

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Москва, 2018**

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: **Волкова Ольга Сергеевна**

доктор физико-математических наук, профессор Физического факультета ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»

**Чареев Дмитрий Александрович**

доктор химических наук, доцент, старший научный сотрудник ФГБУН «Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского» Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Арутюнов Константин Юрьевич**

доктор физико-математических наук, профессор Московского института электроники и математики им. А.Н. Тихонова, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»

**Демидов Андрей Александрович**

доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей физики, Факультет энергетики и электроники, ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»

**Кугель Климент Ильич**

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт теоретической и прикладной электродинамики» Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» декабря 2018 г. в 15 часов 45 минут на заседании диссертационного совета МГУ 01.18 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

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

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук

Т. Б. Шапаева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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  $S = 1/2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) и  $S = 1$  ( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). 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  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $S = 2$  для  $\text{Fe}^{2+}$ ), 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. 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  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [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 [4].

В последние годы интерес физиков-экспериментаторов «сместился» к веществам с пониженной размерностью магнитной подсистемы и фрустрацией обменного взаимодействия [5,6]. В некоторых таких соединениях основным квантовым состоянием является спиновая жидкость [7] 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).

### **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  $T_{N2} = 45.5 \text{ K}$ , а затем трансформируется в неколлинеарную структуру при  $T_{N1} = 16 \text{ K}$ .
- Впервые обнаружено, что внедрение ионов натрия  $\text{Na}^+$  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  $T_{N1} = 6.2 \text{ K}$  и  $T_{N2} = 5.7 \text{ K}$ .
- Впервые получены монокристаллы тетрагональных халькогенидов железа методом кристаллизации в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов в условии 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 ферромагнитного упорядочения в оксоселените железа  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  происходит при  $T_N=105\text{K}$ . Пониженная размерность магнитной подсистемы, составленной из пилообразных цепочек  $\text{Fe}^{3+}$ , проявляется в виде корреляционного максимума на кривой  $\chi(T)$ .
2. Соединение  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  со структурой говардэвансита магнитоупорядочивается при  $T_{N2}=45.5\text{K}$ , а затем трансформируется в неколлинеарную магнитную структуру при  $T_{N1}=16\text{K}$ .
3. Внедрение ионов натрия  $\text{Na}^+$  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  $T_N = 33 \text{ K}$ . Аномалия на  $\chi(T)$  в  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  при  $T^*\sim 135 \text{ K}$  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.

**Достоверность и обоснованность результатов** обеспечивалась использованием широкого набора высокоточных физических и физико-химических методов исследования. При выполнении работы использовались данные воспроизводимых измерений намагниченности, полученных с помощью вибромагнитометрии и СКВИД-магнитометрии, измерения теплоемкости, диэлектрической проницаемости, мессбауэровской спектроскопии, а также теоретические расчеты из первых принципов. Для синтеза высококачественных монокристаллических образцов халькогенидов железа была разработана собственная методика синтеза. В ходе работы было получено около 450 образцов, отличающихся по составу и условиям синтеза. Качество образцов

халькогенидов железа оценивалось с помощью набора рентгеновских методов и измерений физических свойств.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: 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» (Москва, Россия, 2012, 2013 и 2014), 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 (ФФ МГУ). 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) и Моськина А.В. (ФНМ 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.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

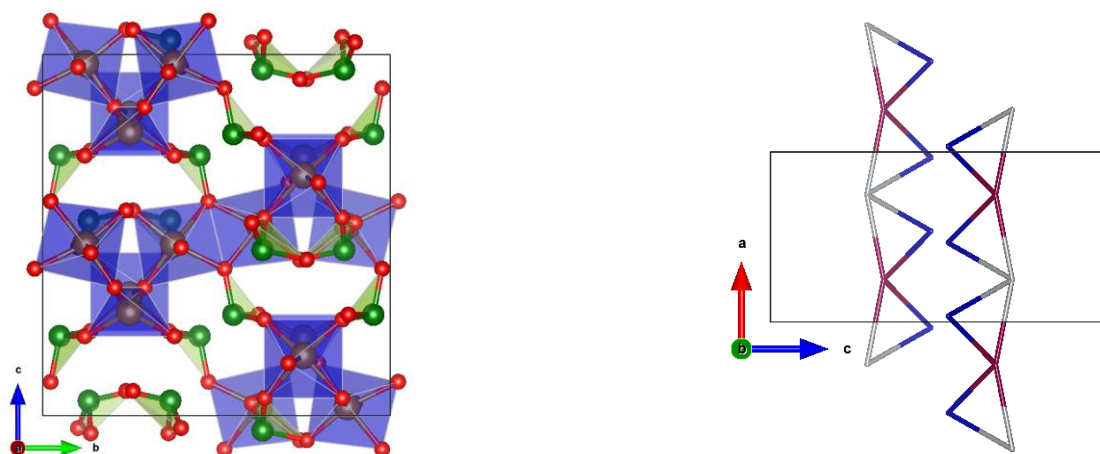
**В первой** и **второй главе** приводится обзор литературы. В главе 1 рассматриваются особенности формирования кристаллических структур, содержащих катионы железа, приведены примеры современных исследований, иллюстрирующих характерные, либо, наоборот, уникальные типы магнитных упорядочений в соединениях на основе железа. Глава 2 посвящена публикациям об объектах исследования данной

работы и родственным им соединениях. На основании проведенного обзора литературы сделаны **выводы**, обосновывающие целесообразность проведенных исследований.

**В третьей главе** описаны методики синтеза исследуемых образцов (в частности, синтез монокристаллических тетрагональных халькогенидов железа по запатентованной нами методике), приведены методики доказательства фазовой чистоты и химического состава образцов. Описаны методики исследования термодинамических и магнитных свойств объектов исследования, перечислено использованное оборудование и принцип его работы. Приведены основные модели и теоретические подходы, использованные для анализа и математической обработки полученных данных. Перечислены дополнительные методики измерений, которые проводились в сторонних организациях для более глубокого анализа физических свойств объектов исследования.

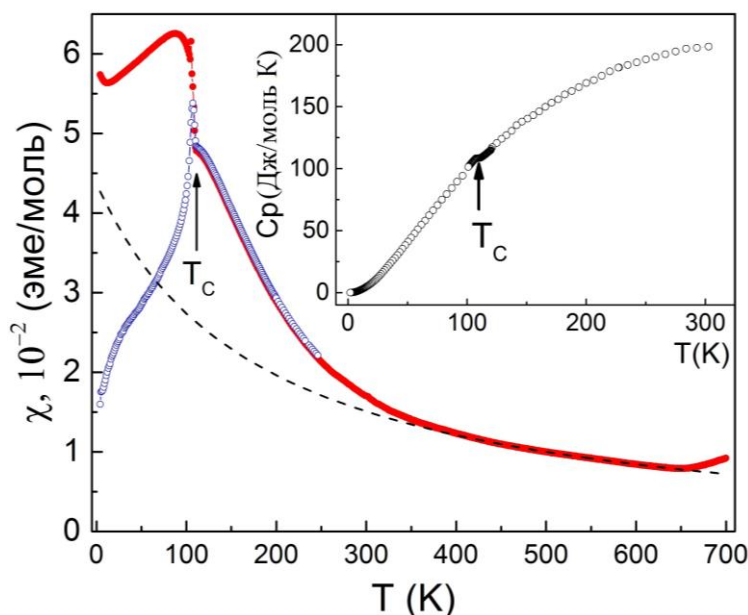
**Четвертая глава** посвящена изучению магнитных свойств оксоселенита железа  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ , магнитная структура которого представляет собой наклоненные пилообразные цепочки спинов  $S=5/2$ , составленные из ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  в смешанном октаэдрическом/тетраэдрическом окружении (рис. 1).

Было установлено, что в  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  наблюдается ферромагнитное упорядочение при температуре  $T_N = 105$  K, которое характеризуется максимумом на температурных зависимостях магнитной восприимчивости  $\chi(T)$ , четким расхождением ZFC и FC зависимостей  $\chi(T)$ , а также аномалией на температурной зависимости удельной теплоемкости (рис. 2). Подтверждение магнитного упорядочения при  $T_N = 105$  K в  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  было получено также методом мёссбауэровской спектроскопии.



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  в проекции вдоль оси  $a$  (слева) и визуализация пилообразных цепочек ионов железа, в проекции вдоль оси  $b$  (справа). Тонкие черные линии соответствуют границам элементарной ячейки. В структуре красными кружками обозначен кислород, зелеными – селен, коричневыми - железо.

Аномалия в виде корреляционного максимума выше температуры фазового перехода  $T_N = 105$  К является стандартным поведением для многих низкоразмерных магнитных систем [8]. Аномалия при 650К на FC зависимости  $\chi(T)$  не относится к магнитной подсистеме и соответствует химическому разложению образца, что было подтверждено данными термогравиметрии. Результаты измерений показали, что образец стабилен вплоть до температур 400 - 450°C, а при дальнейшем нагреве разлагается на оксиды  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SeO}_2$ .



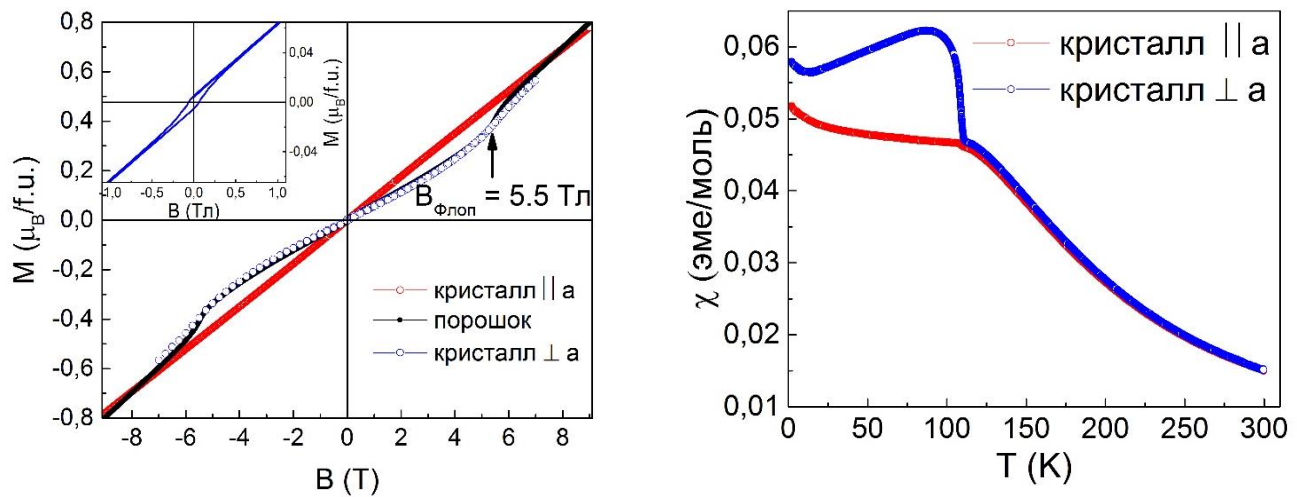
**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости для порошка  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  в поле  $B = 0.1$  Тл в режимах ZFC и FC. Пунктирная линия соответствует аппроксимации законом Кюри-Вейсса. На вставке показана температурная зависимость удельной теплоемкости  $C_p$ .

На ферримагнитный характер фазового перехода указывает также анализ полевых зависимостей намагниченности  $M(H)$  (рис. 3 (слева)) и температурных зависимостей магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (рис. 3 (справа)), измеренных вдоль различных кристаллографических направлений  $B \parallel a$  или  $B \perp a$  в монокристаллах. Наличие слабого гистерезиса (вставка к рис. 3(слева)) и перегиб на полевой зависимости  $B \perp a$ , который схож с поведением при спин-флоп переходе, а также формы соответствующих температурных кривых магнитной восприимчивости при  $T < T_N$ , позволяют сделать вывод о том, что спонтанный магнитный момент, ответственный за ферримагнетизм в соединении, лежит в плоскости  $bc$ .

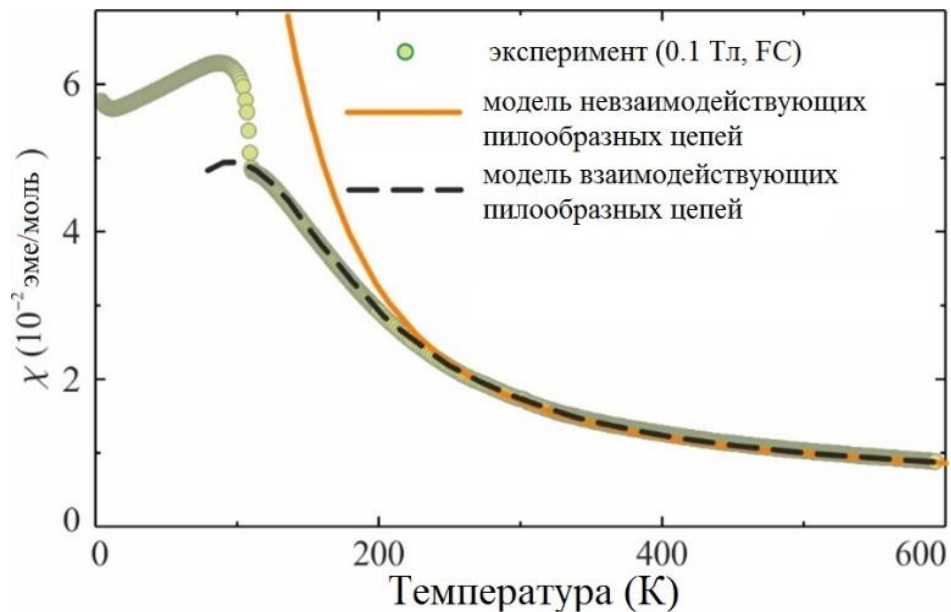
Результаты теоретических расчетов обменных взаимодействий указывают на неколлинеарную структуру в  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ . Самые сильные обменные взаимодействия между ионами железа в  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  должны реализовываться через связи  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$  в пилообразных цепях. 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 4 (слева).

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.



**Рис. 3.** 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  $B \perp a$ .

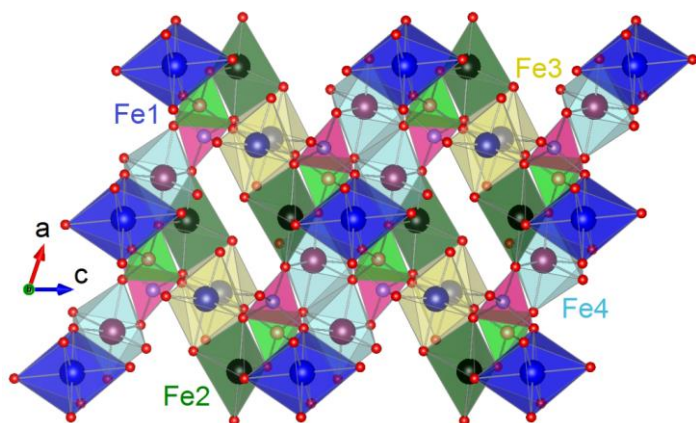


**Рис. 4.** Модель магнитных обменных взаимодействий в  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ , полученная из расчетов из первых принципов (слева). Результат моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости (справа) по модели невзаимодействующих (оранжевая линия) и взаимодействующих (черный пунктир) пилообразных цепей, а также сравнение с экспериментальными данными (зелеными кружками).

**Пятая глава** посвящена исследованию магнитных и термодинамических свойств ранее неизученного соединения из семейства говардэванситов  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и изучению влияния легирования натрием на его магнитную подсистему.

В кристаллической структуре фосфата железа с общей формулой  $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$  присутствуют 4 независимых кристаллографических позиции железа: Fe1, Fe2, Fe3 и Fe4 в соотношении 1 : 2 : 2 : 2 [9]. Основу структуры магнитной подсистемы составляют цепочки из соединенных через ребра полиэдров  $\text{Fe}_3\text{O}_6$  -  $\text{Fe}_3\text{O}_6$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_5$  -  $\text{Fe}_4\text{O}_6$  -  $\text{Fe}_4\text{O}_6$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , как показано на рисунке 5. Эти цепочки связаны между собой фосфатными тетраэдрическими группами  $\text{P1O}_4$ ,  $\text{P2O}_4$  и  $\text{P3O}_4$ , а также октаэдрами  $\text{Fe1O}_6$ . Степень окисления железа +2 наблюдается в октаэдрах  $\text{Fe1O}_6$  пирамидах  $\text{Fe}_2\text{O}_5$ , в то время как в искаженных октаэдрах  $\text{Fe}_3\text{O}_6$  и  $\text{Fe}_4\text{O}_6$  находятся ионы  $\text{Fe}^{3+}$ .

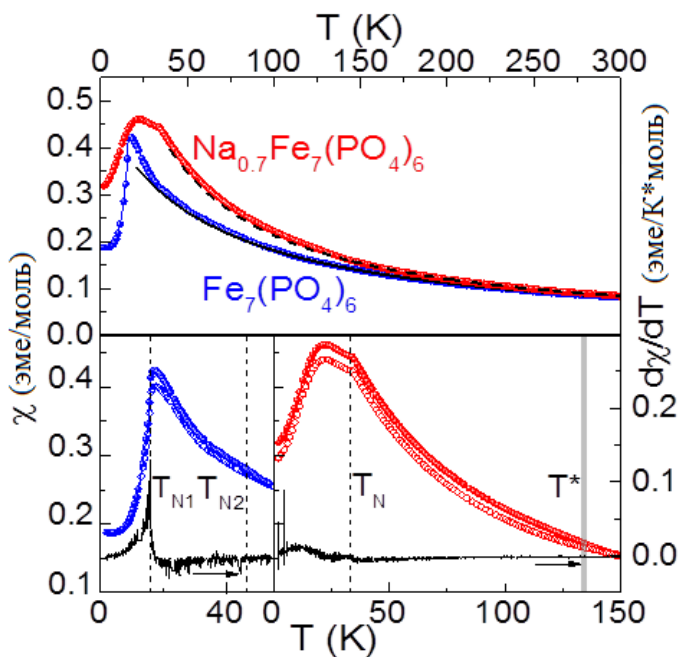
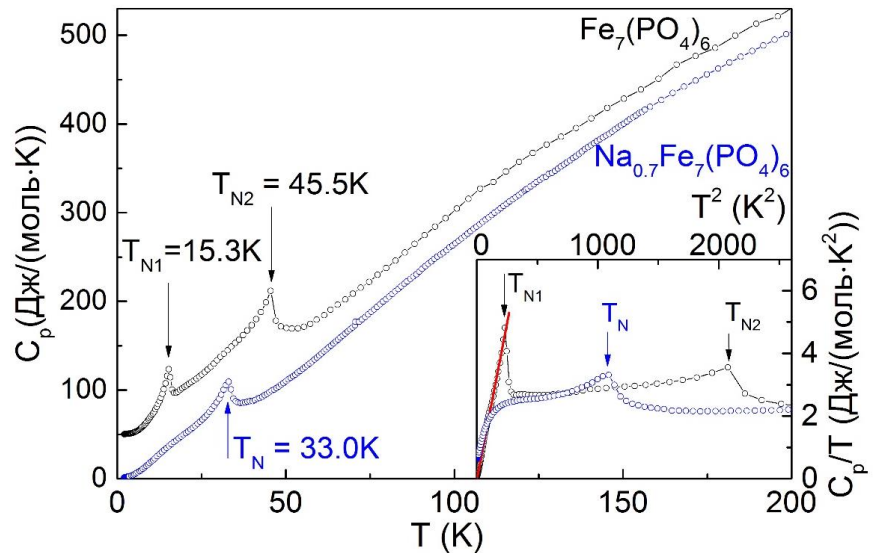
Примечательно, что в структуре  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  присутствуют полости размером около  $5.5 \text{ \AA} \times 2.5 \text{ \AA}$ , образованные полиэдрами  $\text{FeO}_x$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  - группами. Эти полости могут быть заполнены ионами щелочного металла, например,  $\text{Na}^+$ , что может привести к изменению соотношения ионов  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и, следовательно, к перестройке магнитной подсистемы. Данное предположение стало мотивацией для проведенного в рамках данной работы исследования магнитных свойств легированного натрием соединения  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ .



**Рис. 5.** Кристаллическая структура смешанного фосфата железа  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ . Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  располагаются в октаэдрах  $\text{Fe1}^{2+}\text{O}_6$  и пирамидах  $\text{Fe}_2^{2+}\text{O}_5$  (темные полиэдры), ионы  $\text{Fe}^{3+}$  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.

Было установлено, что соединение  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  претерпевает два магнитных фазовых перехода при  $T_{N1}=15.3\text{K}$  и  $T_{N2}=45.5\text{K}$ , в то время как легированное натрием соединение состава  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  испытывает фазовый переход только при  $T_N=33\text{K}$ . Об этом свидетельствуют аномалии при соответствующих температурах на температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  (рис. 6) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (рис. 7).

**Рис. 6.** 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. Вставка представляет те же зависимости в специальном масштабе  $C_p/T$  ( $T^2$ ). Сплошная (красная) линия пропорциональна  $\sim T^3$ .



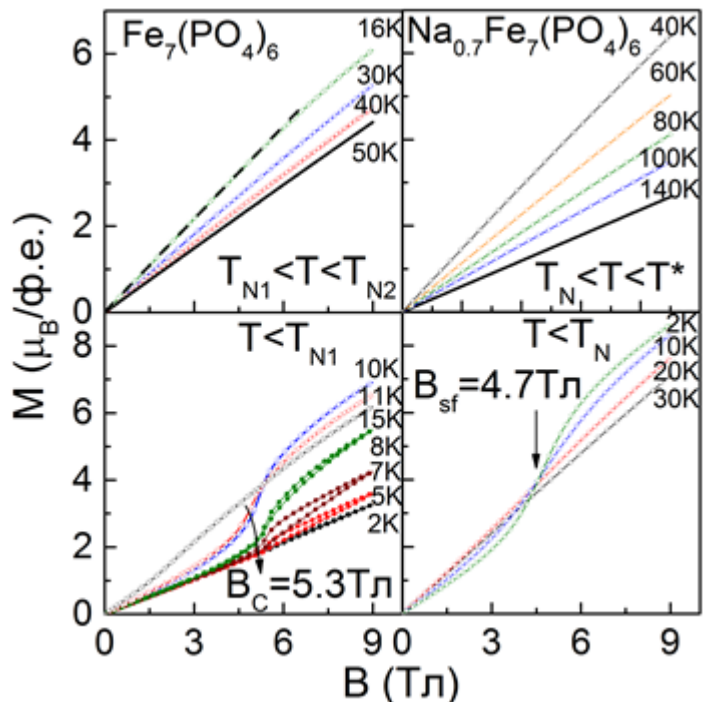
**Рис. 7.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ , измеренные в режиме FC (верхняя панель, закрашенные точки). Сплошная и пунктирные линии описывают закон Кюри - Вейсса. Увеличенные низкотемпературные области 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.

Аномалия при  $T^* \sim 135\text{K}$  на температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  может быть связана с релаксационными процессами при замерзании ионов натрия в каналах, образованных подрешеткой железа при понижении температуры. Подобный вывод был сделан исходя из анализа температурных зависимостей диэлектрической проницаемости. 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.

Дополнительная информация о характере аномалий на  $\chi(T)$  может быть получена из полевых зависимостей намагниченности, которые представлены на рисунке 8. Для

$\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  (левые панели) при 50K наблюдается линейная зависимость, которая соответствует парамагнитной области. В интервале температур  $T_{N1} < T < T_{N2}$  ( $T_{N2} = 45.3\text{K}$ ,  $T_{N1} = 15.3\text{K}$ ) зависимости начинают отклоняться от линейных, что говорит о том, что данная аномалия затрагивает магнитную подсистему. Ниже 16K (нижняя левая панель рисунка 8) 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 5.3Тл при  $T = 2\text{K}$ .

**Рис. 8.** 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  $dM/dB$ .



К аналогичному выводу – о том, что поведение магнитной подсистемы  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  ниже 16K похоже на поведение других соединений с неколлинеарной пространственно-модулированной магнитной структурой – также пришли исследователи в работе [10] на основании данных мессбауэровской спектроскопии.

Полевые зависимости намагниченности для натриевого соединения  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  показаны на правой панели на рис. 8. В интервале  $T_N < T < T^*$  они демонстрируют линейное парамагнитное поведение, аналогичное кривой, измеренной при 140 K. Ниже  $T_N = 33\text{K}$  (нижняя правая вставка рисунка 8) наблюдается отклонение от линейной зависимости, которое практически не зависит от температуры. Такое поведение может быть связано со спин-флоп переходом антиферромагнитно упорядоченной структуры. Следует отметить, что вышеописанные выводы о типе магнитного упорядочения в

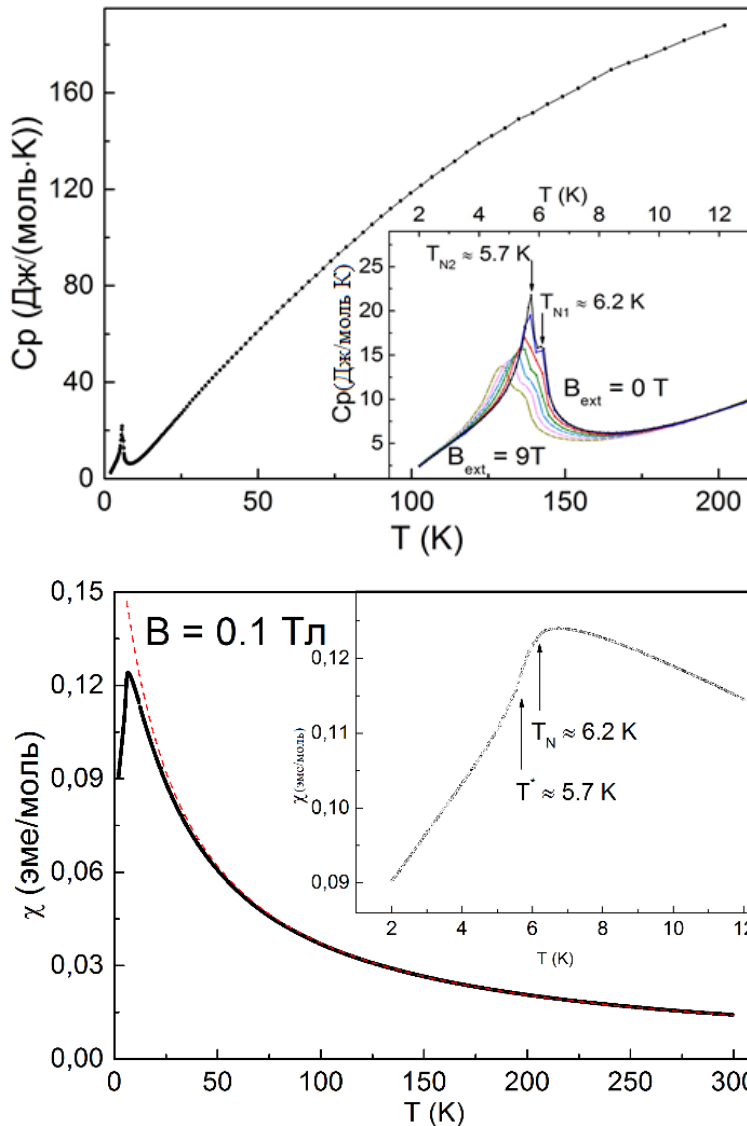
$\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ , и  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  на основе зависимостей  $M(H)$  являются лишь предположениями, построенными на аналогии с литературными данными, для строгого доказательства необходимо проведение измерений методом нейтронного рассеяния.

Таким образом, смешанный фосфат железа  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  является редким примером антиферромагнетика, который сначала испытывает магнитное упорядочение при  $T_{N2}=45.5\text{K}$ , а затем трансформируется в неколлинеарную структуру при  $T_{N1}=16\text{K}$ . Чувствительность магнитной подсистемы к изменению температуры может быть объяснена конкуренцией целого набора обменных взаимодействий, как через связи Fe-O-Fe, так и через  $\text{PO}_4$ -группы. Вдоль цепочки Fe3 - Fe3 - Fe2 - Fe4 - Fe4 - Fe2 все углы Fe-O-Fe связей находятся в интервале  $98.2^\circ - 104.7^\circ$ . 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 Fe4-O-Fe1 и Fe2-O-Fe1 близки к  $114^\circ$  и  $111^\circ$ , соответственно. В этом случае, правило Гуденафа-Канамори-Андерсона предсказывает антиферромагнитный обмен для связей  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ . В итоге, 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 итоге приводит к формированию неколлинеарного основного состояния в  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ .

Внедрение ионов  $\text{Na}^+$  в полости кристаллической структуры лишь незначительно изменяет углы и длины связей в  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  по сравнению с  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ , но вместе с тем приводит к избытку ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , которые хаотично появляются в различных кристаллографических позициях железа. Замены в магнитных цепочках приводят к появлению дополнительных путей ферромагнитных обменных взаимодействий по связям  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ . Дополнительное ферромагнитное взаимодействие в  $\text{Na}_{0.7}\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  могло привести к нарушению сложной системы обменных взаимодействий, что в итоге привело к подавлению второго фазового перехода, в отличие от  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ .

**В шестой главе** обсуждаются особенности двухступенчатого магнитного упорядочения в молибдате таллия-железа  $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ . Два близко расположенных фазовых перехода при температурах  $T_{N2}=5.7\text{K}$  и  $T_{N1}=6.2\text{K}$  наблюдаются в виде аномалий

при соответствующих температурах на зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  (рис. 9) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (рис. 10 слева). Положение обеих аномалий чувствительно к влиянию магнитного поля, что указывает на их магнитную природу:



**Рис. 10.** На левой панели - температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для  $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$ , измеренная в  $B = 0.1$  Тл (левая панель). На вставке к левой панели - увеличенный фрагмент вблизи области фазовых переходов. На правой панели - модель обменных взаимодействий в  $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$  в проекции  $ab$ .

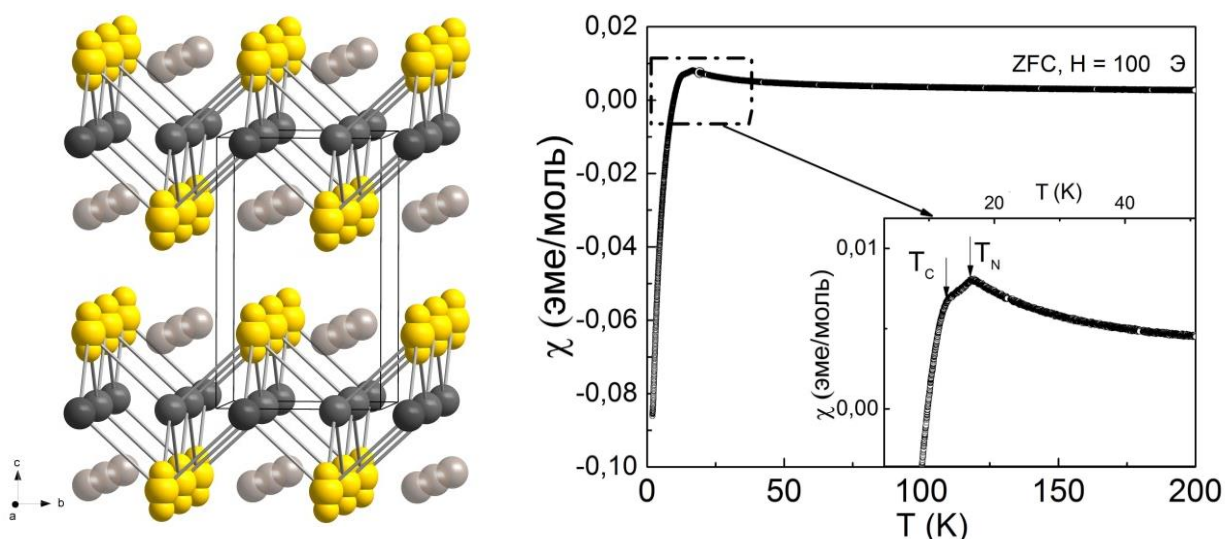
Для изучения особенностей строения магнитной подсистемы в  $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$  в интервалах  $T_{N2} < T < T_{N1}$  и  $T < T_{N2}$  были привлечены теоретические (*ab initio*) расчеты и экспериментальные методики (мессбауэровская спектроскопия). В *ab initio* модели обменные взаимодействия  $J_1$  и  $J_3$  обусловлены суперобменом по пути  $\text{Fe}(d)-\text{O}(p)-\text{Mo}(d)-\text{O}(p)-\text{Fe}(d)$  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

**Рис. 9.** 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).

[010] (рис. 10 справа). Анализ мессбауэровских спектров показал, что при  $T < T_{N2}$  магнитная подсистема  $\text{TiFe}(\text{MoO}_4)_2$  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.

**В седьмой главе** обсуждаются особенности магнитного упорядочения в тетрагональных халькогенидах железа на основе теллура  $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$  и  $\text{Fe}(\text{Te}, \text{S})$  и возможные корреляции между параметрами магнитной подсистемы и сверхпроводящими свойствами в данной группе соединений. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se})$  и  $\text{Fe}(\text{Te}, \text{S})$  в тетраэдрическом окружении из халькогенов образуют разнесенные между собой слабо гофрированные плоскости, составленные из квадратных фрагментов (рис. 11 слева). В соединениях с большим количеством теллура помимо железа, находящегося в слоях, есть некоторое количество «избыточного» железа, которое располагается между слоями и способствует стабилизации кристаллической структуры.

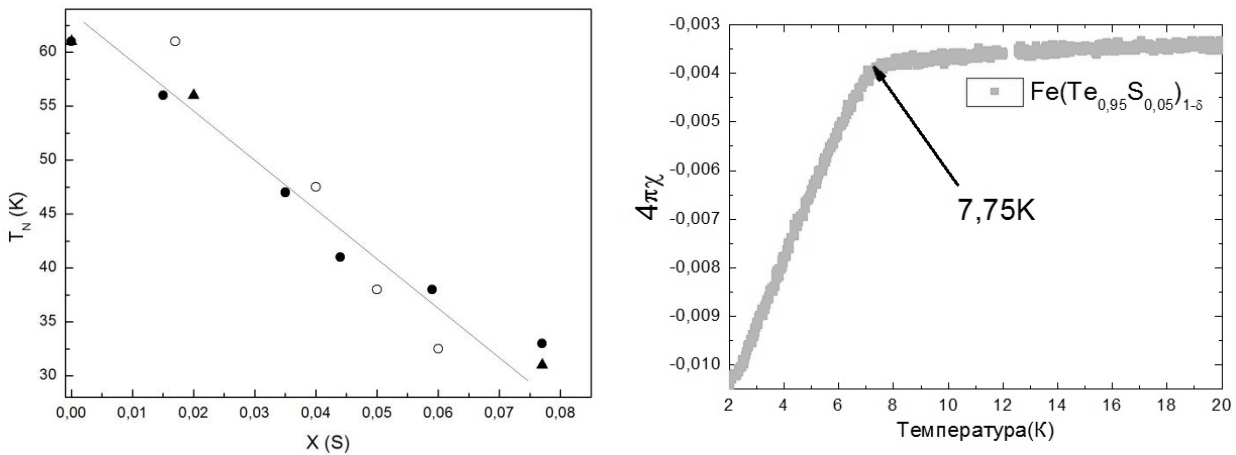
В данной работе было показано, что в некоторой области составов  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0.05 < x < 0.1$  и  $0.08 < y < 0.16$ ), а также  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $0.08 < x < 0.3$ ,  $0.08 < y < 0.14$ ) при понижении температуры наблюдается серия фазовых переходов – антиферромагнитное упорядочение и затем сверхпроводящий переход. Для этого были измерены и проанализированы температурные зависимости магнитной восприимчивости (пример на рис. 11 справа), теплоемкости и электрического сопротивления, а также полевые зависимости намагниченности. Наличие сверхпроводящего перехода подтверждалось наблюдением эффекта Мейснера на температурных зависимостях магнитной восприимчивости в малых внешних магнитных полях, падению сопротивления до величин, экспериментально определяемых как ноль, а также по форме полевых зависимостей намагниченности.



**Рис. 11.** На левой панели - кристаллическая структура несверхпроводящего  $\text{Fe}_{1.147}\text{Te}$ . Обозначения на рисунке кристаллической структуры: желтым – теллур, темно-серым – основные позиции железа, светло-серым – дополнительные позиции железа. На правой панели - 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  $T_C$ .

В результате проведенных исследований было установлено, что при замещении теллура в  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  на серу происходит постепенное подавление антиферромагнитных обменных взаимодействий в системе, о чем свидетельствуют уменьшение температур Вейсса и Нееля (рис. 12 (а)). При замещении теллура в  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  на селен магнитные свойства халькогенидов железа ведут себя несколько иным образом: величина эффективного магнитного момента, рассчитанная из обработки высокотемпературной части  $\chi(T)$  законом Кюри-Вейсса, практически не меняется и составляет порядка 4  $\mu_B$ . При этом температура, соответствующая магнитному упорядочению в  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ , по мере замещения теллура на селен достаточно быстро сдвигается в область более низких температур и уже при 40-процентном замещении на селен исчезает. Сверхпроводящий переход наблюдается для всех составов с замещением теллура более 5% на серу и 8% на селен (рис. 12 (б)).

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  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$  и  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  с точно заданным параметром  $y$  не позволяет рассмотреть его влияние на изучаемые свойства в рамках данной работы.



**Рис. 12.** Температура Нееля для разных серий образцов  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$  (слева). Разные серии на рисунке обозначены разными символами. Сверхпроводящий переход  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}_{0.9}\text{S}_{0.05}$ , измеренный в поле 0.002 Тл (справа).

## 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  $\text{Fe}^{3+}$ , 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  $\text{Na}^+$  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  $0.08 < x < 0.5$ ,  $0.08 < y < 0.13$  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 AV., **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  $\text{TlFe}(\text{MoO}_4)_2$  // 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  $\text{FeSe}$  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  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$  // 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Schollwöck U. Quantum Magnetism, Lecture Notes in Physics // Berlin Heidelberg: Springer. — 2004. — V. 645. — P. 433-478.
- [2] Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Physik B - Condensed Matter. — 1986. — V. 64, № 189. — P.189-193.
- [3] Kamihara Y. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP // Journal of American Chemistry Society. — 2006. — V.128, №31. — P.10012–10013.
- [4] 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. — V.15. — P.159-163.
- [5] Hu S., Johnsson M., Law J.M., Bettis J.L.Jr., Whangbo M-H., Kremer R.K. Crystal Structure and Magnetic Properties of FeSeO<sub>3</sub>F - Alternating Antiferromagnetic  $S = 5/2$  chains // Inorganic Chemistry. — 2014. — V.53, №8. — P.4250–4256.
- [6] Ali S. I., Kremer R. K. and Johnsson M. Hydrothermal Synthesis of the Oxofluoride FeSbO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> - An Antiferromagnetic Spin  $S = 5/2$  Compound // Inorganic Chemistry. — 2017. — V.56. — P. 4662–4667.
- [7] Han T-H., Helton J.S., Chu S., Nocera D.J., Rodriguez-Rivera J.A., Broholm C., Lee Y.S. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet // Nature. — 2012. — V.492. —P. 406–410.
- [8] Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм // М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2018. — 304с.
- [9] Belokoneva E. L., Ruchkina E. A., Dimitrova O. V. Synthesis and crystal structure of new phosphate NaFe<sub>4</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>[PO<sub>4</sub>]<sub>6</sub> // Crystallography Reports. — 2003. — V.48, №1. — P.49-53.
- [10] 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 Fe<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> from Mössbauer Experiments // Journal of Physical Chemistry C. — 2018. — V.122, №34. —P.19767–19776.