- [59] Redhammer G.J., Roth G., Tippelt G., Bernroider M., Lottermoser W., Amthauer G. The mixed-valence iron compound $\text{Na}_{0.1}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$: crystal structure and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy between 80 and 295K // *Journal of Solid State Chemistry.* — 2004. — Vol. 177, — pp. 1607-1618.
- [60] Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // *Physical Review.* — 1951. — Vol. 82, №3. — pp. 403-405.
- [61] Azhar M., Mostovoy M. Incommensurate Spiral Order from Double-Exchange Interactions // *Physical Review Letters.* — 2017. — Vol. 118, № 027203. — pp. 1-5.
- [62] Müller A., Kögerler P., Kuhlmann C. A variety of combinatorially linkable units as disposition: from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal-oxide based network structures // *Chem. Commun.* — 1999. — Vol. 15. — pp. 1347-1358.

- [63] Müller A., Serain C. Soluble Molybdenum Blues «des Pudels Kern» // *Acc. Chem. Res.* — 2000. — Vol. 33, № 1. — pp. 2-10.
- [64] Brookes C., Wells P.P., Dimitratos N., Jones W., Gibson E.K., Morgan D.J., Cibin G., Nicklin C., Mora-Fonz D., Scanlon D.O., Catlow C.R.A., Bowker M. The Nature of the Molybdenum Surface in Iron Molybdate. The Active Phase in Selective Methanol Oxidation // *J. Phys. Chem. C.* — 2014. — Vol. 118, № 45. — pp. 26155–26161.
- [65] Samdani K.J., Samdani J.S., Kim N.H., Lee J.H. FeMoO₄ based, enzyme-free electrochemical biosensor for ultrasensitive detection of norepinephrine // *Biosens Bioelectron.* — 2016. — Vol. 15, № 81. — pp. 445-453.
- [66] Zhang Z., Li W., Ng T-W., Kang W., Lee C-S., Zhang W. Iron(II) molybdate (FeMoO₄) nanorods as a high-performance anode for lithium ion batteries: structural and chemical evolution upon cycling // *Journal of Materials Chemistry A.* — 2015. — Vol. 41. — pp. 1-23.
- [67] Inami T., Ajiro Y., Goto T. Magnetization Process of the Triangular Lattice Antiferromagnets, RbFe(MoO₄)₂ and CsFe(SO₄)₂ // *Journal of the Physical Society of Japan.* — 1996. — Vol. 65, № 8. — pp. 2374-2376.
- [68] Bazarov B.G., Namsaraeva T.V., Klevtsova R.F., Anshits A.G., Vereshchagina T.A., Glinskaya L.A., Fedorov K.N., Bazarova Zh.G. Growth and crystal structure of binary molybdate CsFe(MoO₄)₂ // *Crystallography Reports.* — 2010. — Vol. 55, № 4. — pp. 591–593.
- [69] Miyashita S. Magnetic Properties of Ising-Like Heisenberg Antiferromagnets on the Triangular Lattice // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1986. — Vol. 55. — pp. 3605-3617.
- [70] Svistov L. E., Smirnov A.I., Rozorova L.A., Petrenko O.A., Demianets L.N., Shapiro A.Ya. Quasi-two-dimensional antiferromagnet on a triangular lattice RbFe(MoO₄)₂ // *Physical Review B.* — 2003. — Vol. 67, № 094434. — pp. 1-9.
- [71] Svistov L.E., Smirnov A.I., Prozorova L.A., Petrenko O.A., Shapiro A.Ya., Dem'yanets L.N. On the possible coexistence of spiral and collinear structures in antiferromagnetic KFe(MoO₄)₂ // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters.* — 2004. — Vol. 80, № 3. — pp.204–207.
- [72] Jorge G.A., Capan C., Ronning F., Jaime M., Kenzelmann M., Gasparovic G., Broholm C., Shapiro A.Ya., Demianets L.A. Specific heat at the magnetic order transitions in RbFe(MoO₄)₂ // *Physica B: Condensed Matter.* — 2004. — Vol. 31, № 1-4. — pp. 297-299.
- [73] Maćzka M., Ptak M., Luz-Lima C., Freire P.T.C., Paraguassu W., Guerini S., Hanuza J., Pressure-induced phase transitions in multiferroic RbFe(MoO₄)₂—Raman scattering study // *Journal of Solid State Chemistry.* — 2011. — Vol. 184, № 10. — pp. 2812-2817.
- [74] Klimin S.A., Popova M.N., Mavrin B.N., van Loosdrecht P.H.M., Svistov L.E., Smirnov A.I., Prozorova L.A., Krug von Nidda H.-A., Seidov Z., Loidl A., Shapiro A.Ya., Demianets L.N.

Structural phase transition in the two-dimensional triangular lattice antiferromagnet $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, № 174408. — pp. 1-8.

[75] Maczka M., Pietraszko A., Saraiva G. D., Souza Filho A. G., Paraguassu W., Lemos V., Perottoni C. A., Gallas M. R., Freire P. T. C., Tomaszewski P. E. High pressure effects on the structural and vibrational properties of antiferromagnetic $\text{KFe}(\text{MoO}_4)_2$ // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2005. — Vol. 17, № 39. — pp. 6285-6300.

[76] Grossman V. G., Bazarov B. G., Klevtsova R. F., Glinskaya L. A., Bazarova Zh. G. Phase equilibria in the $\text{Ti}_2\text{MoO}_4\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Hf}(\text{MoO}_4)_2$ system and the crystal structure of ternary molybdate $\text{Ti}(\text{FeHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ // *Russian Chemical Bulletin.* — 2012. — Vol. 61, № 8. — pp.1546–1549.

[77] Хайкина Е. Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов // Новосибирск: Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. — 2008.

[78] Sleight A. W., Bierlein J. D., and Bierstedt P. E. Ferroelectricity in Ti_2MoO_4 and Ti_2WO_4 // *The Journal of Chemical Physics.* — 1975. — Vol. 62, № 7. — pp. 2826-2827.

[79] Machon D., Friese K., Breczewski T., Grzechnik A. Pressure-induced transition in Ti_2MoO_4 // *Journal of Solid State Chemistry.* — 2010. — Vol. 183, № 11. — pp. 2258-2264.

[80] Gronvold F., Haraldsen H. and Vihovde J. Phase and Structural Relations in the System Iron Tellurium // *Acta chemical scandinavica.* — 1954. Vol. 8. — pp. 1927-1942.

[81] Zaliznyak I.A., Xu Z., Tranquada J.M., Gu G., Tsvelik A.M., Stone M.B. Unconventional Temperature Enhanced Magnetism in $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107, № 216403. — pp. 1-5.

[82] Viennois R., Giannini E., Marel D. van der, Cerný R. Phase diagram of single-crystalline tetragonal iron chalcogenides // *Physica C: Superconductivity and its Applications.* — 2010. — Vol. 470, № 1. — pp. S370-S371.

[83] Li S., Cruz C., Huang Q., Chen Y., Lynn J. W., Hu J., Huang Y. L., Hsu F. C., Yeh K. W., Wu M. K., Dai P. First-order magnetic and structural phase transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, № 054503. — pp. 1-7.

[84] Hsu F. C., Luo J. Y., Yeh K. W., Chen T. K., Huang T. W., Wu P. M., Lee Y. C., Huang Y. L., Chu Y. Y., Yan D. C., Wu M. K. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$ // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* — 2008. — Vol. 105, № 38. — pp.14262–14264.

[85] Medvedev S., McQueen T. M., Troyan I. A., Palasyuk T., Eremets M. I., Cava R. J., Naghavi S., Casper F., Ksenofontov V., Wortmann G., Felser C. Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure // *Nature Materials.* — 2009. — Vol. 8. — pp. 630 – 633.

- [86] Koz C., Rößler S., Wirth S., Schwarz U. Homogeneity Range of Ternary 11-Type Chalcogenides $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2017. — Vol. 30, № 7. — pp 2001–2006.
- [87] Wen J., Xu G., Gu G., Tranquada J. M., Birgeneau R. J. Interplay between magnetism and superconductivity in iron-chalcogenide superconductors: crystal growth and characterizations // Rep. Prog. Phys. — 2011. — Vol. 74, № 124503. — pp. 1-49.
- [88] Okamoto H. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys // Materials Park, Ohio, USA: Materials Information Soc. — 1993. — 472 pages.
- [89] Mizuguchi Y., Hamada K., Goto K., Takatsu H., Kadowaki H., Miura O. Evolution of two-step structural phase transition in Fe_{1+d}Te detected by low-temperature x-ray diffraction // Solid State Commun. — 2012. — Vol. 152. — pp. 1047-1051.
- [90] Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor // Journal of the Physical Society of Japan. — 2010. — Vol. 79, № 10. — p.102001-1-18.
- [91] Raskesh kar, Bikash Chandra Paul, Anirban Misra Unconventional superconductivity in iron pnictides: Magnon mediated pairing // Physica C: Superconductivity and its Applications. — 2018. — Vol. 545, № 18-25. — pp. 18-25.
- [92] Hu W-J., Lai H-H., Gong S-S., Yu R., Nevidomskyy A.H., Si Q. Frustrated magnetism and quantum transitions of nematic phases in FeSe // arXiv:1606.01235. — 2016.
- [93] Yu R., Si Q. Antiferroquadrupolar and Ising-Nematic Orders of a Frustrated Bilinear-Biquadratic Heisenberg Model and Implications for the Magnetism of FeSe // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 115, № 116401. — pp. 1-6.
- [94] Moore S.A., Curtis J.L., Di Giorgio C., Lechner E., Abdel-Hafiez M., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Chareev D.A., Karapetrov G., Iavarone M. Evolution of the superconducting properties in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Physical Review B. — 2015. — Vol. 92, № 235113. — pp. 1-8.
- [95] Watson M. D., Kim T. K., Haghighirad A. A., Blake S. F., Davies N. R., Hoesch M., Wolf T., Coldea A. I. Suppression of orbital ordering by chemical pressure in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Phys. Rev.B. — 2015. — Vol. 92, № 121108(R). — pp. 1-6.
- [96] Xu Z., Schneeloch J.A., Wen J., Winn B. L., Granroth G. E., Zhao Y, Gu G., Zaliznyak I., Tranquada J. M., Birgeneau R. J., Xu G. Surprising loss of three-dimensionality in low-energy spin correlations on approaching superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, № 134505. — pp. 1-5.
- [97] Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I. H., Kang Y. B., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer

- P., Van End M-A. FactSage Thermochemical Software and Databases - 2010 – 2016 // Calphad. — 2016. — Vol. 54. — pp. 35-53.
- [98] Momma K., Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // J. Appl. Crystallogr. — 2008. — Vol. 41, № 3. — pp. 653-658.
- [99] Van V. J. Quantum mechanics the key to understanding magnetism // Rev. Modern Phys. — 1978. — Vol. 50. — pp. 181-189.
- [100] Borrás-Almenar J.J., Coronado E., Gallart J.C., Georges R. Spin frustration in one-dimensional magnetic materials // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1992. — Vol.104-107, № 2. — pp. 835-836.
- [101] Gutschke S.O.H., Price D.J., Powell A.K., Paul T. Wood P.T. Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetism of $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}_2(\text{OH})\{1,2,3-(\text{O}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$: Magnetic Δ -Chains with Mixed Cobalt Geometries // Angew. Chem. Int. Ed. — 2001. — Vol. 40, № 10. — pp. 1920-1923.
- [102] Garlea V.O., Sanjeewa L.D., McGuire M.A., Kumar P., Sulejmanovic D., He J., Hwu S-J. Complex magnetic behavior of the sawtooth Fe chains in $\text{Rb}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89, № 014426. — pp. 1-9.
- [103] Koepf K., Eschrig H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59, № 3. — pp. 1743-1757.
- [104] Rozova M., Grigoriev V.V., Bobrikov I.A., Filimonov D., Zakharov K.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Antipov E.V., Tsirlin A.A., Abakumov A.M. Synthesis, structure and magnetic ordering of the mullite-type $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ solid solutions with a frustrated pentagonal Cairo lattice // Dalton Transactions. — 2016. — Vol. 45, № 3. — pp. 1192-1200.
- [105] Albuquerque A.F., Alet F., Corboz P., Dayala P., Feiguin A, Fuchs S., Gamper L., Gull E., Gürtler S., Honecker A., Igarashi R., Körner M., Kozhevnikov A., Läuchli A., Manmana S.R, Matsumoto M., McCulloch I.P., Michel F., Wessel S. The ALPS project release 1.3: Open-source software for strongly correlated systems // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2007. — Vol. 310, № 2. — pp. 1187-1193.
- [106] Tari A. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures // Imperial College Press. — 2003.
- [107] Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Belik A.A., Furubayashi T., Shvanskaya L.V., Dimitrova O.V., Presniakov I.A. Magnetic Hyperfine Interactions in the Mixed-Valence Compound $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ from Mössbauer Experiments // J. Phys. Chem. C. — 2018. — Vol. 122, № 34. — pp. 19767–19776.

- [108] Vavilova E., Moskvina A.S., Arango Y., Sotnikov A., Drechsler S.-L., Klingeler R., Volkova O., Vasiliev A., Kataev V., Büchner B. Quantum electric dipole glass and frustrated magnetism near a critical point in $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ // *Europhys. Lett.* — 2009. — Vol. 88. — P. 27001.
- [109] Joshi J.P., Bhat S.V. On the analysis of broad Dysonian electron paramagnetic resonance spectra // *J. Magn. Res.* — 2004. — Vol. 168. — pp. 284-287.
- [110] Abragam A., Bleaney B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions* // Oxford: Clarendon Press. — 1970. — 944 pages.
- [111] Sobolev A., Rusakov V., Moskvina A., Gapochka A., Belik A., Glazkova I., Akulenko A., Demazeau G., Presniakov I. ^{57}Fe Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic 3R-AgFeO_2 // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2017. — Vol. 29, № 275803. — pp. 1-29.
- [112] Colson D., Forget A., Bonville P., The modulated antiferromagnetic structures in multiferroic FeVO_4 : A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy investigation // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2015. — Vol. 378. — pp. 529–534.
- [113] Lin P. H., Texier Y., Taleb-Ibrahimi A., Le Fe`vre P., Bertran F., Giannini E., Grioni M., Brouet V. Nature of the Bad Metallic Behavior of $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}$ Inferred from Its Evolution in the Magnetic State // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 111. — p. 217002-1-5.
- [114] Shulga S.V., Drechsler S.-L., Fuchs G., Müller K.-H., Winzer K., Heinecke M., Krug K., Upper Critical Field Peculiarities of Superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 80, № 8. — pp. 1730-1733.
- [115] Xu Z., Schneeloch J.A., Yi M., Zhao Y., Matsuda M., Pajerowski D.M., Chi S., Birgeneau R.J., Gu G., Tranquada J.M., Xu G. Coexistence of superconductivity and short-range double-stripe spin correlations in Te-vapor annealed $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x < 0.2$) // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97 — pp. 214511-1-7.
- [116] Tan C., Ying T.P., Ding Z.F., Zhang J., MacLaughlin D.E., Bernal O.O., Ho P.C., Huang K., Watanabe I., Li S.Y., Shu L. Nodal superconductivity coexists with low-moment static magnetism in single-crystalline tetragonal FeS : A muon spin relaxation and rotation study // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97, № 174525. — pp. 1-9.
- [117] Pregelj M., Zorko A., Zaharko O., Nojiri H., Berger H., Chapon L.C., Arčon D. Spin-stripe phase in a frustrated zigzag spin-1/2 chain // *Nat Commun.* — 2018. — Vol. 6. — pp. 7255-1-8.