

# Мессбауэровские и магнитные исследования тройного соединения $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$

© И.В. Боднар<sup>¶</sup>, С.А. Павлюковец, С.В. Труханов\*, Ю.А. Федотова<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Белоруссия

\* Научно-практический центр Национальной академии наук Белоруссии по материаловедению,  
220072 Минск, Белоруссия

<sup>†</sup> Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

(Получена 27 октября 2011 г. Принята к печати 7 ноября 2011 г.)

Направленной кристаллизацией расплава выращены монокристаллы тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , определен их состав и структура. Методом ядерной  $\gamma$ -резонансной спектроскопии в просвечивающей геометрии изучены локальные состояния ионов железа в указанном соединении. Измерены температурные и полевые зависимости удельного магнитного момента тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  в интервале температур 4–310 К и магнитных полей 0–140 кЭ. Обсуждаются причины и механизмы формирования магнитного состояния в монокристаллах полученного соединения.

## 1. Введение

В последние годы объектом интенсивных исследований становятся полупроводники типа  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_4^{\text{VI}}$  (где А — Fe, Mn, Ni, Co; В — Ga, In; X — S, Se, Te), содержащие элементы с незаполненными  $d$ -оболочками вследствие необычного сочетания в них полупроводниковых и магнитных свойств [1–3]. Явления электронно- или оптически управляемого магнетизма, присущие таким магнитным полупроводникам, дают основание полагать о перспективности данных материалов для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других устройств, управляемых магнитным полем [4,5].

В литературе имеются некоторые сведения по получению и исследованию физических свойств полупроводников  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  [1–3]. Однако, несмотря на то что первые работы по исследованию данного материала появились еще несколько десятилетий назад [6], этот материал все еще мало изучен.

Цель настоящей работы — исследование локальных состояний ионов железа при 300 К и магнитных свойств монокристаллов тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  в интервале температур 4–310 К.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  выращивали направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи. Взятые в стехиометрических соотношениях элементарные компоненты ( $\text{Fe}:\text{In}:\text{Se} = 1:2:4$ ) в количестве  $\sim 25$  г загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к механическому вибратору. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое в значительной мере

ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампул.

Температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до 1000–1020 К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до  $\sim 1230$  К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали в вакууме при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  имели диаметр 14 мм и длину 40 мм.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла  $\pm 5\%$ .

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматический управляемый с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Мессбауэровские исследования проводили с помощью спектрометра MS2000 с источником  $^{57}\text{Ge}/\text{Rh}$  (25 mCi) при комнатной температуре на порошках толщиной 5–10 мг/см<sup>2</sup>, не обогащенных изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Программную обработку спектров выполняли с использованием программы MOSMOD, учитывающей распределение квадрупольных расщеплений ( $\Delta E$ ). Все изомерные сдвиги ( $\delta$ ) приведены относительно эталонного образца

<sup>¶</sup> E-mail: chemzav@bsuir.by

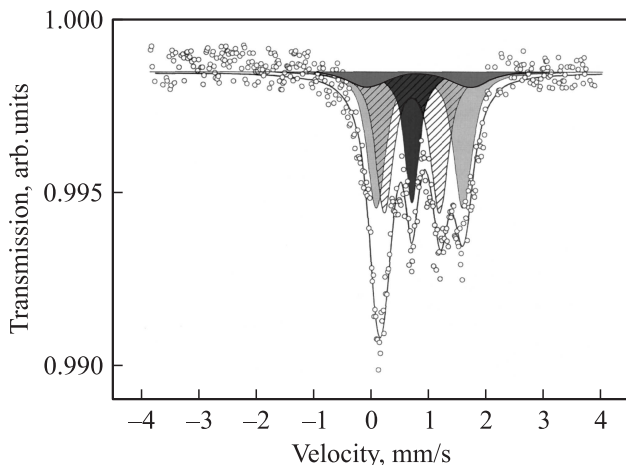
$\alpha$ -Fe. Ширина спектральных линий на полувысоте была фиксирована и составляла 0.15 мм/с.

Исследования удельного магнитного момента были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополево́й измерительной системы (Cryogenic Ltd.) в интервале температур 4–310 К и полей 0–140 кЭ. Указанные измерения проводились на монокристаллических образцах, вырезанных из полученных слитков средними размерами  $3 \times 3 \times 5$  мм. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC). Измерения удельного магнитного момента в режиме полевого охлаждения (FC) были выполнены в прямом и обратном направлении изменения температуры. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров ( $T_f$ ) определялась как температура, соответствующая максимуму ZFC-кривой. Температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) определялась по температурной зависимости FC-кривой как точка, эквивалентная точке минимума производной FC-кривой по температуре ( $\min\{dM_{FC}/dT\}$ ). Спонтанный атомный магнитный момент ( $\sigma_s$ ) определялся по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю.

### 3. Экспериментальные результаты

Данные микронзондового рентгеноспектрального анализа показали, что состав выращенных монокристаллов  $FeIn_2Se_4$  соответствует формульному.

Дифрактограммы, записанные из разных участков монокристалла, соответствовали гексагональной структуре. Результаты рентгеновских исследований приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, по рефлексам для которых  $2\theta > 60^\circ$  равны:  $a = 4.007 \pm 0.005$  Å и  $c = 39.01 \pm 0.01$  Å. Наши данные согласуются с результатами [7], но отличаются от данных, полученных в работе [6], что, по-видимому, связано с различными методами получения кристаллов указанного соединения.



**Рис. 1.** Мессбауэровский спектр тройного соединения  $FeIn_2Se_4$  при  $T = 300$  К.

**Таблица 1.** Рентгенометрические данные монокристаллов  $FeIn_2Se_4$

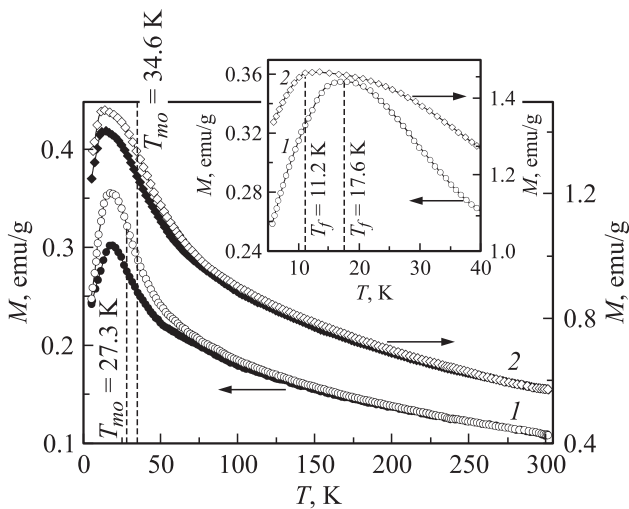
$2\Theta_{exp.}$ , degr.	$2\Theta_{calc.}$ , degr.	$d_{exp.}$ , Å	$d_{calc.}$ , Å	$I/I_0$ , %	$hkl$
13.64	13.61	6.49	6.50	4	006
20.50	20.48	4.295	4.332	100	009
25.67	25.70	3.4673	3.4634	3	101
27.43	27.41	3.2487	3.2510	15	0.0.12
28.08	28.10	3.1750	3.1728	6	105
31.65	31.62	2.8245	2.8271	2	018
34.50	34.48	2.5974	2.5989	12	0.0.15
36.21	36.19	2.4786	2.4799	3	1.0.11
39.65	39.67	2.2711	2.2701	2	1.0.13
41.51	41.53	2.1735	2.1726	6	1.0.14
45.09	45.22	2.0090	2.0035	3	110
45.39	45.42	1.9964	1.9952	4	1.0.16
47.46	47.46	1.9140	1.9140	2	1.0.17
49.00	48.99	1.8574	1.8578	5	0.0.21
50.09	50.12	1.8194	1.8186	2	119
51.69	51.69	1.7669	1.7669	4	1.0.19
56.59	56.58	1.6250	1.6252	2	0.0.24
65.53	65.64	1.4217	1.4211	2	1.0.25
72.66	72.65	1.3001	1.3002	9	0.0.30
81.27	81.25	1.1828	1.1830	2	1.0.31
89.85	89.85	1.0907	1.0907	2	1.1.30
93.10	93.08	1.0610	1.0612	1	1.0.35

**Таблица 2.** Параметры сверхтонких взаимодействий ионов железа в образце  $FeIn_2Se_4$  ( $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\Delta E$  — квадрупольное расщепление)

Подспектр	Локальное состояние	$\delta$ , мм/с	$\Delta E$ , мм/с	Вклад, %
$D_1$	$Fe_{тетра}^{2+}$	0.81	1.50	39
$D_2$	$Fe_{окта}^{2+}$	0.68	0.97	38
$D_3$	$Fe_{тетра}^{2+}$	0.79	1.79	8
$S$	$Fe_{окта}^{3+}$ (?)	0.68	0.00	15

На рис. 1 приведен мессбауэровский спектр соединения  $FeIn_2Se_4$ , измеренный при комнатной температуре. Наилучшая интерпретация спектра была получена в предположении трех квадрупольных дублетов и одного синглета, параметры которых суммированы в табл. 2.

В соответствии с результатами работы [8] дублеты  $D_1$  и  $D_2$  могут быть интерпретированы как ионы  $Fe^{2+}$  в тетра- и октаэдрических позициях в структуре  $FeIn_2Se_4$ . В пользу данной интерпретации свидетельствует и примерно равенство вкладов подспектров, характеризующих обе кристаллографические позиции ионов  $Fe^{2+}$ . Значения параметров  $\delta$ , характеризующие дублеты  $D_1$  и  $D_3$ , практически совпадают. Это позволяет предположить, что указанные подспектры, соответствующие ионам  $Fe^{2+}$  в тетраэдрических позициях структуры с различной степенью локальной симметрии (упорядочения), отражаются в возрастающем значении  $\Delta E$  в случае дублета  $D_3$ . При аппроксимации спектра обнаружен также



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного магнитного момента  $M$  в поле 10 (1) и 50 кЭ (2). На вставке — поведение удельного магнитного момента в области низкотемпературного фазового перехода.

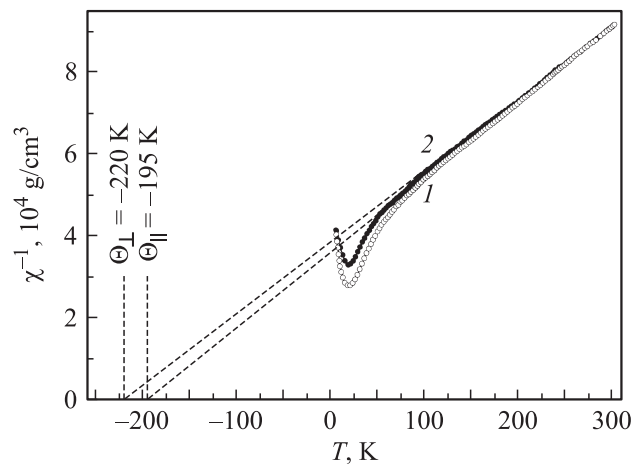
достаточно заметный вклад синглета, соответствующего ионам  $Fe^{3+}$ . Похожий синглет наблюдался в соединениях  $FeCr_2S_4$  и  $FeCr_2Se_4$ , где он интерпретировался как проявление локального надстехиометрического содержания железа в результате дефицита серы либо селена [9]. Сходство значений  $\delta$  для дублета  $D_2$  и синглета  $S$  возможно носит случайный характер, однако объяснение данного результата требует дополнительного исследования.

На рис. 2 представлены результаты измерения удельного магнитного момента монокристаллов  $FeIn_2Se_4$  в направлении поля  $B \parallel c$  (светлые символы) и  $B \perp c$  (темные символы). Как видно, удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 10 кЭ температура магнитного упорядочения ( $T_{mo}$ ) составляет  $\sim 27.3$  К. При увеличении поля до 50 кЭ температура магнитного упорядочения смещается в сторону высоких температур и достигает  $\sim 34.6$  К. В низкотемпературной области  $\sim 18$  К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Данное поведение носит антиферромагнитный характер [10]. Температура этого перехода в направлениях поля  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  совпадает и составляет  $\sim 17.6$  К во внешнем магнитном поле 10 кЭ и уменьшается до  $\sim 11.2$  К во внешнем магнитном поле 50 кЭ.

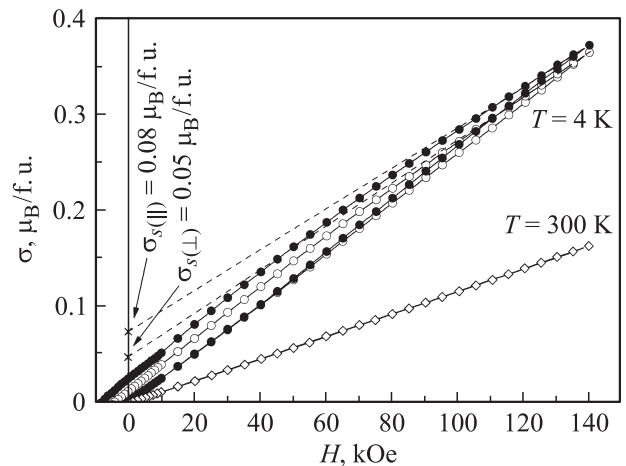
Температурное поведение обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  в полях  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  показано на рис. 3. Поведение кривых  $\chi^{-1}(T)$  в высокотемпературной области можно описать законом Кюри–Вейсса. Экстраполяция линейных участков к нулю дает довольно большую отрицательную асимптотическую температуру Нееля для двух направлений поля:  $\Theta_{\parallel} = -195$  К и  $\Theta_{\perp} = -220$  К, которая указывает на преобладание отрицательных обменных взаимодействий. Таким образом,

упорядочение носит антиферромагнитный характер и, кроме кристаллографической магнитной анизотропии, присутствует анизотропия обменного взаимодействия: в направлении поля  $B \perp c$  обменное взаимодействие сильнее. Такое довольно сильное обменное взаимодействие можно объяснить тем, что сумма отрицательных обменных взаимодействий от соседей, следующих за ближайшими, больше, чем положительное 90-градусное взаимодействие ближайших соседей. В работах [2] и [11] для монокристаллов  $FeIn_2Se_4$  приводится только одна асимптотическая температура Нееля для всех направлений поля,  $\Theta = -183$  и  $-205$  К соответственно. По-видимому, это связано с получением поликристаллических образцов [11] или монокристаллов [2], выращенных методом химических газотранспортных реакций.

Для дальнейшего выяснения характера низкотемпературного магнитного состояния проведены исследования полевой зависимости атомного магнитного момента (рис. 4). По полученным данным видно, что при



**Рис. 3.** Зависимости обратных магнитных восприимчивостей монокристалла  $FeIn_2Se_4$  в направлениях поля  $B \parallel c$  (1) и  $B \perp c$  (2) от температуры.



**Рис. 4.** Полевые зависимости атомного магнитного момента при температурах 4 (кружки) и 300 К (ромбики).

комнатной температуре в направлении поля  $B \parallel c$  и  $B \perp c$  полевые зависимости идентичны и линейны, что характерно для парамагнитного состояния. С охлаждением монокристалла до 4 К атомный магнитный момент  $\sigma$  во внешнем магнитном поле 140 кЭ возрастает от 0.17 до 0.38  $\mu_B/\text{f.u.}$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора, f.u. — формульная единица). В низкотемпературной области ( $< 18$  К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы. Такое поведение не характерно для антиферромагнитного состояния, а свойственно, скорее всего, ферромагнитному упорядоченному состоянию или наличию ферромагнитных корреляций ближнего порядка [12].

Измерения, выполненные при температуре 4 К, показали наличие узкой петли гистерезиса вплоть до величины поля 140 кЭ, что также свидетельствует о большой величине магнитной анизотропии. По-видимому, соединение  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  находится вблизи порога перколяции, когда основное магнитное состояние двухфазное: антиферромагнитный порядок соседствует с состоянием типа спинового стекла, в котором преобладают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Установлено, что исследуемое соединение обладает спонтанным атомным (приходящимся на одну формульную единицу) магнитным моментом  $\sigma_s$ , равным  $\sim 0.08 \mu_B/\text{f.u.}$  (в направлении  $B \parallel c$ ) и  $0.05 \mu_B/\text{f.u.}$  (в направлении поля  $B \perp c$ ), в то время как теоретически возможное значение при полностью параллельном упорядочении спинов железа  $\text{Fe}^{2+}$  составляет 4  $\mu_B$ .

На рис. 5 представлены результаты измерения ZFC- и FC-зависимостей удельного магнитного момента в относительно слабых полях. Установлено, что в низкотемпературной области ( $< 18$  К) происходит расслаивание ZFC- и FC-кривых. С понижением температуры на ZFC-кривых наблюдается отчетливо выраженный пик удельного магнитного момента, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла [13], тогда как FC-кривые практически постоянны. Температура замораживания магнитных моментов  $T_f$  остается постоянной в слабых полях вне зависимости от направления поля. Это можно объяснить устойчивостью ферромагнитной подсистемы выращенного образца к дезориентирующему воздействию внешнего магнитного поля. Полученное значение  $T_f = 18$  К хорошо согласуется с данными, представленными в работах [2,11].

Магнитные полупроводники характеризуются, как правило, наличием так называемого косвенного обменного взаимодействия между  $d$ -ионами. Как известно, наиболее сильное косвенное обменное взаимодействие в соединениях с химической формулой  $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{IV}}$ , существует между спинами в А и В положениях, так как в этом случае угол между линиями, соединяющими эти ионы с анионом, близок к  $180^\circ$ . Этот обмен антиферромагнитен. Однако в соединении  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  тетраэдрические узлы заняты немагнитными ионами, и существует лишь сверхобмен между катионами в октаэдрических узлах решетки. По полуэмпирическим правилам Гуденафа–Канамори [14,15], между ионами  $\text{Fe}^{2+}$

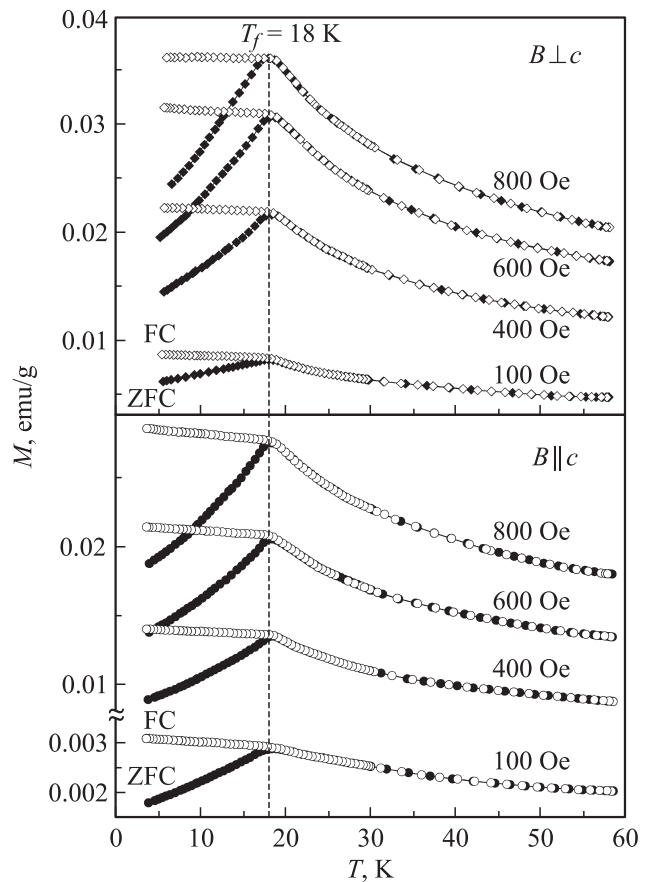


Рис. 5. Температурные зависимости ZFC- (темные символы) и FC-кривых (светлые символы) удельного магнитного момента в полях 100 Э.

в октаэдрических узлах имеет место 90-градусный ферромагнитный  $\text{Fe}^{2+}-\text{Se}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$  сверхобмен. Однако этот обмен много слабее 180-градусного сверхобмена, и именно поэтому точка замораживания магнитных моментов указанного соединения находится значительно ниже комнатной температуры.

Сложное конфигурационное пространство спиновых стекол можно использовать для запоминания и обработки информации, а именно — даже в простых моделях возможно обучение и распознавание образов с помощью модификации сети взаимодействий в этих системах [16]. Такая память не локальна (в отличие от памяти ЭВМ) и весьма не чувствительна к дефектам. Даже „зашумленные“ образы распознаются довольно быстро. Общие вычислительные свойства таких моделей принципиально отличны от свойств обычных ЭВМ. Хопфилд [17] предположил, что такие системы могут служить простейшими моделями нейронных сетей. В таком случае состояние отдельного нейрона моделируется значением спина в данном узле, а магнитные взаимодействия служат синапсами, связывающими нейроны. Подстройка нейрона под потенциал связанных с ним соседей отвечает при этом релаксации магнитной энергии при нулевой температуре.

#### 4. Заключение

Методом Бриджмена из расплава выращены однородные монокристаллы соединения  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ , определены их состав, структура и параметры элементарной ячейки. На ориентированных монокристаллах  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  проведены исследования температурных и полевых зависимостей удельного магнитного момента в интервале температур 4–310 К и магнитных полей 0–140 кЭ. Результаты исследования магнитных свойств показали, что полученное соединение  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  является спиновым стеклом с температурой замораживания магнитных моментов  $T_f = 18$  К. Установлено, что состояние спинового стекла есть следствие фрустрации обменных связей ферромагнитных кластеров, внедренных в парамагнитную матрицу. Определена объемная часть образца, находящаяся в ферромагнитном состоянии, которая составила  $V_{\text{fer}} \approx 2\%$ .

#### Список литературы

- [1] Н.Н. Нифтиев, М.А. Алиджанов, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов. ФТП, **37**, 173 (2003).
- [2] T. Torres, V. Sagredo, L.M. de Chalbaud, G. Attolini, F. Bolzoni. Physica B: Condens. Matter, **384**, 100 (2006).
- [3] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, М.Б. Мурадов. ФТП, **42**, 268 (2008).
- [4] G.A. Prinz. Science, **250**, 1992 (1990).
- [5] K. Sato, G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, S. Mitani, K. Takanashi, Y. Ishida, D.D. Sarma, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Kamatani, H. Akai. J. Phys. Chem. Sol., **64**, 1461 (2003).
- [6] П.Г. Рустамов, Б.К. Бабаева, Р.С. Гамидов, М.А. Алиджанов. Азерб. хим. журн. № 1, 120 (1976).
- [7] S. Reil, H. Haeseler. J. Alloys Comp., **270**, 83 (1998).
- [8] G.F. Goya, A. Memo, H. Haeseler. J. Sol. St. Chem., **164**, 326 (2002).
- [9] G.F. Goya, V. Sagredo. Sol. St. Commun., **125**, 247 (2003).
- [10] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела (М., Наука, 1978).
- [11] J.H. Barbaran, G.G. Guseinov, Y.I. Aliyev, G.M. Agamirzoeva. J. Phys. Conf. Ser., **153**, 1 (2009).
- [12] С.В. Труханов. ЖЭТФ, **128**, 597 (2005).
- [13] С.В. Труханов, А.В. Труханов, А.Н. Васильев, Н. Szymezak. ЖЭТФ, **138**, 236 (2010).
- [14] J.V. Goodenough. Phys. Rev., **100**, 564 (1955).
- [15] J. Kanamory. J. Phys. Chem. Sol. **10**, 87 (1959).
- [16] В. Кинцель. УФН, **152**, 123 (1987).
- [17] J.J. Hopfield. Proc. Matl. Acad. Sci. USA, **79**, 2554 (1982).

Редактор Л.В. Беляков

#### Mössbauer and magnetic investigation $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ ternary compound

I.V. Bodnar, S.A. Pauliukavets, S.V. Trukhanov\*, Yu.A. Fedotova<sup>+</sup>

Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

\* Scientific Practical Materials Research Centre,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220022 Minsk, Belarus

<sup>+</sup> Department of Energy Physics,  
Belarusian State University,  
220030 Minsk, Belarus

**Abstract** The single crystals of the  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  ternary compound are grown by directional solidification of the melt, defined their composition and structure. The local states of iron ions in this compound are studied by the nuclear gammaresonance spectroscopy in transmission geometry method. The magnetic properties study in the 4–310 K temperature range and 0–140 kOe magnetic fields is carried out. The experimental evidences that the  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  compound is a spin glass with the  $T_f = 18$  K freezing temperature of the magnetic moments are present. It is established that the spin-glass state is a consequence of frustration of the exchange bonds of ferromagnetic clusters embedded in a paramagnetic matrix. The volume part of the sample in the ferromagnetic state is determined, which as  $V_{\text{fer}} \approx 2\%$ .