

И. В. ЧЕПЕЛЕВА, В. Н. ЛАЗУКИН, Б. В. ОЖЕРЕЛЬЕВ, С. А. ДЕМБОВСКИЙ

Э. П. Р. ИОНОВ  $\text{Fe}^{3+}$  В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ  
СТЕКЛАХ  $\text{As}_2\text{Se}_3$  И  $\text{TlAsSe}_2$

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 26 X 1971)

Ранее в ряде стекол наблюдались спектры э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g > 2$  и с большим расщеплением основного орбитального синглета кристаллическим полем (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В данной работе исследовался э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в халькогенидных стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{TlAsSe}_2$ .

Наблюдение э.п.р. проводилось в диапазоне 3,2 см на спектрометре РЭ-1301 при 293 и 77° К и на супергетеродинном спектрометре при 4,2° К. Примесь железа (в вес. %) вводилась в стекла в обычных режимах (<sup>3</sup>).

Спектры э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{TlAsSe}_2$  характеризуются некоторым разбросом параметров от образца к образцу и изменяются при изменении режима синтеза и охлаждения стекол. Тем не менее сходство формы, эффективного  $g$ -фактора и температурной зависимости позволяет разделить наблюдаемые спектры на четыре группы, которые мы рассмотрим, не останавливаясь на особенностях режимов синтеза отдельных стекол.

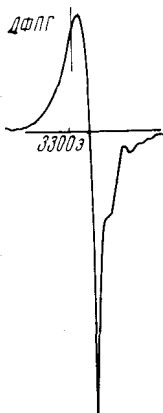


Рис. 1. Спектр э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 1) при  $T \sim 293^\circ \text{ K}$

1) В двух образцах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с примесью 0,5% Fe (№ 1) и 0,7% Fe (№ 2) наблюдаются асимметричные спектры (рис. 1), которые при комнатной температуре характеризуются параметрами  $g^* = 2,47 \pm 0,05$ ;  $\delta H^* = (520 \pm \pm 20)$  э (№ 1) и  $g^* = 2,38 \pm 0,05$ ;  $\delta H^* = (1380 \pm 50)$  э (№ 2), и полностью исчезают при 77° К. Здесь  $g^*$  — эффективный  $g$ -фактор,  $\delta H^*$  — эффективная ширина.

2) Спектры образца  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 3) и трех образцов  $\text{TlAsSe}_2$  с 0,5% Fe (№№ 4 и 5) и с 0,7% Fe (№ 6) представляют почти симметричные линии (рис. 2), у которых при 77° К  $g$ -фактор и ширина увеличиваются, а интенсивность ( $I$ ) либо не изменяется, либо возрастает, но не более, чем в два раза. Например, при  $T \sim 293^\circ \text{ K}$   $g = 2,45 \pm 0,05$ ,  $\delta H = (870 \pm 30)$  э (№ 3);  $g = 2,61 \pm 0,05$ ,  $\delta H = (800 \pm 30)$  э (№ 4); при  $T \sim 77^\circ \text{ K}$   $g = 2,86 \pm 0,05$ ,  $\delta H = (1250 \pm 100)$  э,  $I_a/I_k \sim 1,2$  (№ 3);  $g^* = 3,12 \pm 0,05$ ,  $\delta H^* = (1080 \pm 400)$  э,  $I_a/I_k \sim 1,8$  (№ 4) (индексы а и к относятся соответственно к азотной и комнатной температуре).

3) Сильно асимметричные спектры в двух стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с примесью 0,5% Fe (№ 7) и 1,7% Fe (№ 8) в двух закристаллизованных стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,2\% \text{ Fe}$  (№№ 9, 10) и в трех образцах  $\text{TlAsSe}_2 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№№ 11, 12, 13) характеризуются аналогичным расположением экстремумов производной поглощения ( $\Delta H_{13} \sim 2000 - 2300$  э,  $g^* = g_3^* \sim (6 - 7)$ ) в магнитном поле, значительным поглощением в нулевом поле (рис. 3) и сильным изменением с температурой. Например, в образце № 12 при  $T \sim 293^\circ \text{ K}$   $g_1^* \approx 2$ ,  $g_3^* \approx 7,3$ ,  $\Delta H_{13} = (2300 \pm 100)$  э, при  $T \sim 77^\circ \text{ K}$   $g^* = 3,2 \pm 0,3$ ,  $\delta H^* = (2500 \pm 150)$  э,  $a_k^{\text{max}}/a_a^{\text{max}} \sim 10$ ; в № 9 при  $T \sim 293^\circ \text{ K}$   $g_1^* \approx 2$ ,  $g_3^* \approx 6,7$ ,  $\Delta H_{13} = (2000 \pm 70)$  э; при  $T \sim 77^\circ \text{ K}$   $\delta H^* = (2140 \pm 100)$  э  $g^* \sim 4$ ,  $a_k^{\text{max}}/a_a^{\text{max}} \sim 6,5$ . 4) В трех стеклах  $\text{TlAsSe}_2$  с примесью 0,1% Fe (№ 14) и 0,01% Fe (№№ 15, 16), у которых при комнатной температуре поглощение э.п.р. отсутствует, при 77° К наблюдается

слабая, сравнительно узкая ( $\delta H \sim 200-240$  э) симметричная линия с  $g = 4,3$ .

Для спектров э.п.р. групп 1) — 3) при переходе к  $77^\circ \text{K}$  характерны anomальное изменение интенсивности, расширение линий, возрастание эффективного  $g$ -фактора (группа 2)) или сдвиг максимума поглощения в сторону меньших полей (группа 3)), изменение формы.

Эти свойства указывают на то, что большая часть поглощения э.п.р. спектров групп 1) — 3) вызвана ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , входящими в микрокристаллическую фазу (обнаруженную с помощью просмотра шлифов МИК-1 и МИМ-6), которая возникает при взаимодействии Fe с исходными стеклообразующими эле-

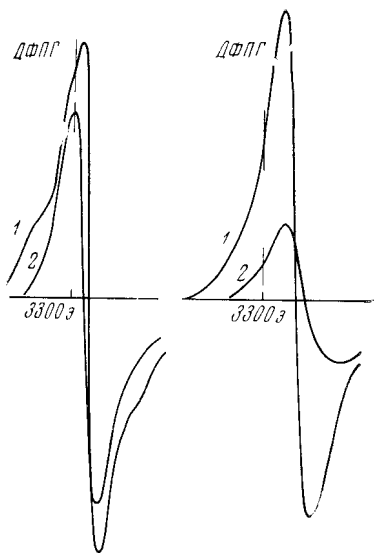


Рис. 2. Спектры э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{TlAsSe}_2 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 4) (1) и  $\text{TlAsSe}_2 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 5) (2) при  $T \sim 293^\circ \text{K}$  (слева) и  $77^\circ \text{K}$  (справа)

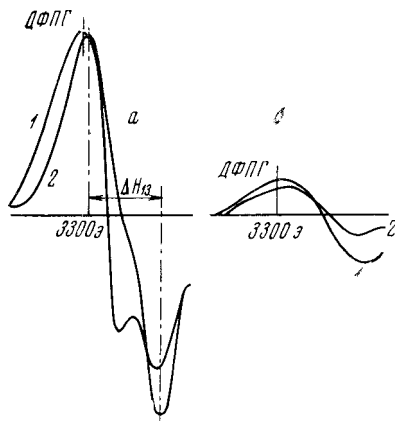


Рис. 3. Спектры э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{TlAsSe}_2 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 12) и  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,2\% \text{ Fe}$  (№ 9) при  $T \sim 293^\circ \text{K}$  (a) и  $77^\circ \text{K}$  (б)

ментами, прежде всего с селеном ( $\text{FeSe}_x$ ). При этом anomальная температурная зависимость спектров может быть вызвана фазовым переходом в микрокристаллических включениях, как это было в стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  с примесью Mn (<sup>3, 4</sup>).

Возможность обнаружения фазового перехода методом э.п.р. по расширению, убыванию интенсивности и исчезновению линии поглощения была продемонстрирована экспериментально, например, в  $\text{MnTe}$ ,  $\text{MnSe}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnF}_2$  (<sup>5</sup>), в ДФПГ (<sup>6</sup>), а также объяснена теоретически (<sup>7</sup>).

С целью поиска кристаллических аналогов, образующихся в халькогенидных стеклах с примесью Fe-микрокристаллических включений, было проведено исследование э.п.р. при комнатной и азотной температуре в ряде природных соединений железа с серой и мышьяком из различных месторождений: в монокристаллических и поликристаллических пирротине ( $\text{FeS}$ ), марказите ( $\text{FeS}_2$ ), арсенопирите ( $\text{FeSAs}$ ) и пирите ( $\text{FeS}_2$ ).

Э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$  был обнаружен только в монокристалле пирита: здесь при  $T \sim 293^\circ \text{K}$  наблюдалась слабая и асимметричная линия с  $g^* \sim 2,8$ ,  $\delta H^* \sim 800$  э, которая полностью исчезла при  $77^\circ \text{K}$ . Это поведение спектра э.п.р.  $\text{Fe}^{3+}$  аналогично тому, которое наблюдается в стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (группа 1)), что указывает на общность явлений в кристаллическом пирите и в микрокристаллических включениях в халькогенидных стеклах.

Магнитные свойства халькогенидов железа изучены недостаточно полно, особенно при температурах ниже комнатной, и не нашли исчерпывающего теоретического объяснения.

Магнитный резонанс наблюдался только в природном пирротине  $\text{FeS}_{1,14}$  (<sup>8</sup>) и имел ферромагнитный источник.

Стехиометрический  $\text{FeS}_x$  ( $x = 1$ ) антиферромагнитен при температурах ниже  $\beta$ -точки ( $T = 600^\circ \text{K}$ ) <sup>(9)</sup> и железо в нем двухвалентно. Ионы трехвалентного железа в  $\text{FeS}_x$  возникают лишь при наличии избыточных атомов халькогена ( $x > 1$ ). Было показано, что при  $x > 1$  и температурах ниже  $T_v$ , зависящей от  $x$  (например,  $T_v \sim 570^\circ \text{K}$  для  $\text{FeS}_{1.18}$ ) ионы  $\text{Fe}^{3+}$  занимают одну из подрешеток <sup>(9, 10)</sup>, поэтому магнитные моменты решеток не скомпенсированы и имеет место ферримагнетизм.

Природа остальных фазовых переходов в  $\text{FeS}_x$  в  $\alpha$ -точке, в  $\gamma$ -точке и  $\kappa$ -точке окончательно не установлена. Сильная их зависимость от состава ( $x$ ) может отчасти объяснить расхождение результатов различных исследований для  $\text{FeS}_x$  <sup>(11)</sup>.

Магнитные свойства  $\text{FeSe}_x$  также были объяснены ферримагнетизмом <sup>(12)</sup>. Предполагается, что ферримагнетизм дихалькогенидов железа ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeSe}_2$ ) вызван присутствием в них небольшого количества железообогащенной фазы  $\text{FeS}_x$ ,  $\text{FeSe}_x$  <sup>(13)</sup>.

В свете этих данных наблюдавшиеся нами э.п.р. в природном пирите  $\text{FeS}_2$  можно приписать ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в фазе  $\text{FeS}_x$ , причем ионы  $\text{Fe}^{3+}$  при  $T \sim 293^\circ \text{K}$  находятся в одной из подрешеток, а исчезновение сигнала э.п.р. вызвано компенсацией магнитных моментов подрешеток в этих областях вблизи  $77^\circ \text{K}$  при фазовом переходе спиновой системы ионы  $\text{Fe}^{3+}$  из ферримагнитного в антиферромагнитное состояние. Возможно, этот переход аналогичен переходу в  $\gamma$ -точке для  $\text{FeS}_{1.18}$  <sup>(10)</sup>. Не исключено также, что это новый фазовый переход в пирите, не известный для  $\text{FeS}_x$ .

Температурную зависимость спектров э.п.р.  $\text{Fe}^{3+}$  групп 1)–3) в стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{TlAsSe}_2$  можно объяснить тем, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  входят в микрокристаллическую фазу типа  $\text{FeSe}_x$ , в которой в результате фазового перехода происходит полная или частичная компенсация магнитных подрешеток из ионов  $\text{Fe}^{3+}$  при температурах выше или ниже  $77^\circ \text{K}$ .

Возможное присутствие в микрокристаллической фазе  $\text{FeSe}_x$  в стеклах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{TlAsSe}_2$  атомов As (и Tl) может сильно изменить ее свойства по сравнению с кристаллическим селенидом железа. Величина областей упорядочения, количество в них избыточных атомов Se, As (и Tl) практически не управляемо и может значительно меняться от образца к образцу, в частности, при изменении режима синтеза и кристаллизации стекол. Поэтому магнитные свойства микрокристаллической фазы (структура магнитной решетки, температура фазового перехода, степень компенсации подрешеток) будут неодинаковы для различных образцов.

При полной компенсации подрешеток и более высокой чем  $77^\circ \text{K}$  температуре фазового перехода спектр э.п.р.  $\text{Fe}^{3+}$  полностью исчезает при азотной температуре (стекла №№ 1, 2).

Такое поведение сигнала э.п.р. согласуется с аномальным ходом зависимости магнитной восприимчивости \* от температуры (максимум кривой  $\chi(T)$  вблизи  $T \sim 80^\circ \text{K}$ ) для стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,5\% \text{Fe}$  (№ 1) (рис. 4). В закристаллизованном стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,2\% \text{Fe}$  (№ 9), где интенсивность спектра э.п.р. сильно уменьшается при  $77^\circ \text{K}$ , наблюдается небольшой максимум  $\chi(T)$  вблизи  $T \sim 100^\circ \text{K}$ . Различие кривых  $\chi(T)$  для стеклообразного и закристаллизованного образцов, по-видимому, объясняется тем, что микрокристаллические фазы в них несколько различаются по составу и свойствам.

Если температура фазового перехода смещается в область низких температур, то э.п.р. может не наблюдаться при  $4,2^\circ \text{K}$ . Так, в образце  $\text{TlAsSe}_2$

\* Для некоторых образцов снималась зависимость  $\chi$  от магнитного поля  $H$ . В образцах  $\text{TlAsSe}_2$  (№№ 4, 12) зависимость  $\chi(T)$  линейная, насыщения нет при  $H$  от 0 до 14,5 кэ. В образцах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  №№ 1, 9 небольшое насыщение ( $\sim 5$ –6%) имеет место в полях более 8 кэ и 11 кэ соответственно. Это показывает, что в образцах  $\text{TlAsSe}_2$  ферромагнитные включения отсутствуют, а в образцах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  их процент очень незначителен. Поэтому мы можем говорить о спектрах э.п.р. исследуемых стекол.

(№ 6), у которого при  $T \sim 293^\circ \text{K}$  наблюдается линия с  $g^* = 2,74 \pm 0,05$ ,  $\delta H^* = (860 \pm 30)$  э, а при  $77^\circ \text{K}$   $g^* = 3,23 \pm 0,07$ ,  $\delta H^* = (1100 \pm 50)$  э,  $I_a/I_n \sim 1$ , при температуре  $4,2^\circ \text{K}$  сигнал э.п.р. отсутствует. Ход кривой  $\chi(T)$  в интервале  $293-77^\circ \text{K}$  не отличается сильно от закона Кюри (рис. 4); возможные отклонения, соответствующие фазовому переходу, по-видимому, имеют место при более низких температурах. Подобная зависимость  $\chi(T)$  имеет место и для стекол №№ 4, 12.

Значительная интенсивность спектров э.п.р. при  $77^\circ \text{K}$  (группа 2)) может быть вызвана, помимо неполной компенсации подрешеток из ионов  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие несовершенства микрокристаллической фазы и смещения температуры фазового перехода, также вкладом в поглощения э.п.р. ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , вошедших в сетку стекла.

В  $\text{TiAsSe}_2 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 12) при  $4,2^\circ \text{K}$  наблюдалась неинтенсивная линия с  $g^* \sim 2,6$  и  $\delta H^* \sim 2000$  э. Изменение параметров спектра по сравнению с  $77^\circ \text{K}$  может быть вызвано изменением симметрии окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в микрокристаллической фазе, а также вкладом от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в сетке стекла. Представляется менее вероятным, что сигнал э.п.р. при  $4,2^\circ \text{K}$  вызван ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , так как в трех других образцах ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ , № 1;  $\text{As}_2\text{S}_3 + 0,5\% \text{ Fe}$  и  $\text{TiAsSe}_2$ , № 6) э.п.р.  $\text{Fe}^{2+}$  при этой температуре не наблюдался.

Малая ширина и характер температурной зависимости показывают, что линия с  $g = 4,3$  обусловлена ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , увязанными в сетку стекла.

Таким образом, наблюдается типичная для халькогенидных стекол закономерность: при малой концентрации парамагнитной примеси она входит в сетку стекла в виде изолированных ионов; с ростом концентрации наблюдается тенденция к коагуляции парамагнитных ионов, возникает микрокристаллическая фаза в результате взаимодействия примеси с исходными стеклообразующими элементами.

Спектры э.п.р.  $\text{Fe}^{3+}$  групп 1)–4), по-видимому, могут быть объяснены с помощью спин-гамильтониана <sup>(14)</sup> при различных  $\lambda$  и  $D$ .

Авторы выражают глубокую признательность Н. Е. Каску за наблюдение э.п.р. при  $4,2^\circ \text{K}$  и В. Н. Прудникову за исследование магнитной восприимчивости.

Научно-исследовательский институт ядерной физики  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
2 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Th. Castner, G. S. Newell et al., J. Chem. Phys., **32**, 668 (1960). <sup>2</sup> С. Р. Куркjian, E. A. Sigety, Phys. and Chem. of Glasses, **9**, № 3, 73 (1968). <sup>3</sup> И. В. Чепелева, В. Н. Лазукин, С. А. Дембовский, Неорганические материалы, **4**, № 5, 661 (1968). <sup>4</sup> Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, ФТТ, **6**, 3617 (1964). <sup>5</sup> L. R. Maxwell, T. P. McGuire, Rev. Mod. Phys., **25**, 279 (1953). <sup>6</sup> А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, ЖЭТФ, **43**, 2105 (1962). <sup>7</sup> Harime Mori, Progr. Theor. Phys., **30**, № 4, 578 (1963). <sup>8</sup> M. Minier, J. Soutif-Guicherd, C. R., **256**, № 14, 3031 (1963). <sup>9</sup> K. Iosida, Progr. Theor. Phys., **6**, 356 (1951). <sup>10</sup> F. K. Lotgering, Philips Res. Rep., **11**, 189 (1956). <sup>11</sup> R. C. Thiel, C. B. van der Berg, Phys. Status Solidi, **29**, № 2, 837 (1968). <sup>12</sup> T. Hirone et al., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 496 (1954). <sup>13</sup> C. Fischer, Canad. J. Phys., **36**, 1435 (1958). <sup>14</sup> R. D. Dowsing, J. F. Gibson, J. Chem. Phys., **50**, № 1, 294 (1969).

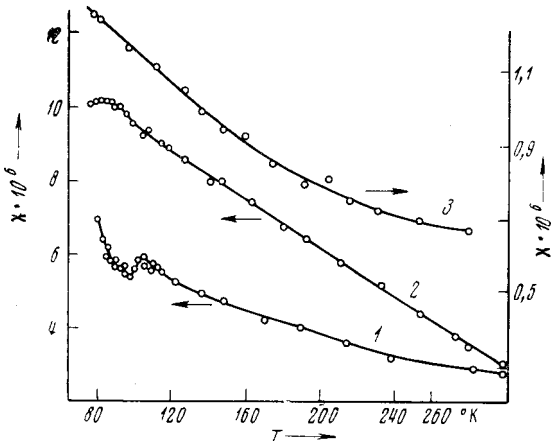


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в халькогенидных стеклах: 1 —  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,5\% \text{ Fe}$  (№ 1), 2 —  $\text{As}_2\text{Se}_3 + 0,2\% \text{ Fe}$  (№ 9), 3 —  $\text{TiAsSe}_2 + 0,7\% \text{ Fe}$  (№ 6)