

Магнитное состояние слоистых халькогенидов кобальта Co_7Se_8 и Co_7Te_8

Ю. В. Пискунов⁺¹⁾, В. В. Оглобличев⁺, А. Ф. Садыков⁺, Д. Ф. Акрамов^{+,*}, А. Г. Смольников⁺,
А. П. Геращенко⁺, Н. В. Селезнева^{*}, Н. В. Баранов^{+,*}

⁺Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

^{*}Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 28 октября 2022 г.

После переработки 20 ноября 2022 г.

Принята к публикации 22 ноября 2022 г.

Впервые выполнено исследование структурных и магнитных свойств слоистого соединения Co_7Te_8 с помощью рентгеновской дифрактометрии, измерений магнитной восприимчивости и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{59}Co . Также впервые проведено ЯМР-исследование селенида Co_7Se_8 , принадлежащего к тому же структурному типу (NiAs), что и Co_7Te_8 . В отличие от Co_7Se_8 в соединении Co_7Te_8 отсутствует упорядочение вакансий и атомов кобальта в катионных слоях, а кристаллическая структура Co_7Te_8 является более плоской и характеризуется существенно меньшим отношением параметров c_0/a_0 по сравнению с Co_7Se_8 (a и c_0 – параметры базовой элементарной ячейки NiAs). Определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер кобальта. Выявлена существенная локальная зарядовая и спиновая неоднородность соединений. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в Co_7Te_8 оценена константа сверхтонкого взаимодействия в ионах кобальта. Анизотропное увеличение межатомных расстояний не приводит к большей локализации $3d$ электронов и к появлению магнитных моментов на атомах кобальта в Co_7Te_8 . Это соединение остается паулиевским парамагнетиком вплоть до самых низких температур.

DOI: 10.31857/S1234567823010081, EDN: nvnuks

Исследованные в данной работе халькогениды кобальта Co_7Se_8 и Co_7Te_8 относятся к классу катион-дефицитных слоистых соединений M_7X_8 , где M – это атомы $3d$ переходных металлов, а 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 M 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 (см. рис. 1). Хорошо известным представителем этого класса соединений является железосодержащий минерал – пирротин Fe_7S_8 [1, 2].

В M_7X_8 с ростом атомного номера $3d$ -элемента параметр c_0 (здесь и далее a_0 и c_0 – параметры базовой элементарной ячейки NiAs), характеризующий среднее межслоевое расстояние, слабо уменьшается в ряду V–Cr–Fe, однако при переходе от Fe_7X_8 к Co_7X_8 наблюдается резкое (около 10 %) сжатие ре-

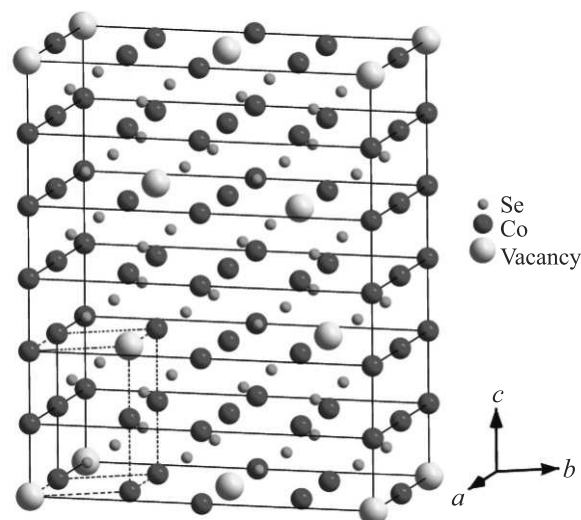


Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка 3С сверхструктуры соединения Co_7Se_8 . Пунктирными линиями показана базисная элементарная ячейка

шетки в направлении оси c [3]. Соединения Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 являются ферримагнетиками с температура-

¹⁾e-mail: piskunov@imp.uran.ru

ми Кюри $T_C = 588\text{--}598\text{ K}$ [2, 4] и $T_C = 450\text{--}483\text{ K}$ [5, 6], соответственно. Что касается соединений Co_7S_8 и Co_7Se_8 , исследование выявило слабую зависимость их магнитной восприимчивости от температуры, что позволило отнести эти халькогениды к парамагнетикам Паули [7–9]. Нестабильность магнитного момента атомов $3d$ металлов в слоистых халькогенидах выявлена также при приложении гидростатического давления. В частности, в соединениях FeS и Fe_7S_8 наблюдался коллапс магнитного момента атомов Fe при давлениях около 6.5 и 4.5 ГПа, соответственно [10, 11]. Природа такого поведения до конца не выяснена, однако различия в магнитном состоянии и в межслоевом расстоянии таких соединений позволяет сделать заключение о том, что существует связь между параметром решетки c_0 и типом магнетизма в этих соединениях. Следует отметить, что халькогениды кобальта рассматриваются в последние годы в качестве перспективных катализаторов, в частности, для электролиза воды [12]. Изучение причин зарядовой и спиновой нестабильности ионов кобальта в таких соединениях представляется чрезвычайно важным для более глубокого понимания механизмов каталитической активности таких соединений.

В этом отношении представляет интерес исследовать магнитное состояние теллурида кобальта Co_7Te_8 . В нем, вследствие большего ионного радиуса Te в сравнении с радиусами S и Se , ожидается возрастание параметра c_0 и, возможно, появление магнитных моментов на атомах Co и магнитного упорядочения. До сих пор было выполнено лишь исследование халькогенидов кобальта с частичным замещением селена теллуром, а именно, $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_8$ ($x = 0.2$ и 0.5) [9]. Данное исследование показало, что замещение селена теллуром приводит к возникновению кюри-вейсовского вклада в магнитную восприимчивость, что, по мнению автора, указывает на появление локализованных магнитных моментов на атомах кобальта. По его оценке величина эффективного момента, приходящегося на один атом Co , составляет $\mu_{\text{eff}} = 0.077 \mu_B$ в $\text{Co}_7(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2})_8$ и $\mu_{\text{eff}} = 0.106 \mu_B$ в $\text{Co}_7(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_8$. Логично ожидать, что в полностью замещенном составе Co_7Te_8 величина этих эффективных моментов возрастет.

В данной работе нами было впервые выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения Co_7Te_8 посредством рентгенографии, измерения объемной магнитной восприимчивости и использования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ядер ^{59}Co . Также впервые проведено ЯМР-исследование селенида Co_7Se_8 . Выполнен

сравнительный анализ данных, полученных для этих двух соединений.

Поликристаллический образец Co_7Se_8 был получен методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированной кварцевой ампуле по одностадийной методике. Синтез Co_7Se_8 производился при $T = 800^\circ\text{C}$ с выдержкой при данной температуре в течение 5 дней. Поскольку согласно фазовой диаграмме $\text{Co}\text{--}\text{Te}$ [13] при комнатной температуре стабильного соединения Co_7Te_8 не существует, то оно было получено в метастабильном состоянии из расплава закалкой от $T = 1000^\circ\text{C}$.

Рентгенографическая аттестация полученных образцов проводилась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с $\text{Cu } K_\alpha$ излучением. На рисунке 2 пред-

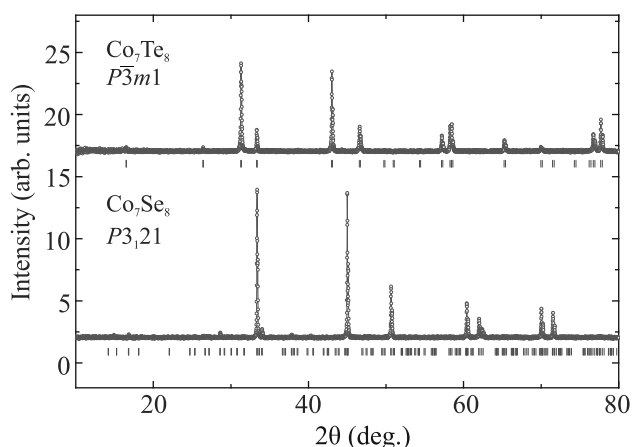


Рис. 2. (Цветной онлайн) Дифрактограммы соединений Co_7Te_8 (пр. группа $P\bar{3}m1$) и Co_7Se_8 (пр. группа $P3_121$)

ставлены дифрактограммы соединений Co_7Se_8 и Co_7Te_8 при комнатной температуре. Рентгеноструктурный анализ поликристаллических образцов показал, что соединения Co_7Se_8 и Co_7Te_8 имеют слоистую кристаллическую структуру типа NiAs . В пределах погрешности метода присутствие других фаз не выявлено. Для состава Co_7Se_8 характерно наличие упорядочения атомов кобальта и вакансий [14] с образованием сверхструктуры $2a_0 \times 3c_0$. Кристаллическая структура Co_7Se_8 описывается пространственной группой $P3_121$ с параметрами элементарной ячейки $a_0 = 3.604(7) \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.275(2) \text{ \AA}$. Приведенные к $1C$ структуре параметры Co_7Se_8 находятся в согласии с данными из работ [7, 15]. В отличие от Co_7Se_8 в соединении Co_7Te_8 атомы кобальта и вакансии среднестатистически распределены в катионных слоях без образования сверхструктур; структура теллурида Co_7Te_8 описывается пространственной группой $P\bar{3}m1$ и характеризуется параметрами эле-

ментарной ячейки $a_0 = 3.897(3) \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.374(7) \text{ \AA}$. Из-за большого ионного радиуса теллура объем элементарной ячейки Co_7Te_8 ($V_0 = 70.616 \text{ \AA}^3$) значительно превышает значение $V_0 = 59.138 \text{ \AA}^3$, полученное для Co_7Se_8 . Важно отметить, что увеличение V_0 при переходе от Co_7Se_8 к Co_7Te_8 носит существенно анизотропный характер, о чем свидетельствует отношение параметров c_0/a_0 , которое для селенидного соединения составляет 1.464, тогда как для Co_7Te_8 $c_0/a_0 = 1.379$. Такое уплощение структуры в теллуридном соединении, по-видимому, является следствием большей поляризуемости ионов теллура по сравнению с селеном и более высокой степенью ковалентности связей Co–Te по отношению к Co–Se связям.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов Co_7Se_8 и Co_7Te_8 измерялись на установке PPMS DynaCool (Quantum Design, USA), в температурном интервале 2–300 K в магнитных полях до 90 кЭ. ЯМР измерения были выполнены на импульсном спектрометре ЯМР в диапазоне температур $10 \leq T \leq 400 \text{ K}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$. Сигнал спинового эха $E(2t)$ формировался 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, применялась методика суммирования массива Фурье-спектров, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 150 \text{ кГц}$. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} измерялась с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности.

На рисунке 3 представлены спектры ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллических образцах Co_7Se_8 и Co_7Te_8 , полученные при $T = 293 \text{ K}$ во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$. Ядро изотопа ^{59}Co обладает спином $^{59}I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{59}Q = 0.42 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$. В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из $2I = 7$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а 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 использовалась специальная программа моделирования спектров “Simul” [16], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана

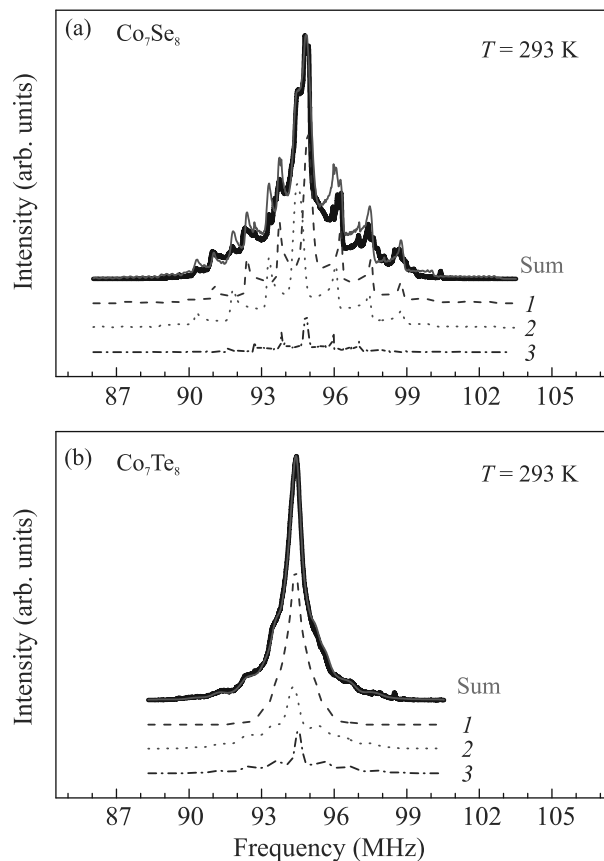


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры ЯМР ядер ^{59}Co в поликристаллических образцах Co_7Se_8 и Co_7Te_8 в магнитном поле $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ при температуре $T = 293 \text{ K}$ и результат моделирования экспериментальных спектров набором из трех подспектров (1–3) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора ГЭП (представлены в табл. 1). Спектр Sum является суммой подспектров 1, 2, 3

на (квадрупольного и зеемановского) 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 η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами ГЭП V_{ii} следующим образом [17]:

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

Моделирование спектров ^{59}Co как в Co_7Se_8 , так и в Co_7Te_8 показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны не менее чем тремя различными наборами резонансных линий, как это показано на рис. 3. Каждый такой подспектр, который мы в порядке убывания интенсивности обозначили цифрами 1, 2, 3, характеризуется собственным

Таблица 1. Магнитные сдвиги K_{iso} и квадрупольные частоты ν_Q для трех подспектров ЯМР ядер ^{59}Co в соединениях Co_7Se_8 и Co_7Te_8 при $T = 293\text{ K}$

	Co_7Se_8			Co_7Te_8		
	1	2	3	1	2	3
K_{iso} , (%)	1.774	1.356	1.677	1.190	1.150	1.344
ν_Q , (МГц)	2.61	2.85	2.17	0.88	2.14	2.28

набором параметров K_α , ν_Q и η . Невозможность описать экспериментальный спектр одним набором резонансных линий свидетельствует о наличии в Co_7Se_8 и Co_7Te_8 кристаллографически и магнитно-неэквивалентных позиций кобальта. Как упоминалось ранее, в системе Co_7Se_8 имеются вакансии кобальта в решетке. Кроме того, в работе [14] было показано, что в кристаллической решетке Co_7Se_8 имеются четыре различных позиции кобальта Co1-Co4. Они отличаются размерами октаэдров из атомов Se, окружающих Co. Наличие вакансий в кобальтовых слоях, а также их структурная неэквивалентность могут приводить к различию параметров K_α , ν_Q и η для отдельных групп ионов Co, что и проявляется в различии их спектров ЯМР. К сожалению, идентифицировать подспектры 1–3 по их интенсивностям без дополнительных исследований не представляется возможным, поскольку один и тот же набор параметров K_α , ν_Q и η могут иметь различные сочетания позиций кобальта Co1-Co4 с окружающими эти позиции вакансиями. Более широкое уширение ЯМР-спектра, наблюдаемое в Co_7Te_8 , и размытие резонансных пиков по сравнению с таковыми в Co_7Se_8 , по-видимому, обусловлено среднестатистическим распределением атомов кобальта и вакансий в слоях. Тем не менее, спектры ЯМР обоих образцов на рис. 3 однозначно свидетельствуют о существенной локальной неоднородности, как зарядовой, так и магнитной, соединений Co_7Se_8 и Co_7Te_8 .

Отметим некоторое несоответствие интенсивностей экспериментальных и теоретических линий ЯМР на отдельных участках полных спектров ^{59}Co , особенно в образце Co_7Se_8 . 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 $K_{\text{iso}} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{\text{ax}} = 1/3(K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{\text{aniso}} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. В таблице 1 значения этих параметров, а также ν_Q и η при $T = 293\text{ K}$ показаны для каждого подспектра 1–3 в соединениях Co_7Se_8 и Co_7Te_8 . При анализе спектров было выяснено, что ν_Q и η для каждого подспектра 1–3 в пределах погрешности не изменяется в температурном диапазоне $T = 10\text{--}400\text{ K}$. Что касается K_{iso} , то его температурная эволюция идентична для каждого из подспектров. Поэтому на рис. 4а (чтобы не перегружать рисунок) представлены только данные $K_{\text{iso}}(T)$ для наиболее интенсивного спектра 1. Значения $K_{\text{iso}}(T)$ для Co_7Se_8 и Co_7Te_8 отличаются в полтора раза по величине, но их температурные зависимости подобны.

Поведение магнитных восприимчивостей $\chi(T)$ соединений Co_7Se_8 и Co_7Te_8 (рис. 4б) различно. Для Co_7Se_8 наблюдается немонотонный характер зависимости $\chi(T)$ с широким максимумом вблизи $T = 200\text{ K}$. Кроме того при понижении температуры ниже 30 K происходит увеличение восприимчивости, что, возможно, связано с наличием локализованных магнитных моментов на некоторых атомах Co. Аппроксимация T -зависимости восприимчивости выражением $\chi(T) = C/(T - T_c) + \text{const}$ (штриховая линия на рис. 4б) дает для μ_{eff} значение $\sim 0.2\mu_B$ на формульную единицу. В случае с Co_7Te_8 по данным измерений полевых зависимостей намагниченности обнаружено наличие небольшой ферромагнитной примеси, по-видимому, металлического Co. Оценка содержания этой примеси дала значение порядка $\sim 2\%$. Для определения магнитной восприимчивости соединения Co_7Te_8 были получены кривые намагничивания при разных температурах (см. вставку на рис. 4б), и из наклона высокополевой области зависимостей $M(H)$ определены значения восприимчивости, что позволило исключить вклад примеси. Полученная после вычитания вклада от примеси $\chi(T)$ для образцов Co_7Te_8 не зависит от температуры при $T \geq 100\text{ K}$ и немного уменьшается ниже 100 K .

Отметим, что в предыдущих исследованиях соединения Co_7Se_8 [7, 9] наблюдался пик в температурной зависимости восприимчивости при $T = 45\text{ K}$. Данная аномалия объяснялась либо наличием примеси антиферромагнетика Co_3O_4 [9], либо отражением магнитных свойств самого селенида [7]. Исчезновение этого пика в полученной нами T -зависимости восприимчивости свидетельствует об отсутствии в

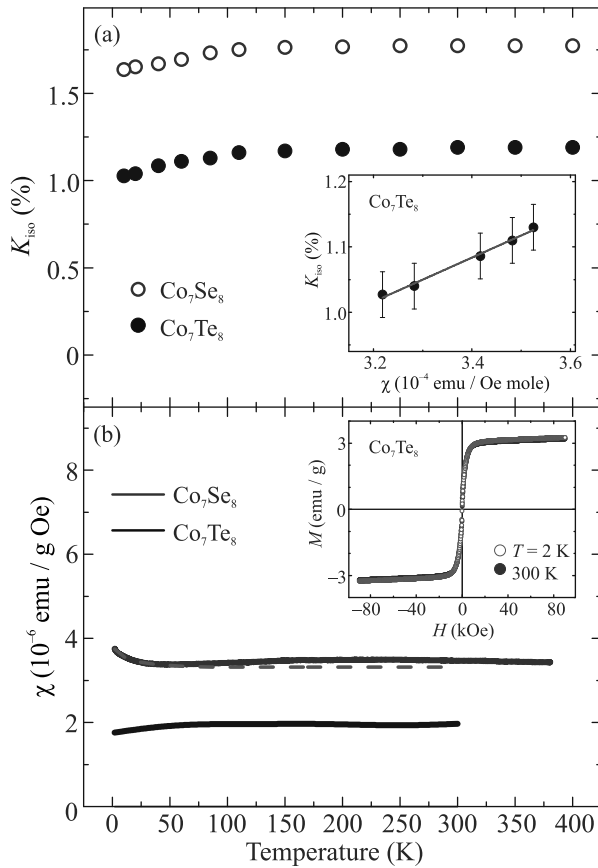


Рис. 4. (Цветной онлайн) (а) – Температурные зависимости магнитного сдвига ядер ^{59}Co K_{iso} в порошковых Co_7Se_8 и Co_7Te_8 ; во вставке показана зависимость $K_{\text{iso}}(\chi)$ в Co_7Te_8 с температурой в качестве параметра, аппроксимированная прямой линией. (б) – Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в Co_7Se_8 и Co_7Te_8 . Штриховая линия – результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - T_c) + \text{const}$. Во вставке – полевые зависимости намагниченности Co_7Te_8 , измеренные при 2 и 300 К

исследованном нами образце Co_7Se_8 каких-либо локальных магнитоупорядоченных примесей.

Из анализа спектров было выяснено, что для обоих соединений Co_7Se_8 и Co_7Te_8 K_{ax} и K_{aniso} равны нулю. В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР $K_{\text{iso}}(T)$ можно записать в виде двух вкладов: независящего от температуры орбитального $K_{\text{orb,iso}}$ и спинового $K_{\text{s,iso}}$, связанных соответственно с орбитальными и спиновыми степенями свободы [18]:

$$K_{\text{iso}}(T) = K_{\text{s,iso}}(T) + K_{\text{orb,iso}} = \frac{1}{\mu_B} H_{\text{hf}} \chi_s(T) + K_{\text{orb,iso}}. \quad (2)$$

Константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) $H_{\text{hf}} = (H_c + H_{\text{cp}})$, где H_c и H_{cp} – изотропные кон-

станты контактного фермиевского взаимодействия и поляризации остова, соответственно. Контактный вклад в СТВ H_c обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s -электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое H_{cp} описывает СТВ, обусловленное поляризацией неспаренными d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот вклад изотропен и, за редкими исключениями, отрицателен [19]. Орбитальный вклад в сдвиг $K_{\text{orb,iso}}$ обусловлен ван-Флековским парамагнетизмом валентных электронов иона, имеющих ненулевой орбитальный момент (т. е. p -, d -, и f -электронов). Он возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным.

В свою очередь однородная магнитная восприимчивость $\chi(T)$ также состоит из двух слагаемых: зависящей от температуры спиновой восприимчивости $\chi_s(T)$ и орбитальной восприимчивости χ_{orb} , которая в экспериментах, ведущихся при достаточно низких температурах $T \leq 400$ К, полагается T -независимой:

$$\chi(T) = \chi_s(T) + \chi_{\text{orb}}. \quad (3)$$

Используя выражения (2) и (3), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{\text{iso}}(\chi) = H_{\text{hf}}\chi + K_{\text{orb}} - H_{\text{hf}}\chi_{\text{orb}}, \quad (4)$$

которая имеет форму прямой линии с тангенсом угла наклона, равным H_{hf} . Такая параметрическая зависимость $^{59}K_{\text{iso}}(\chi)$ для Co_7Te_8 представлена во вставке на рис. 4а. Аппроксимируя данные параметрической зависимости $K_{\text{iso}}(\chi)$ прямой (4), находим значение изотропной константы сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия в ионах кобальта $H_{\text{hf}} = 188(5)$ кЭ/ μ_B .

К сожалению, мы не можем определить подобным образом константу СТВ H_{hf} для Co_7Se_8 , поскольку сдвиг $K_{\text{iso}}(T)$ в данном соединении во всем диапазоне температур не пропорционален магнитной восприимчивости $\chi(T)$. В зависимости $K_{\text{iso}}(T)$ отсутствует максимум при $T \approx 200$ К, а ниже $T = 30$ К наблюдается уменьшение сдвига в отличие от роста $\chi(T)$.

В модели свободного электронного газа спиновая восприимчивость определяется плотностью состояний на уровне Ферми $\chi_{s,0} = 2\mu_B^2 N(E_F)$ и в простых паулиевских парамагнитных металлах, характеризующихся широкой s -зоной, не зависит от температуры. Что касается металлов, содержащих атомы пе-

реходных элементов, то в них спиновая восприимчивость может зависеть от температуры. Это является следствием узости d - или f -зоны таких металлов. В этом случае плотность состояний $N(E_F)$ может как уменьшаться, так и увеличиваться с понижением температуры [18]. Так же на величину и температурную зависимость спиновой восприимчивости могут влиять электрон-электронные взаимодействия. Учет таких взаимодействий приводит к следующему выражению для $\chi_s(T)$ [18, 19]:

$$\chi_s(T) = \frac{\chi_{s,0}}{1 - JN(E_F)} = 2\mu_B^2 \frac{N(E_F)}{1 - JN(E_F)}, \quad (5)$$

где J – эффективный потенциал электрон-электронного взаимодействия. В общем случае обе величины, входящие в правую часть выражения (5), могут зависеть от температуры. Тогда наличие широкого максимума в $\chi(T)$ при $T \approx 200$ К в Co_7Se_8 качественно можно объяснить следующим образом. С понижением температуры от 400 до 200 возрастает электрон-электронное взаимодействие (J), а $N(E_F)$ не изменяется, при этом знаменатель в (5) уменьшается, и $\chi(T)$ возрастает. Ниже $T = 200$ К начинается уменьшение числителя ($N(E_F)$) и рост знаменателя – $\chi(T)$ уменьшается. Отсутствие подобного максимума в халькогениде Co_7Te_8 может свидетельствовать о слабом или независимом от температуры электрон-электронном взаимодействии в этом соединении.

Как упоминалось выше, в соединении Co_7Se_8 мы не наблюдаем широкого максимума при $T \approx 200$ К в зависимости $K_{\text{iso}}(T)$. Это может свидетельствовать об относительной малости спинового вклада K_s в полный сдвиг линии ЯМР. Касательно различия T -зависимостей сдвига и восприимчивости в этом халькогениде ниже $T = 30$ К отметим, что магнитный сдвиг ЯМР пропорционален *однородному* вкладу в спиновую восприимчивость $\chi(q = 0)$. Восприимчивость $\chi(T)$ может включать в себя и *неоднородные* по образцу слагаемые. К ним относятся вклады от различного рода примесей, а также магнитных или немагнитных кластеров, распределенных внутри исследуемого образца. По-видимому, с такого рода неоднородностями мы имеем дело в образце Co_7Se_8 . Они могут вносить вклад в ширину линии ЯМР, но не в ее сдвиг.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации (СРР) ядерной намагниченности $M_z = {}^{59}\gamma_n \hbar \langle I_z(t) \rangle$ ионов кобальта в соединениях Co_7Se_8 и Co_7Te_8 представлены на рис. 5. Времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряли методом инвертирования и последующего восстановления ядерной

намагниченности. При измерении T_1 использовалась импульсная последовательность $2\tau - t_{\text{inv}} - (\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$.

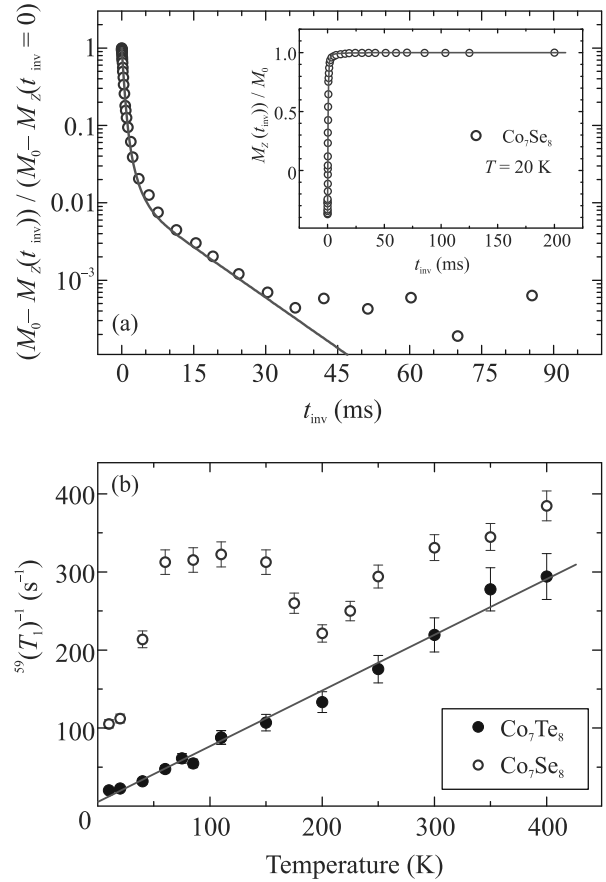


Рис. 5. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость величин $(M_0 - M_z(t_{\text{inv}})) / (M_0 - M_z(t_{\text{inv}} = 0))$ и $M_z(t_{\text{inv}}) / M_0$ (во вставке) от t_{inv} в соединении Co_7Se_8 при $T = 20$ К, сплошные линии – результат аппроксимации данных выражением (6). (б) – Температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} в соединениях Co_7Se_8 и Co_7Te_8 . Прямая линия – аппроксимация данных прямой линией

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 [20]:

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

На рисунке 5а 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 [21]:

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

где γ_e и γ_n – электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в металле определяются, соответственно, флуктуирующей и статической частями локального поля $\chi_s H_{\text{hf}}$, обусловленного сверхтонким взаимодействием H_{hf} и связанного с плотностью состояний на уровне Ферми, $N(E_F) = \chi_s / 2\mu_B^2$. 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 [22]. Таким образом, в металлах, даже содержащих 3d-элементы, имеет место температурная зависимость скорости СРР корринговского типа, т. е. $1/T_1 \propto T$.

Рисунок 5 демонстрирует, что в Co_7Te_8 во всем диапазоне температур скорость СРР $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)$ пропорциональна температуре, т. е. имеет коррингоподобный характер, что является дополнительным подтверждением того, что данное соединение – это паулиевский парамагнитный металл. Что касается состава Co_7Se_8 , то в нем температурная зависимость $^{59}\left(\frac{1}{T_1}\right)$ показывает более сложную форму. В диапазоне температур $T = 200\text{--}400\text{ К}$ скорость СРР является линейной функцией температуры, однако ниже 200 К наблюдается ее куполообразная T -зависимость с широким максимумом вблизи $T_{\text{max}} = 100\text{ К}$. Наличие подобного максимума не характерно для обычных парамагнитных металлов и может служить указанием на наличие существенных электрон-электронных взаимодействий в исследуемом веществе. Действительно, рассмотренное выше выражение (7) для вклада в скорость СРР получено без учета электрон-электронных взаимодействий.

Учет таких взаимодействий приводит к зависимости скорости СРР не от однородной восприимчивости $\chi(q=0)$, а от мнимой части обобщенной магнитной восприимчивости $\chi(q, \omega)$, которая, в свою очередь, является функцией температуры [23]. Увеличение скорости СРР вследствие электрон-электронных взаимодействий в металлах определяется следующим выражением [19]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(T_1^{-1})_0}{\langle [1 - JN(E_F)F(q)]^2 \rangle}. \quad (8)$$

Здесь $(T_1^{-1})_0$ – скорость релаксации без учета взаимодействия, $F(q)$ – статическая диэлектрическая функция [18, 19], усреднение проводится по всем волновым векторам q . Мы полагаем, что именно усиление обменного электрон-электронного взаимодействия ниже 200 К является причиной нелинейной, с максимумом, T -зависимости скорости СРР в Co_7Se_8 . Возникновение такой куполообразной зависимости $1/T_1$ от температуры качественно, так же как и пик в $\chi(T)$, может быть объяснено разными формами T -зависимости каждой из величин, входящих в выражение (8).

В заключение, впервые выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения Co_7Te_8 посредством рентгенографии, измерения магнитной восприимчивости и использования ядерного магнитного резонанса ядер ^{59}Co . Также впервые проведено ЯМР-исследование селенида Co_7Se_8 . Анализ спектров ЯМР ^{59}Co позволил определить значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения этих ядер, а также выявил существенную локальную неоднородность, как зарядовую, так и магнитную, соединений Co_7Se_8 и Co_7Te_8 . Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в Co_7Te_8 сделана оценка константы сверхтонкого взаимодействия в ионах кобальта. Выяснено, что в теллуридном соединении отсутствует упорядоченность вакансий и атомов кобальта в катионных слоях, а структура Co_7Te_8 является более плоской и характеризуется существенно меньшим значением отношения параметров c_0/a_0 , чем в Co_7Se_8 . Это различие, по-видимому, является следствием большей поляризуемости ионов теллура и более высокой степени ковалентности связей Co-Te по сравнению со связями Co-Se . В результате того, что увеличение межатомных расстояний при переходе от Co_7Se_8 к Co_7Te_8 происходит преимущественно в плоскости, это не привело к большей локализации 3d электронов и появлению магнитных моментов на атомах кобальта, как можно было ожидать. Соединение Co_7Te_8 ока-

залось даже ближе к классическим парамагнетикам Паули, чем Co_7Se_8 . Показано, что причиной немонотонного изменения с температурой магнитной восприимчивости и скорости спин-решеточной релаксации в соединении Co_7Se_8 могут являться сильные электрон-электронные корреляции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 22-12-00220).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

1. C. I. Pearce, R. A. D. Patrick, and D. J. Vaughan, *Rev. Mineral. Geochem.* **61**, 127 (2006).
2. H. Wang and I. Salveson, *Phase Transitions* **78**, 547 (2005).
3. T. Kamimura, *J. de Physique* **49**, 191 (1988).
4. A. V. Powell, P. Vaquero, K. S. Knight, L. C. Chapon, and R. D. Sánchez, *Phys. Rev. B* **70**, 014415 (2004).
5. M. Kawaminami and A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 924 (1967).
6. A. F. Andresen and J. Leciejewicz, *J. Physique* **25**, 574 (1964).
7. V. L. Miller, W. L. Lee, G. Lawes, N.-P. Ong, and R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **178**, 1508 (2005).
8. N. V. Baranov, P. N. G. Ibrahim, N. V. Selezneva, A. F. Gubkin, A. S. Volegov, D. A. Shishkin, L. Keller, D. Sheptyakov, and E. A. Sherstobitova, *J. Phys. Condens Matter* **27**, 286003 (2015).
9. П. Н. Г. Ибрахим, Дис. канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург, УрФУ (2015).
10. H. Kobayashi, M. Sato, T. Kamimura, H. Onodera, N. Kurodo, and Y. Yamaguchi, *J. Physics: Condens. Matter* **9**, 515 (1997).
11. W. G. Marshall, R. J. Nemes, J. S. Loveday, S. Klotz, J. M. Besson, G. Hamel, and J. B. Parise, *Phys. Rev. B* **61**, 11201 (2000).
12. J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, and X. Sun, *Adv. Mater.* **28**, 215 (2016).
13. K. O. Klepp and K. L. Komarek, *Monatsh. Chem.* **104**, 105 (1973).
14. F. J. Garcia-Garcia, A. Larsson, L. Noren, and R. L. Withers, *Solid State Sciences* **6**, 725 (2004).
15. H. Ikeda, M. Shirai, N. Suzuki, and K. Motizuki, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 159 (1995).
16. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ # 2018663091. Simul 2018. А. П. Геращенко, С. В. Верховский, А. Ф. Садыков, А. Г. Смольников, Ю. В. Пискунов, К. Н. Михалев, Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
17. А. Абрагам, *Ядерный магнетизм*, ИЛ, М. (1963), 551 с.
18. Ж. Винтер, *Магнитный резонанс в металлах*, Мир, М. (1976), 288 с.
19. *Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах: избранные лекции и обзоры*, пер. с англ., Мир, М. (1970), 368 с.
20. A. Narath, *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967).
21. J. Korringa, *Physica* **16**, 601 (1950).
22. Y. Obata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 1020 (1963).
23. T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 516 (1963).