

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Fe}_{7\pm\delta}\text{Se}_8$ *

Соединение Fe_7Se_8 относится к структурному типу никелина NiAs с разным упорядочением собственных вакансий. Известно, что дефекты влияют на свойства кристаллических материалов, а иногда их влияние становится определяющим. Катион-дефицитные соединения $\text{Fe}_{7\pm\delta}\text{Se}_8$ являются идеальными кандидатами для изучения влияния дефектов на магнитные характеристики и проводимость. Стехиометрическое соединение Fe_7Se_8 , в котором в результате упорядочения вакансий формируется сверхструктура с утроенным параметром кристаллической решетки c относительно базовой ячейки NiAs, наблюдается ферромагнитное упорядочение ниже $T_C \approx 450$ К, а также спин-переориентационный фазовый переход (СПП) первого рода, сопровождающийся изменением ориентации магнитных моментов Fe от плоскости ab к оси c при понижении температуры ниже $T_{\text{СПП}} \approx 100 - 120$ К [1, 2]. СПП переход сопровождается резким изменением намагниченности, а также аномальным поведением физических свойств [1, 2].

В данной работе исследованы физические свойства монокристаллов $\text{Fe}_{7\pm\delta}\text{Se}_8$, выращенных модифицированным методом Бриджмена с использованием двойной вакуумированной кварцевой ампулы, которая нагревалась до 700 °С в течение 3 суток. Далее ампула в течение суток выдерживалась при 700 °С, после производился плавный нагрев до 1200 °С, затем после двухчасовой выдержки образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Аттестация образцов проводилась рентгеновскими методами. Измерения намагниченности проводились в магнитном поле до 7 Тл в интервале температур от 2 до 350 К с помощью СКВИД-магнетометра MPMS

(Quantum Design), а также с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в интервале от 300 К до 550 К.

Измерения магнитных свойств монокристалла стехиометрического состава Fe_7Se_8 выявили скачкообразное изменение намагниченности вблизи $T_{\text{СПП}} \approx 110$ К, обусловленное спиновой переориентацией, которая происходит путем фазового перехода первого рода, что согласуется с литературными данными [1, 2]. Установлено, что отклонение от стехиометрии 7:8 приводит к разупорядочению вакансий с сохранением гексагональной симметрии. Оказалось, что температуры магнитного упорядочения монокристаллов нестехиометрических составов $\text{Fe}_{7.05}\text{Se}_8$, Fe_7Se_8 , $\text{Fe}_{6.9}\text{Se}_8$ и $\text{Fe}_{6.85}\text{Se}_8$ отличаются незначительно и варьируются в интервале 450–465 К. Однако, в отличие от температуры Кюри, низкотемпературный СПП переход оказался сильно чувствителен к отклонению состава соединения от стехиометрии. Установлено, что при увеличении концентрации железа до состава $\text{Fe}_{7.05}\text{Se}_8$ критическая температура $T_{\text{СПП}}$ увеличивается до 175 К, а уменьшение концентрации железа до $\text{Fe}_{6.9}\text{Se}_8$ сопровождается снижением $T_{\text{СПП}}$ до 88 К. Учитывая полученные данные о сильном влиянии изменений концентрации и упорядочения катионных вакансий на температуру и характер СПП фазового перехода, можно предположить, что спиновая переориентация в Fe_7Se_8 связана с перераспределением вакансий и изменением магнитного состояния ионов Fe в окрестности перехода.

Список литературы

1. Metal-Insulator transition induced by spin reorientation in Fe_7Se_8 grain boundaries / Guowei Li et al. // Inorg. Chem. – 2016, V. 55, № 24, P. 12912–12922. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02257.

2. Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals / I. Radelytskyi et al. // J. Applied Physics. 2018. – V. 124(14). – P. 143902. DOI: 10.1063/1.5042344.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0054).