

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ КОБАЛЬТА
В СЛОИСТОМ ХАЛЬКОГЕНИДЕ $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$

© 2024 г. Ю. В. Пискунов^{a,*}, В. В. Оглобличев^a, А. Ф. Садыков^a, Д. Ф. Акрамов^{a,b},
А. Г. Смольников^a, А. П. Герашенко^a, Н. В. Селезнева^b, Н. В. Баранов^{a,b}

^a Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^b Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: piskunov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 22.10.2023 г.

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств слоистого халькогенида $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$, обладающего ферромагнитным порядком ниже 196 К, с помощью рентгеновской дифрактометрии, измерений магнитной восприимчивости и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{59}Co . Найдено, что эффективный магнитный момент ионов железа составляет $\mu_{\text{эфф}} \approx 5.90(5) \mu_B$. Определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер кобальта. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ сделана оценка сверхтонкого поля, наводимого на ядра Co от соседних ионов железа. Установлено, что ионы кобальта в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ так же, как и в соединении Co_7Se_8 , не обладают собственным магнитным моментом, но имеют наведенный от соседних ионов железа момент $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} \approx 0.36(4) \mu_B$, который при переходе в магнитоупорядоченное состояние уменьшается до значения $0.07(1) \mu_B$ из-за взаимной компенсации вкладов от соседних ионов железа.

Ключевые слова: халькогенид, ядерный магнитный резонанс, кобальт, сверхтонкие поля

DOI: 10.31857/S0015323024010035, **EDN:** ZRTIDQ

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенид $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ относится к классу катион-дефицитных слоистых соединений M_7X_8 , где М — атомы переходных металлов, X — двухвалентные анионы VI группы таблицы Менделеева S, Se, Te. Для этих соединений характерно наличие вакансий в металлических слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и М атомов в слоях. Вакансии в соединениях M_7X_8 со структурой типа NiAs распределяются в каждом втором базисном слое атомов переходных металлов, что является основным принципом формирования этих сверхструктур (рис. 1). Хорошо известным представителем этого класса соединений является железосодержащий минерал — пирротин Fe_7S_8 [1, 2].

Халькогениды, содержащие кобальт, рассматриваются в последние годы в качестве перспективных катализаторов, в частности, для электролиза воды [3]. Изучение причин зарядовой и спиновой нестабильности ионов кобальта в этих соединениях представляется чрезвычайно

важным для более глубокого понимания механизмов каталитической активности таких соединений.

Исходное соединение Fe_7Se_8 в системе $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C = 450\text{--}483$ К [4, 5]. Замещение железа кобальтом приводит к монотонному уменьшению температуры Кюри и снижению низкотемпературной намагниченности [6, 7]. Из полученных данных следует, что концентрация кобальта $x_c \approx 4.5$ является критической, а образцы с большей концентрацией кобальта являются парамагнетиками. Также установлено, что с ростом содержания кобальта параметр решетки c значительно (до 10%) уменьшается, однако параметр решетки a изменяется слабо, что указывает на сильную анизотропию сжимаемости [6].

Причина такой концентрационной зависимости T_C и намагниченности в $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ до конца не выяснена. Непонятно, связана ли она с коллективизацией $3d$ -электронов ионов железа вследствие увеличения перекрытия их орбиталей при уменьшении параметра решетки c [6, 8–10]. Или же основной причиной уменьшения

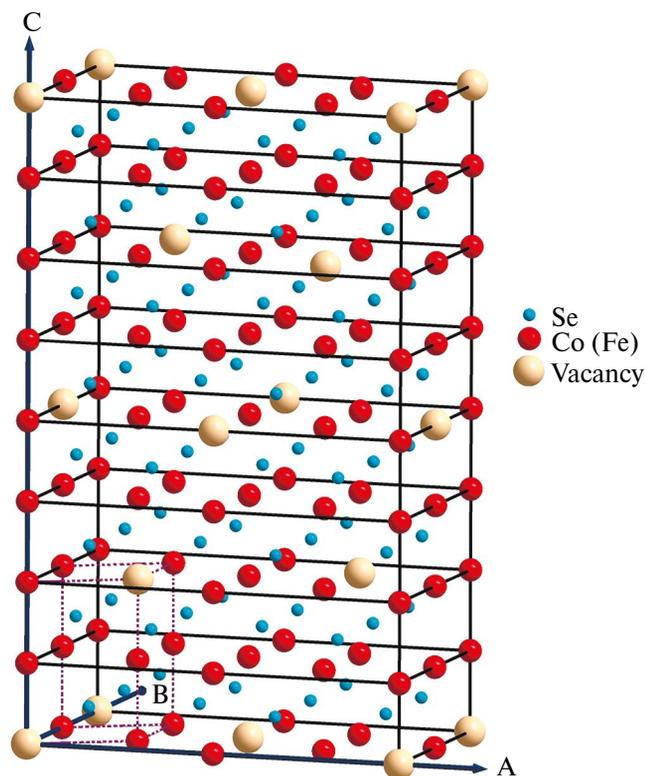


Рис. 1. Элементарная ячейка 3С-сверхструктуры соединения $Fe_4Co_3Se_8$. Пунктирными линиями показана базисная элементарная ячейка.

T_C и намагниченности с увеличением содержания кобальта в $Fe_{7-x}Co_xSe_8$ является переход ионов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние, обусловленный увеличением энергии кристаллического поля при анизотропном изменении параметров решетки a и c [11]. Нельзя также исключить и того, что ионы кобальта, обладая очень маленьким моментом, выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа [7].

Таким образом, особую важность для понимания эволюции магнитных свойств соединений $Fe_{7-x}Co_xSe_8$ приобретает вопрос о магнитном состоянии кобальта в этой системе. В ряде исследований [6, 12, 13], в том числе и в недавнем нашем [14], было показано, что при полном замещении железа кобальтом халькогенид Co_7Se_8 характеризуется слабой зависимостью от температуры магнитной восприимчивости и сдвига Найта. Это позволило сделать вывод о том, что в Co_7Se_8 кобальт является полностью немагнитным, в нем отсутствует собственный магнитный момент, а само соединение является парамагнетиком Паули. В настоящем исследовании мы попытались ответить на вопрос, сохраняют ли ионы кобальта свое немагнитное состояние в ферримагнетике $Fe_4Co_3Se_8$.

В данной работе нами было выполнено исследование структурных и магнитных свойств сое-

динения $Fe_4Co_3Se_8$ посредством рентгенографии, измерения объемной магнитной восприимчивости, намагниченности и использования ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{59}Co .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллический образец $Fe_4Co_3Se_8$ был получен методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Исходные материалы: карбонильное железо (чистота 99.98%), селен марки “особо чистый” (чистота 99.999%), электролитический кобальт (чистота 99.9%). Ампулу с навеской медленно нагревали в печи со скоростью около $15^\circ C/час$ до температуры $950^\circ C$ с промежуточными выдержками при $200^\circ C$, $400^\circ C$ и $600^\circ C$ (в течение суток при каждой температуре). Время выдержки при $950^\circ C$ составляло 1 неделю. Далее следовало три гомогенизационных отжига (каждый в течение недели) в вакуумированной кварцевой ампуле при $900^\circ C$. Перед каждым отжигом образец перетирали и спрессовывали в таблетку. Такой способ позволил получить однородный однофазный материал.

Рентгенографическая аттестация полученного образца проведена на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $CuK\alpha$ -излучении. Уточнение структуры и определение структурных параметров выполнено в программном пакете FullProf. Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы соединения $Fe_4Co_3Se_8$ представлены на рис. 2. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение $Fe_4Co_3Se_8$ имеет слоистую кристаллическую структуру типа NiAs, описывается пространственной группой $P3_121$ с параметрами элементарной

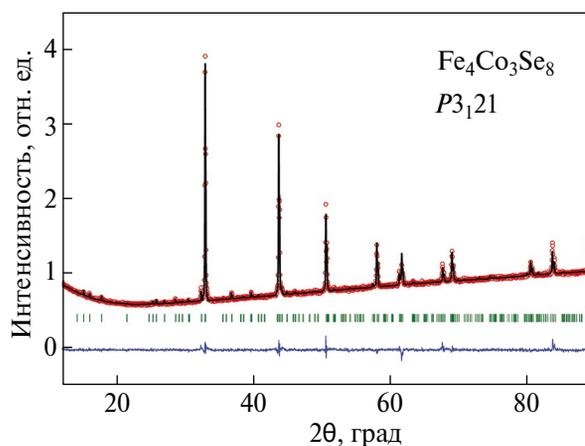


Рис. 2. Дифрактограмма соединения $Fe_4Co_3Se_8$. Символы – экспериментальные значения сплошная линия – расчет, внизу – разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой $P3_121$.

ячейки $a_0 = 3.603(7) \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.281(2) \text{ \AA}$. Выяснено, что упорядочение атомов Fe(Co) и вакансий образует сверхструктуру $2a_0 \times 3c_0$.

Параметр a для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ близок к параметру a исходного соединения Fe_7Se_8 . В то же время параметр c , характеризующий среднее межслоевое расстояние, для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ существенно (на 7.01%) ниже, чем для Fe_7Se_8 . Такое различие свидетельствует о сильном сжатии кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, что согласуется с ранее опубликованными данными [6, 13].

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ измерена на установке MPMS SQUID XL7 (Quantum Design, США) в интервале температур от 2 К до 350 К в магнитном поле 1 кЭ. ЯМР измерения выполнены на импульсном спектрометре ЯМР в диапазоне температур $20 \text{ К} \leq T \leq 400 \text{ К}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировали последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой $H_1 \approx 50\text{--}200 \text{ Э}$. Для измерения спектров, ширина которых превышала полосу частот, возбуждаемую радиочастотным импульсом, применяли методику суммирования массива фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 150 \text{ кГц}$. Времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряли методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении T_1 использована импульсная последовательность $2(\tau_p)_x - t_{\text{inv}} - (\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлена на рис. 3. Резкий рост вблизи $T = 200 \text{ К}$ свидетельствует о переходе соединения в магнитоупорядоченное состояние ниже этой температуры. Температурная зависимость производной $d\chi/dT$ (нижняя вставка) позволяет более точно определить температуру Кюри $T_C = 196 \text{ К}$. Это значение оказалось чуть ниже значения $T_C = 205 \text{ К}$, полученного для соединения $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{Se}_8$, в котором атомы титана не обладают магнитным моментом [13]. Анализ данных магнитных измерений $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ позволяет предположить, что ионы Co в этом соединении также не обладают собственным магнитным моментом, как и в соединении Co_7Se_8 , которое проявляет парамагнетизм Пау-

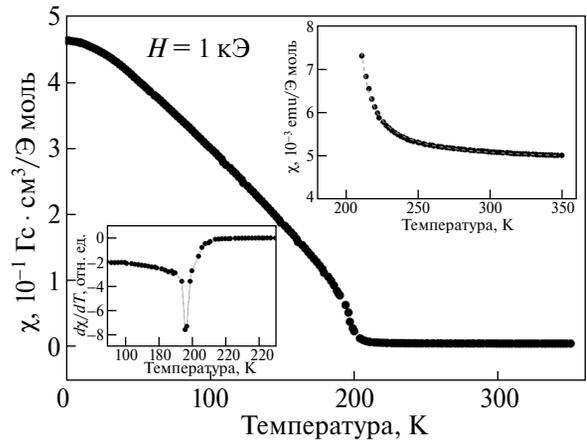


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Нижняя вставка – зависимость производной $d\chi/dT$ от температуры. Верхняя вставка – зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Штриховая линия – результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$.

ли [12–14]. Следует также отметить, что на температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ не наблюдается никаких аномалий в магнитоупорядоченной области (при $T < 196 \text{ К}$), которые указывали бы на спин-переориентационный переход. Такой переход, связанный с резким изменением ориентации магнитных моментов от плоскости слоев в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, наблюдается в окрестности $T \sim 100\text{--}133 \text{ К}$ в незамещенном соединении Fe_7Se_8 со структурой типа 3C [15, 16]. Как показано в работе [17], увеличение содержания кобальта в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ приводит к расширению области температур с ориентацией магнитных моментов вдоль гексагональной оси c . Поэтому можно предположить, что в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ магнитные моменты Fe ориентированы перпендикулярно плоскости слоев во всей области температур ниже 196 К.

На верхней вставке рис. 3 показана зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии халькогенида. Она описывается законом Кюри–Вейса. Аппроксимация температурной зависимости восприимчивости выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$ (штриховая линия на верхней вставке рис. 3) дает значения для константы Кюри $C = 2.24(4) \cdot 10^{-2} \text{ эме К/Э моль}$, температуры Кюри $T_C = 202(1) \text{ К}$, восприимчивости $\chi_0 = 4.85(1) \cdot 10^{-3} \text{ эме/Э моль}$. Независимая от температуры восприимчивость χ_0 включает в себя два основных вклада: орбитальную восприимчивость $\chi_{\text{орб}}$ и парамагнитную спиновую восприимчивость Паули χ_s^p . Эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанный из кон-

станты Кюри, равен $4.5 \mu_B$. Если предполагать, что наблюдаемый магнетизм в $Fe_4Co_3Se_8$ обусловлен только ионами железа, то в этом случае эффективный магнитный момент этих ионов должен быть равным $\mu_{эфф} = 5.90(5) \mu_B$. Последнее значение близко к значению $\mu_{эфф} = 5.80 \mu_B$, полученному в работе [6] для исходного состава Fe_7Se_8 . Столь большой эффективный момент соответствует высокоспиновому состоянию ионов железа с полным спином $S \approx 2.5$.

На рис. 4 представлен спектр ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллическом образце $Fe_4Co_3Se_8$, полученный при $T = 350$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Ядро изотопа ^{59}Co обладает спином $^{59}I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{59}Q = 0.42 \cdot 10^{-24}$ см². В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из $2I = 7$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), 6 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [18], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана (квадрупольного и зеemanовского) ядерной системы. Программа позволяет определять компоненты магнитного сдвига K_α ($\alpha = x, y, z$ – главные оси тензора градиента электрического поля (ГЭП)), а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии ГЭП η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами ГЭП V_{ii} следующим образом [19]:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\pi I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (1)$$

Моделирование спектров ^{59}Co в парамагнитном состоянии $Fe_4Co_3Se_8$ показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны одной неоднородно уширенной резонансной линией, как это показано на рис. 4б. К сильному уширению спектра ^{59}Co приводит наличие в $Fe_4Co_3Se_8$ кристаллографически и магнитно неэквивалентных позиций кобальта. Как упоминали ранее, в системе $(Fe, Co)_7Se_8$ имеются вакансии атомов металла в решетке. Причем эти вакансии не распределены статистически равномерно по веществу, а являются упорядоченными, что и приводит к возникновению 3С- или 4С-сверхструктуры в этом классе соединений. Кроме того, в каждом из катионных слоев халькогенида $Fe_4Co_3Se_8$ имеет место беспорядок Fe–Co. Все это приводит к различию параметров K_α , ν_Q и η для отдельных групп ионов Co и проявляется в значительном неоднородном уширении суммарного спектра ЯМР ^{59}Co .

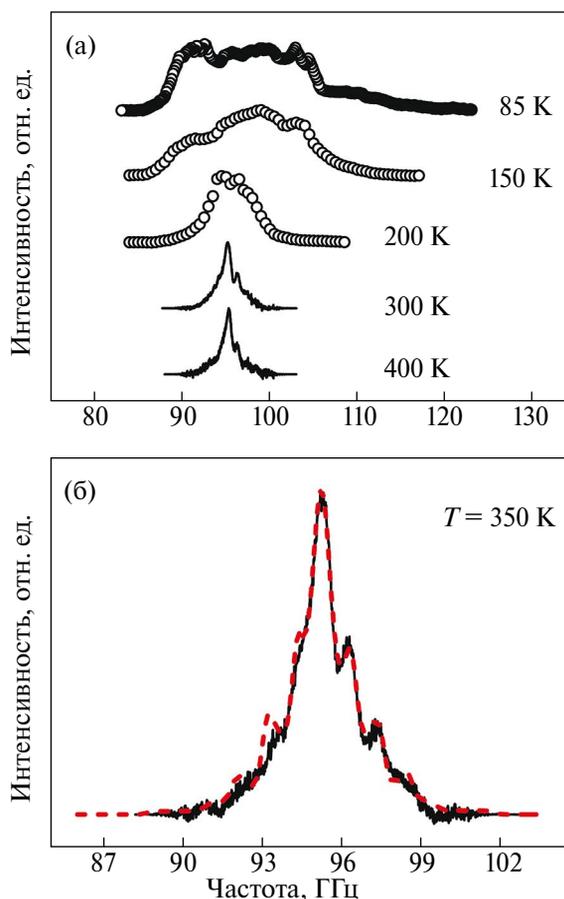


Рис. 4. Спектры ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллическом образце $Fe_4Co_3Se_8$ в магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при различных температурах в области магнитоупорядоченного и парамагнитного состояний (а). Спектр ЯМР ^{59}Co при $T = 350$ К, штриховая линия – результат моделирования (б).

Отметим некоторое различие интенсивности экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров ^{59}Co . Дело в том, что теоретический расчет формы и интенсивности линий ЯМР не учитывает некоторых экспериментальных деталей измерений спектров (например, зависимость добротности колебательного контура от резонансной частоты). Вследствие этого при измерениях спектров в широком диапазоне частот могут возникать достаточно значительные расхождения в интенсивностях экспериментальных и теоретических линий ЯМР. Однако выводы, сделанные в данной работе, основываются на данных о положении пиков в спектрах ЯМР, а не на их интенсивностях.

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_α к изотропной $K_{iso} = 1/3 \cdot (K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{ax} = 1/3 \cdot (K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{aniso} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирова-

ние спектров в программе “Simul” показало, что значения K_{ax} , K_{aniso} и η в области температур выше $T_C = 196$ К близки к нулю, $\nu_Q = 2.2(1)$ МГц не изменяется с температурой. Что касается K_{iso} , его температурная эволюция представлена на рис. 5. При $T > T_C$ она имеет вид прямой $y = a - b/(T - c)$, где a, b, c – константы, т. е. содержит Кюри–Вейсовский вклад.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР $K_{iso}(T)$ в магнитных переходных металлах можно записать в виде четырех наибольших вкладов [20]:

$$K_{iso}(T) = K_s^s + K_s^d + K_{orb,iso} + K_{s,iso}^{CW}(T). \quad (2)$$

Первый член K_s^s обусловлен контактным сверхтонким полем (СТП) H_c , создаваемым на ядре валентными s -электронами, и пропорционален спиновой восприимчивости Паули $\chi_s^{P,s}$, $K_s^s = \frac{H_c}{\mu_B} \chi_s^{P,s}$, которая, в свою очередь, определяется плотностью состояний s -электронов на уровне Ферми $\chi_s^{P,s} = 2\mu_B^2 N_s(E_F)$. Второе слагаемое – это вклад d -электронов проводимости в сдвиг. Он появляется вследствие поляризации d -электронами внутренних s -оболочек и также пропорционален спиновой восприимчивости свободных d -электронов $\chi_s^{P,d}$:

$$K_s^d = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{P,d} = 2\mu_B H_{cp} N_d(E_F),$$

где H_{cp} – поле поляризации остова. Магнитные поля H_c и H_{cp} имеют разные знаки: $H_c > 0$, $H_{cp} < 0$, при этом, как правило, $|H_c| \gg |H_{cp}|$ [21]. Однако, поскольку d -зона более узкая и обычно $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$, вклады $|K_s^s|$ и $|K_s^d|$ сравнимы по величине, а их сумма $K_s^s + K_s^d$ может принимать как

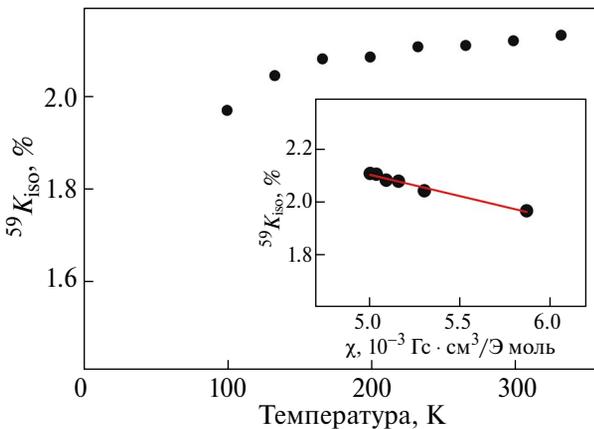


Рис. 5. Температурная зависимость магнитного сдвига ядер ^{59}Co K_{iso} в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$; на вставке показана зависимость $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированная прямой линией.

положительное, так и отрицательное значение. Третий вклад, орбитальный, в сдвиг $K_{orb,iso}$ обусловлен ван-флековским парамагнетизмом валентных d -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным.

Наконец, четвертое слагаемое в (2) $K_{s,iso}^{CW}(T)$ обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов. ЛММ на ионах кобальта и железа могут давать два вида вкладов в сдвиг резонансной линии ядер ^{59}Co . Первый – это вклад от собственных ЛММ ионов Co , равный $K_{s,iso}^{\text{Co}}(T) = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T)$, где H_{cp} – уже упоминавшееся выше поле поляризации остова, $\chi_s^{\text{Co}}(T)$ – кюри–вейсовская восприимчивость ЛММ на ионах Co . Второй вклад обусловлен магнитным полем, наводимым на ядра кобальта от ЛММ соседних ионов Fe и Co . Данный вклад можно записать в виде:

$$K_{s,iso}^{\text{Fe}(\text{Co})}(T) = \frac{H_{tr}^{\text{Fe}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Fe}}(T) + \frac{H_{tr}^{\text{Co}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T),$$

где H_{tr}^{Fe} и H_{tr}^{Co} – наведенные СТП от соседних ионов железа и кобальта соответственно. Они определяются главным образом степенью перекрытия d -орбиталей соседних ионов переходных металлов. Поскольку в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ расстояния Co-Co и Co-Fe примерно равны [7], то можно полагать, что $H_{tr}^{\text{Fe}} H_{tr}^{\text{Co}} \equiv H_{tr}^{\text{Fe}(\text{Co})}$.

Строго говоря, второе слагаемое в (2) может также иметь температурную зависимость. Это является следствием заметной изменчивости функции $N_d(E_F)$ в узком диапазоне энергий [20]. Однако эта зависимость столь слаба, что на фоне сильной кюри–вейсовской зависимости четвертого слагаемого ей можно пренебречь. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{iso}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{cp}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T) + \frac{H_{tr}^{\text{Fe}(\text{Co})}}{\mu_B} [\chi_s^{\text{Fe}}(T) + \chi_s^{\text{Co}}(T)] + K_0. \quad (3)$$

В свою очередь, магнитная восприимчивость $\chi(T)$ также состоит из трех основных слагаемых: зависящих от температуры по закону Кюри–Вейса спиновых восприимчивостей $\chi_s^{\text{Fe}}(T)$, $\chi_s^{\text{Co}}(T)$ и независимой от температуры $\chi_0 = \chi_s^{P,s} + \chi_s^{P,d} + \chi_{orb}$:

$$\chi(T) = \chi_s^{\text{Fe}}(T) + \chi_s^{\text{Co}}(T) + \chi_0. \quad (4)$$

Используя выражения (3) и (4), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{\text{iso}}(\chi) = \frac{H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})}}{\mu_B} \chi + \frac{H_{\text{cp}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Co}}(T) - \frac{H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})}}{\mu_B} \chi_0 + K_0. \quad (5)$$

Такая параметрическая зависимость $^{59}\text{K}_{\text{iso}}(\chi)$ для $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлена на вставке рис. 5. Как видим, данная зависимость хорошо описывается прямой линией. Это возможно только в случае, когда имеющее кюри–вейсовскую температурную зависимость второе слагаемое в (5) очень мало, и им можно пренебречь. Поле поляризации остова неспаренными $3d$ -электронами весьма велико $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}/\mu_B$ [21], это означает, что $\chi_s^{\text{Co}}(T) \approx 0$, следовательно, ионы кобальта не имеют собственных локальных магнитных моментов. Аппроксимируя данные параметрической зависимости $K_{\text{iso}}(\chi)$ прямой (5), находим значение СТП $H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})} = -9.1(1) \text{ кЭ}/\mu_B$ – суммарное магнитное поле, наводимое на ядро кобальта от одного неспаренного $3d$ -электрона каждого из ближайших ионов железа. А поскольку таких электронов в $3d$ -оболочке железа 5, то полное наведенное поле будет равно $5H_{\text{tr}}^{\text{Fe}(\text{Co})} \approx -45 \text{ кЭ}$. Кроме того, это поле не что иное, как поле поляризации остова, создаваемое наведенным от железа эффективным магнитным моментом в $3d$ -оболочке кобальта $\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}$. Поскольку момент $1 \mu_B$ создает поле поляризации $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}/\mu_B$ [21], то $\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}} \approx \frac{45}{125} \mu_B = 0.36 \mu_B$.

В парамагнитной области магнитные моменты всех ионов Fe, окружающих кобальт, направлены в одну и ту же сторону, вдоль внешнего магнитного поля. В магнитоупорядоченном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ при $T < 196 \text{ К}$ суммарное наведенное поле на ядрах кобальта может по абсолютной величине быть значительно меньше 45 кЭ . Это происходит, если внутри одного слоя Fe(Co) магнитные моменты железа сонаправлены (упорядочены ферромагнитно), то в соседних слоях Fe(Co) они антипараллельны магнитным моментам рассматриваемого слоя. Это должно приводить к взаимной компенсации внутриплоскостного и межплоскостного вкладов в локальное магнитное поле на ядрах Co. Мы можем оценить степень этой компенсации по спектрам ЯМР ^{59}Co , полученным во внешнем магнитном поле в магнито-

упорядоченном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$. Действительно, в поликристалле во внешнем магнитном поле, меньшем поля анизотропии ($H_0 < H_A$), направление локального поля на ядрах кобальта \mathbf{h}_{loc} относительно \mathbf{H}_0 будет равномерно распределено внутри образца по телесному углу $\Omega = 180^\circ$. Это приводит к тому, что резонансные частоты ядер ^{59}Co будут распределены внутри интервала частот от $^{59}\gamma_n(H_0 - |h_{\text{loc}}|)$ до $^{59}\gamma_n(H_0 + |h_{\text{loc}}|)$, т. е. полная ширина спектра ЯМР будет $\Delta^{59\nu} \sim ^{59}\gamma_n \cdot 2|h_{\text{loc}}|$. Воспользовавшись экспериментальными данными о величине $\Delta^{59\nu} \approx 18 \text{ МГц}$ (рис. 4а), мы оценили $|h_{\text{loc}}| \approx 9 \text{ кЭ}$, что соответствует суммарному $|\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}| \approx 0.07 \mu_B$, что в 5 раз меньше $|\mu_{\text{eff}}^{\text{Co}}|$ в парамагнитном состоянии. Это свидетельствует о существенной компенсации наведенного магнитного момента на ионах Co при переходе соединения в магнитоупорядоченное состояние.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации (СРР) ядерной намагниченности $M_z = ^{59}\gamma_n \hbar \langle I_z(t) \rangle$ ионов кобальта в парамагнитном состоянии соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ представлены на рис. 6.

Спин-решеточная релаксация макроскопической ядерной намагниченности $M_z(t)$ к термодинамически равновесному значению M_0 происходит за характерное время T_1 . В случае квадрупольно расщепленного спектра и инвертирования населенностей энергетических уровней, соответствующих квантовым числам $m = +1/2$ и $m = -1/2$ (центральный переход) кривая восстановления ядерной намагниченности для спина $I = 7/2$ определяется следующим выражением [22]:

$$M_z(T) = M_0 - (M_0 - M_z(t=0)) \left[0.714e^{-\frac{28t}{T_1}} + 0.206e^{-\frac{15t}{T_1}} + 0.068e^{-\frac{6t}{T_1}} + 0.012e^{-\frac{t}{T_1}} \right]. \quad (6)$$

На рис. 6а показан пример аппроксимации экспериментальной кривой намагниченности выражением (6).

В приближении свободного электронного газа в металлах величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги [23]:

$$\left(\frac{1}{T_1} \right)_K = \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e} \right)^2 \frac{4\pi k_B}{\hbar} \left((K_s^s)^2 + (K_s^d)^2 \right) T, \quad (7)$$

где γ_e и γ_n – электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в метал-

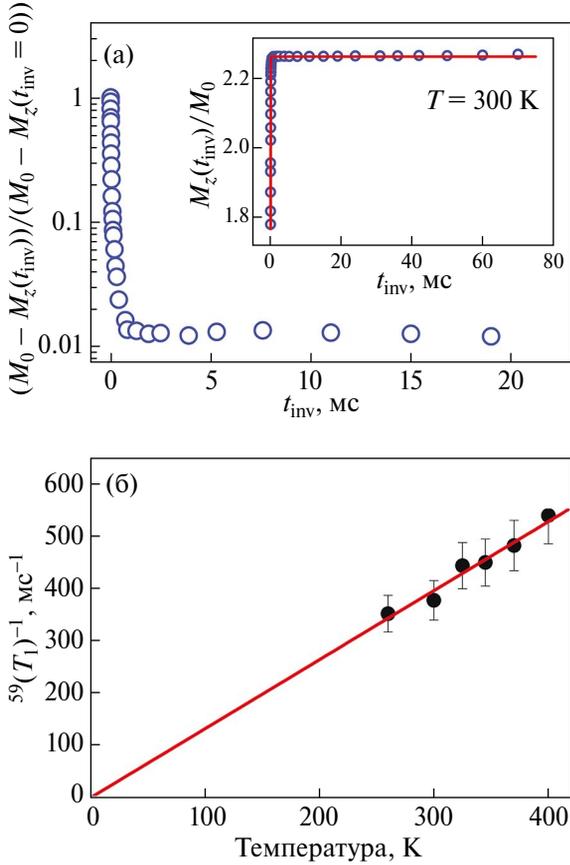


Рис. 6. Зависимость величин $(M_0 - M_z(t_{inv})) / (M_0 - M_z(t_{inv} = 0))$ и $M_z(t_{inv}) / M_0$ (на вставке) от t_{inv} в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ при $T = 300$ К, сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (а). Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Прямая линия – аппроксимация данных прямой линией (б).

ле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости. Кроме того, в $3d$ -металлах может быть значительным так называемый орбитальный вклад в СРР $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{orb}}$, вызываемый флуктуациями орбитальных токов d -электронов. В отличие от орбитального вклада в магнитный сдвиг, слагаемое $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{orb}}$ никак не связано с орбитальной восприимчивостью χ_{orb} и потому не может быть выражено через сдвиг K_{orb} . Этот вклад определяется непосредственно плотностью d -электронных состояний на уровне Ферми и так же как $\left(\frac{1}{T_1}\right)_K$ пропорционален температуре [24]. Таким образом, в $3d$ -металлах температурная зависимость скорости СРР может иметь корринговский тип, т. е. $1/T_1 \propto T$. Флукту-

ации локальных магнитных моментов также могут приводить к ядерной спин-решеточной релаксации. Данный вклад в парамагнитной области является независимым от температуры, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{lim}} = \text{const}$ [25].

Рис. 6б демонстрирует, что в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ скорость СРР $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)$ пропорциональна температуре, т. е. имеет коррингоподобный характер. Кроме того, экстраполяция зависимости $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)(T)$ в область низких температур приводит к нулевому значению скорости СРР. Это свидетельствует о том, что СРР ядерных магнитных моментов кобальта определяется в основном электронами проводимости, а также является дополнительным подтверждением малости эффективного момента на ионах кобальта. Практически полное отсутствие вклада в релаксацию от ЛММ может также свидетельствовать о том, что спиновые флуктуации в соседних слоях $\text{Fe}(\text{Co})$ остаются антиферромагнитно коррелированными в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ посредством рентгенографии, измерения объемной магнитной восприимчивости и методом ядерного магнитного резонанса ядер ^{59}Co .

Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости не демонстрирует никаких аномалий в магнитоупорядоченной области (при $T < 196$ К), которые указывали бы на спин-переориентационный переход. Это позволяет предположить, что в соединении $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ магнитные моменты Fe ориентированы перпендикулярно плоскости слоев во всей области температур ниже 196 К. Из температурной зависимости восприимчивости в парамагнитном состоянии $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ определено среднее по образцу значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} = 4.5 \mu_B$, которое в пересчете только на атомы Fe составляет $\mu_{\text{эфф}} = 5.90(5) \mu_B$. Последнее значение близко к $\mu_{\text{эфф}} = 5.80 \mu_B$, полученному в работе [6] для исходного состава Fe_7Se_8 и соответствует расчетному значению для высокоспинового состояния иона Fe^{3+} .

Анализ спектров ЯМР ^{59}Co позволил определить значения компонент тензоров магнитного

сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер кобальта. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ сделана оценка сверхтонкого поля, наводимого на ядра Co от соседних ионов железа. Установлено, что ионы кобальта в $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ так же, как и в полностью замещенном Co_7Se_8 , не имеют собственных магнитных моментов. Однако, вследствие перекрытия $3d$ -оболочек ионов кобальта и железа, часть магнитных моментов Fe может переноситься на ион Co, приводя к появлению на кобальте наведенного эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} \approx 0.36(4) \mu_{\text{B}}$. При переходе в магнитоупорядоченное состояние магнитный момент значительно уменьшается до $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}} = 0.07(1) \mu_{\text{B}}$ из-за взаимной компенсации вкладов в этот наведенный момент от ионов железа, расположенных внутри плоскости и в двух соседних. О малом значении $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Co}}$ косвенно свидетельствуют также данные по температурной зависимости спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{59}Co , которая демонстрирует коррингоподобное поведение и отсутствие вклада от локализованных магнитных моментов ионов кобальта.

Таким образом, данное исследование показало, что в халькогенидах $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{Se}_8$ ионы кобальта, не имея собственного магнитного момента, выступают в основном качестве разбавителя магнитной подсистемы железа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–12–00220, <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pearce C.I., Patrick R.A.D., Vaughan D.J.* Electrical and Magnetic Properties of Sulfides // *Rev. Mineral. Geochem.* 2006. V. 61(1). P. 127–180.
2. *Wang H., Salvesson I.* A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transition.* 2005. V. 78. P. 547–567.
3. *Wang J., Cui W., Liu Q., Xing Z., Asiri A.M., Sun X.* Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 215–230.
4. *Kawaminami M., Okazaki A.* Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *Journal of the Physical Society of Japan.* 1967. V. 22. P. 925. *Kawaminami M., Okazaki A.* Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 II // *J. Phys. Soc. Japan.* 1970. V. 29. Iss. 3. P. 649–655.
5. *Andresen A.F., Leciejewicz J.* A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys.* 1964. V. 25. P. 574–578.
6. *Sato M., Kamimura T., Iwata T.* Magnetic properties and anisotropy of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. P. 3244–3246.
7. *Ибрахим П.Н.Г.* Влияние катионного и анионного замещения на структуру и физические свойства слоистых халькогенидов переходных металлов типа M_2X_8 / Дис... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2015.
8. *Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T.* Magnetic phase diagram of $(\text{Fe}, \text{Co})_7\text{S}_8$ and $(\text{Mn}, \text{Ti})\text{Sb}$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 90–91. P. 179–180.
9. *Kamimura T.* Correlation between magnetism and lattice spacing c in compounds with NiAs-type structures // *J. Phys.* 1988. V. 49. P. C8–191–C8–192.
10. *Sato M., Kamimura T., Shinohara T., Sato T.* NMR study of ^{59}Co in $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_7\text{S}_8$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104–107. P. 1961–1962.
11. *Rueff J.P., Kao C.C., Struzhkin V.V., Badro J., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K.* Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy // *Phys. Rev. Letters.* 1999. V. 82. P. 3284–3287.
12. *Miller V.L., Lee W.L., Lawes G., Ong N.-P., Cava R.J.* Synthesis and properties of the $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ and $\text{Ni}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ solid solutions // *J. Solid State Chemistry.* 2005. V. 178. P. 1508–1512.
13. *Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D., Sherstobitova E.A.* Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S}, \text{Se}; M = \text{Ti}, \text{Co}$) // *J. Phys. Condensed Matter.* 2015. V. 27. P. 286003(12).
14. *Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V.* Magnetic State of Layered Cobalt Chalcogenides Co_7Se_8 and Co_7Te_8 // *JETP Letters* 2023. V. 117. P. 54–60.
15. *Kamimura T.* On the Spin Axis Transition in $\text{Fe}_7\text{Se}_8(3c)$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1977. V. 43. P. 1594–1599.
16. *Li G., Zhang B., Baluyan T., Rao J., Wu J., Novakova A.A., Rudolf P., Blake G.R., Groot R.A.D., Palstra T.T.M.* Metal-Insulator Transition Induced by Spin Reorientation in Fe_7Se_8 Grain Boundaries // *Inorganic Chemistry.* 2016. V. 55. P. 12912–12922.
17. *Kamimura T., Iwata T.* On the Nature of the Easy-Axis Transition in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{Se}_8$ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1982. V. 51. P. 691–692.
18. *Герашенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.

19. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скродского. М.: Изд. И. Л., 1963. 551 с.
20. *Винтер Ж.* Магнитный резонанс в металлах: Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
21. *Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J.* Metallic shifts in NMR-review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials. 1. Review chapters NMR tables, evaluated knight-shifts in metals together with other solid-state and nuclear properties // *Progress Mater. Sci.* 1977. V. 20. P. 1–378.
22. *Narath A.* Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Hexagonal Transition Metals: Titanium // *Phys. Rev.* 1967. V. 162. P. 320–332.
23. *Korringa J.* Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // *Physica.* 1950. V. 16. P. 601–610.
24. *Obata Y.* Nuclear Magnetic Relaxation in Transition Metals // *J. the Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18. P. 1020–1024.
25. *Moriya T.* Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics // *Progress Theoret. Phys.* 1956. V. 16. P. 23–44.