

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.9:537.6

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Fe_7S_8 И Fe_7Se_8

© 2022 г. Д. Ф. Акрамов^а*, Н. В. Селезнева^а, П. Н. Г. Ибрахим^б, В. В. Майков^с,
Е. М. Шерокалова^а, Д. К. Кузнецов^а, Н. В. Баранов^с

^аИнститут естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^бFaculty Petroleum Engineering and Mining Suez University, Salah nessim st, Suez, Egypt

^сИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: akramov.danil@urfu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 26.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

С использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и магнитных измерений проведены исследования изменений структуры и магнитных свойств слоистых ферромагнитных соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 в зависимости от длительности обработки в шаровой мельнице. Показано, что механическая обработка приводит к резкому уменьшению размера областей когерентного рассеяния, росту микронапряжений, подавлению аномалий намагниченности, связанным с низкотемпературными фазовыми превращениями, значительному уменьшению результирующей намагниченности и немонотонному изменению коэрцитивной силы. Выявленные изменения в поведении намагниченности обсуждаются с учетом возможного перераспределения вакансий в катионных слоях в процессе механической обработки.

Ключевые слова: халькогениды переходных металлов, слоистая дефектная структура, ферромагнитное упорядочение, механическое измельчение, намагниченность, коэрцитивная сила

DOI: 10.31857/S0015323022030020

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сплавы и соединения, магнетизм которых обусловлен только присутствием в них атомов железа, в подавляющем большинстве проявляют свойства, характерные для магнитно-мягких материалов. Малые значения коэрцитивной силы в таких материалах связывают с низкой магнитокристаллической анизотропией. Однако существует небольшое число железосодержащих соединений, в которых наблюдается необычно большой магнитный гистерезис. К ним относятся халькогенидные соединения со слоистой структурой типа NiAs [1, 2]. В монокристаллах соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ при охлаждении ниже 160 К наблюдали ферромагнитное упорядочение, коэрцитивную силу до $H_c = 70$ кЭ при 2 К и поле анизотропии H_a около 500 кЭ [3–5]. Значения коэрцитивной силы $H_c \approx (10–55)$ кЭ при низких температурах были выявлены в интеркалированных соединениях $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0.25 \leq x \leq 0.6$) [6–11].

В слоистых халькогенидах железа Fe_{1-x}X ($0 \leq x \leq 0.25$) из-за большой концентрации атомов железа наблюдаются более высокие температуры

магнитного упорядочения: 590, 450 и 330 К в соединениях Fe_7S_8 , Fe_7Se_8 и Fe_3Se_4 [12–14], а также значительная магнитокристаллическая анизотропия, которую связывают с частично размороженным орбитальным моментом у ионов железа. Согласно данным по рентгеновскому круговому дихроизму, для Fe_7S_8 орбитальный вклад в полный магнитный момент Fe составляет около 15% [15]. В соединениях Fe_{1-x}X с дефектной структурой типа NiAs наблюдаются различные типы магнитного упорядочения. В частности, магнитные моменты атомов железа в соединениях Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 упорядочены ферромагнитно внутри слоев, но связь между соседними слоями является антиферромагнитной [12, 16, 17]. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое это приводит к появлению результирующей намагниченности и ферромагнетизму. Для этих соединений характерно также упорядочение вакансий в катионных слоях, что приводит к образованию сверхструктур с увеличенным периодом в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, по сравнению со структурой NiAs. Стоит отметить, что в соединении Fe_7S_8 , обладающем моноклинной 4С-струк-

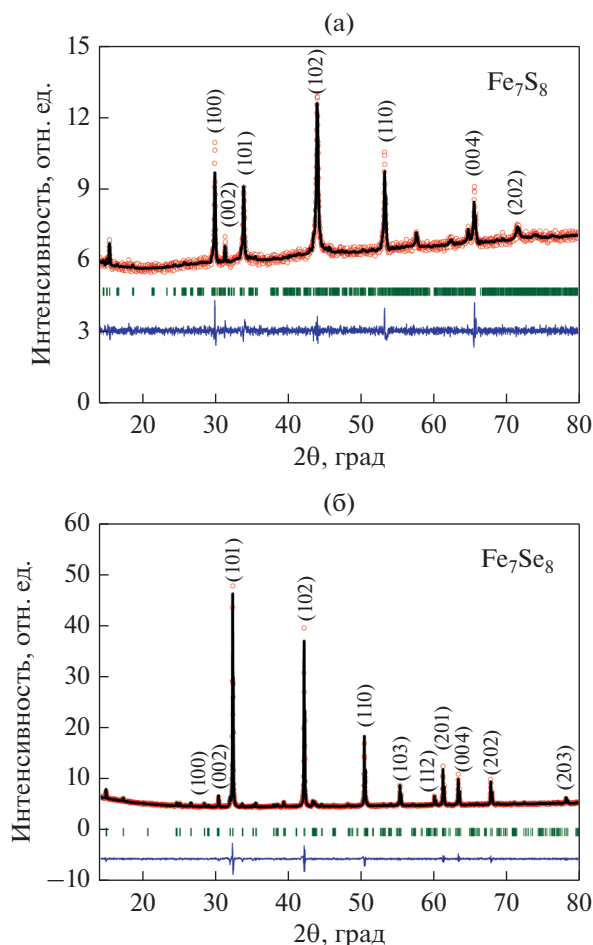


Рис. 1. Дифрактограммы соединений Fe_7S_8 (пространственная группа $C2/c$) (а) и Fe_7Se_8 (пространственная группа $P3_121$) (б): точки – наблюдаемый профиль, линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая. Вертикальные штрихи показывают положение рефлексов; индексы Миллера относятся к структуре типа NiAs ; сверхструктурные рефлексы не обозначены.

турой с учетверенным параметром c по отношению к структуре NiAs , в области температур (32–33) К наблюдается фазовый переход Беснуса, сопровождающийся аномалиями различных физических свойств [18–20]. В селенидном соединении Fe_7Se_8 наблюдается спин-переориентационный (СП) фазовый переход, связанный с изменением ориентации магнитных моментов из плоскости c в направлении оси c при охлаждении от комнатной температуры [21]. В Fe_7Se_8 со структурой $4C$ изменение ориентации моментов происходит плавно ниже ~ 220 К, а в образцах со структурой $3C$ наблюдается скачкообразный СП-переход при температуре около 125 К [14, 22].

Исследования соединений Fe_{1-x}X ($0 \leq x \leq 0.25$), полученных гидротермальными методами в наноструктурированном состоянии, показали, что изменения в морфологии частиц и умень-

шение их размеров могут оказывать значительное влияние на их магнитные характеристики. Было обнаружено, что при размере частиц Fe_3Se_4 порядка 100 нм коэрцитивная сила может достигать 40 кЭ при $T = 10$ К и 4 кЭ при комнатной температуре [23, 24]. Исследования порошковых образцов природного пирротина (Fe_7S_8), полученных механическим измельчением, также выявили значительный рост коэрцитивной силы (до ~ 1 кЭ при комнатной температуре) при уменьшении размеров частиц до ~ 1 мкм [25, 26].

Целью настоящей работы является изучение влияния механической обработки в шаровой мельнице на структурные и магнитные характеристики образцов ферромагнитных соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов медленно нагревали до температуры 950°C в течение суток и отжигали при этой температуре в течение 2 нед. После проводили гомогенизационный отжиг при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение одной недели с последующим медленным охлаждением.

Рентгенографическая аттестация синтезированных образцов проведена на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Механическую обработку осуществляли в вибрационной мельнице со ступкой и шарами из латуни в атмосфере аргона для предотвращения окисления образцов. Объем ступки составлял 110 мл, масса шаров – 200 г., масса образца – 5 г. Время активации составляло $\tau = 1, 3$ и 7 ч.

Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов в температурном интервале (2–300) К и в магнитных полях до 70 кЭ проводили на СКВИД-магнитометре MPMS (Quantum Design), в интервале температур (300–1000) К – на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407. Исследование морфологии поверхности образцов осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Auriga, Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики синтезированных образцов, предназначенных для последующего размола и исследования, была выполнена аттестация их структуры и магнитных свойств. На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы исходных образцов Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 . Синтезированный пирротин не содержит посторонних фаз и кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами

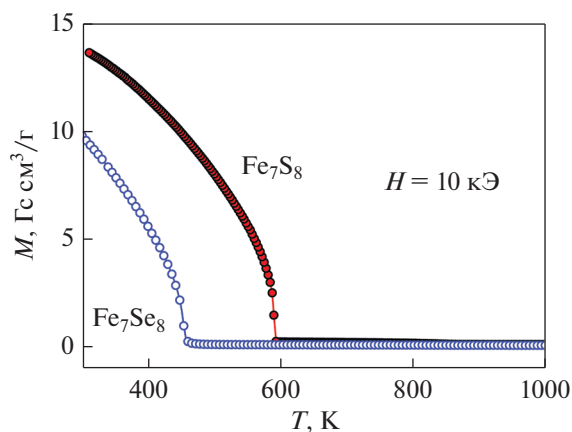


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности для соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 при 10 кЭ.

элементарной ячейки $a = 12.000(6) \text{ \AA}$, $b = 6.989(3) \text{ \AA}$, $c = 22.801(0) \text{ \AA}$ и $\beta = 90.732^\circ$ (пространственная группа $C2/c$), что хорошо согласуется с данными, опубликованными для соединения Fe_7S_8 со структурой 4C [18]. Образец Fe_7Se_8 также является однофазным и имеет гексагональную структуру типа 3C с утроенным параметром c по отношению к базовой ячейке NiAs (пространственная группа $P3_121$, $a = 7.230(5) \text{ \AA}$, $c = 17.605(3) \text{ \AA}$), что также находится в согласии с литературными данными [17, 27, 28].

Измерения температурных зависимостей намагниченности соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 (рис. 2) выявили магнитные фазовые переходы из ферромагнитного состояния в парамагнитное при 590 и 450 К, соответственно, что было установлено ранее [12, 14].

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 , подвергнутых механической обработке в течение разного времени. Как видно, с ростом времени размола τ падает интенсивность рефлексов и увеличивается их ширина. Сверхструктурные рефлексы на рентгенограммах в случае Fe_7S_8 наблюдаются даже после размола при $\tau = 3$ ч, в то время как в образцах Fe_7Se_8 они не выявляются уже после часового размола. Уширение рефлексов, по-видимому, связано с уменьшением размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и увеличением микронапряжений, возникающих вследствие механического воздействия. В Fe_7Se_8 при измельчении более 1 ч на рентгенограммах появляются дополнительные пики (отмечены символом *), а также наблюдается заметный сдвиг положения основных рефлексов в сторону больших значений 2θ . Дополнительные рефлексы указывают на появление в образцах посторонней фазы на основе CuSe из-за взаимодействия селена с материалом ступки и шаров. С появлением такой фазы, скорее всего, связан и

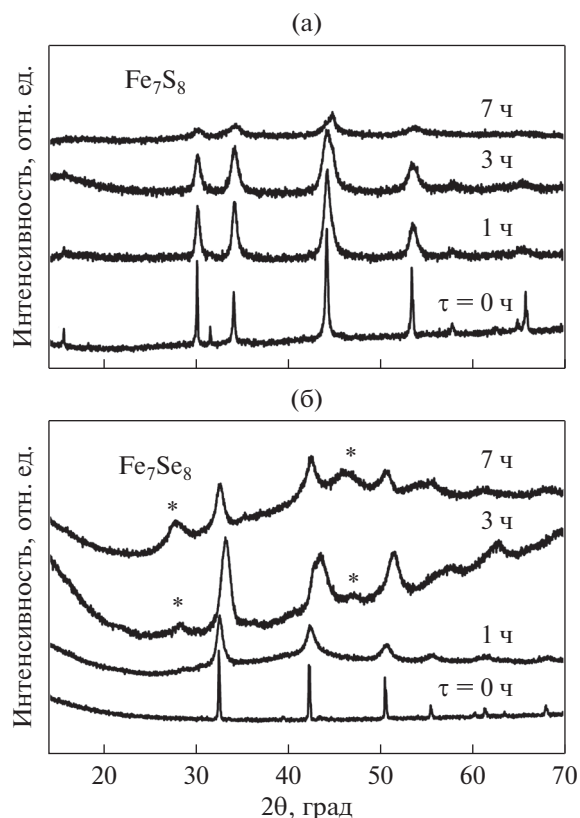


Рис. 3. Дифрактограммы соединений Fe_7S_8 (а) и Fe_7Se_8 (б) до размола ($\tau = 0$ ч) и после размола в течение разного времени. Символом (*) отмечены рефлексы, принадлежащие дополнительной фазе на основе CuSe.

сдвиг рефлексов основной фазы из-за ее обеднения селеном.

По рентгеновским данным с помощью метода Вильямсона–Холла [29] была выполнена оценка изменений величины микронапряжений ϵ , которая характеризует относительное изменение межплоскостного расстояния, и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в образцах в результате механической обработки различной длительности. Как можно видеть из рис. 4, если для исходного Fe_7S_8 ОКР составляла ≥ 250 нм, то после одного часа обработки размер ОКР уменьшился до значения около 2 нм. Оценка ОКР для образца Fe_7Se_8 дала значение ~ 12 нм при $\tau = 1$, а при дальнейшем увеличении τ размер ОКР уменьшился до ~ 2 нм. С ростом времени размола происходит монотонное увеличение микронапряжений (рис. 4). Полученные данные позволяют заключить, что уширение рефлексов на рентгенограммах при $\tau > 1$ ч (рис. 3) в основном связано с ростом микронапряжений в частицах.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) поверхности образцов Fe_7S_8 после механической обработки показала, что после размола в

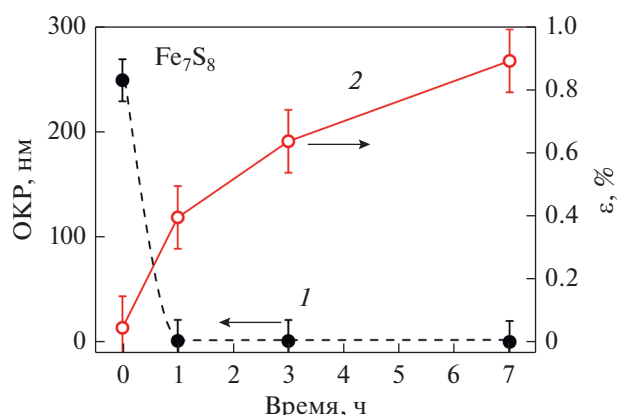


Рис. 4. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) (1) и величины микронапряжений ε (2) от времени размола.

течение часа в образце присутствуют частицы размером от 50 до 500 нм (рис. 5). Увеличение времени размола до 7 ч привело к увеличению доли частиц размером 50–200 нм и образованию агломератов (рис. 5б). Следует отметить, что размеры частиц Fe_7S_8 после размола при $\tau > 1$ ч. оказались меньше критического размера однодоменности, который по разным оценкам [25, 26] составляет от 1.6 мкм до 3 мкм.

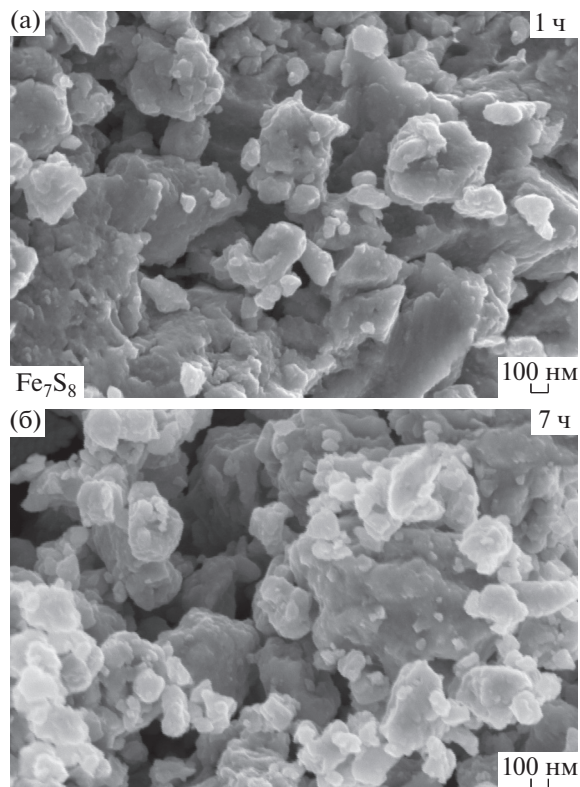


Рис. 5. Микрофотографии поверхности образца Fe_7S_8 после 1 (а) и 7 ч (б) размола.

С целью определения влияния механической активации на магнитное состояние образцов Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 , были измерены температурные (рис. 6) и полевые (рис. 7) зависимости намагниченности до и после размола. На зависимости $M(T)$ для Fe_7S_8 в исходном состоянии ($\tau = 0$) наблюдается аномалия при температуре около 32 К, которая связана с переходом Беснуса [18, 19]. Наличие такого перехода характерно для Fe_7S_8 с моноклинной структурой типа 4С. Как следует из рис. 6, механическая обработка приводит к исчезновению аномалии, связанной с низкотемпературным фазовым превращением в Fe_7S_8 и к снижению намагниченности. Отметим, что уменьшение аномального изменения намагниченности в окрестности перехода Беснуса в Fe_7S_8 наблюдали также в работе [30] при уменьшении размера частиц от 250 до ~5 мкм.

Учитывая, что при размоле Fe_7S_8 происходит уменьшение размеров ОКР и рост микронапряжений, можно предположить, что исчезновение аномалий в области низкотемпературного фазового перехода является следствием изменений локального окружения атомов Fe и перераспределения вакансий в структуре частиц. Что касается Fe_7Se_8 , то в результате размола произошло существенное размытие аномалии в области СП пере-

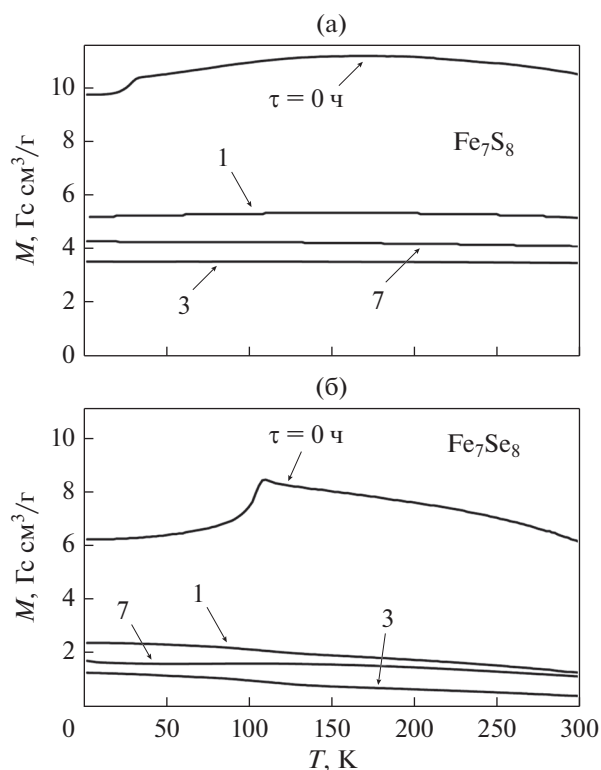


Рис. 6. Температурные зависимости намагниченности соединений Fe_7S_8 (а) и Fe_7Se_8 (б) при $\tau = 0, 1, 3$ и 7 ч при $H = 1$ кЭ.

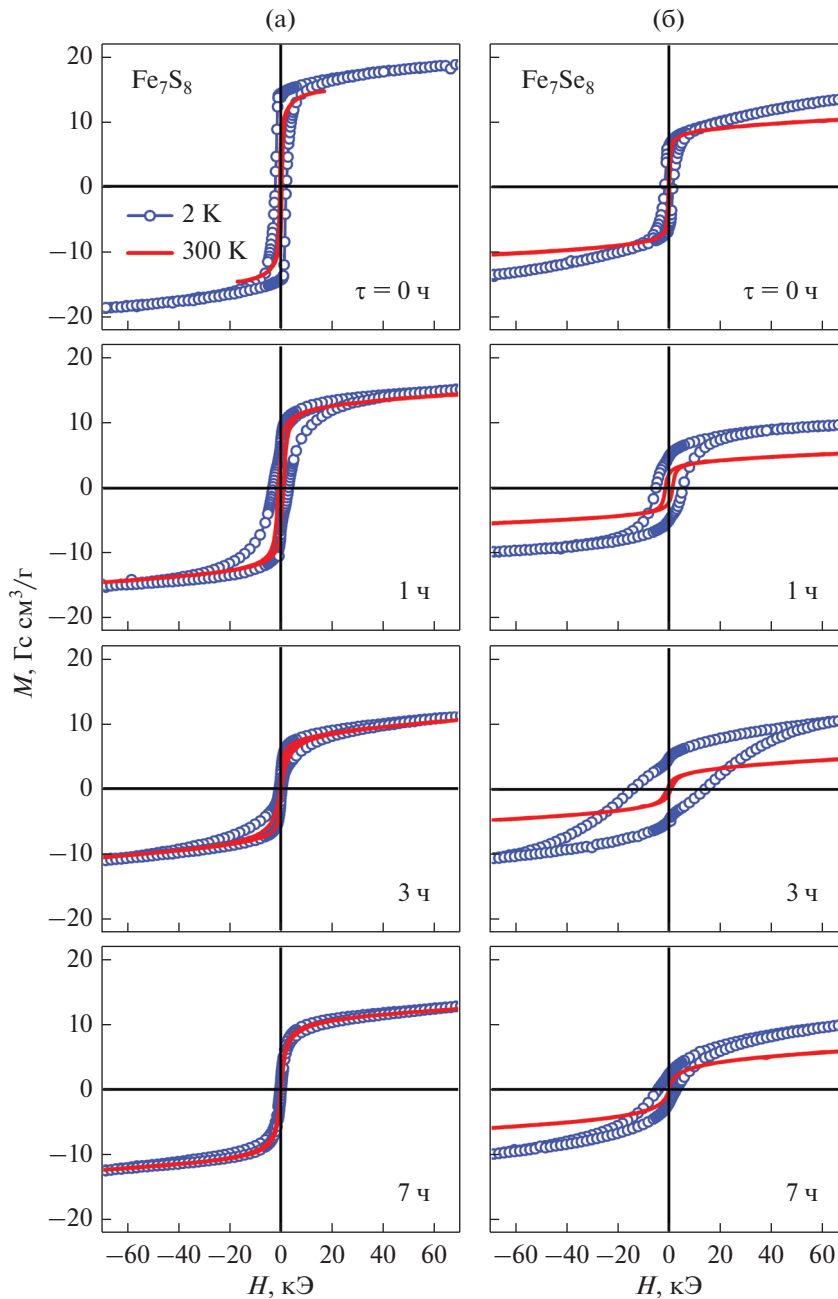


Рис. 7. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 2 и 300 К на образцах Fe₇S₈ (а) и Fe₇Se₈ (б) при различных временах размола.

хода при $T \sim 120$ К, а также и уменьшение намагниченности, измеренной в поле 1 кЭ (рис. 6б). Как следует из полевых зависимостей намагниченности, представленных на рис. 7 для $T = 2$ и 300 К, при увеличении времени размола происходит уменьшение намагниченности обоих соединений в высоких полях. В случае Fe₇Se₈ заметно изменяется также форма и ширина петли гистерезиса. Из данных, приведенных на рис. 8, следует, что уменьшение намагниченности, измеренной в

поле 70 кЭ при 2 К, достигает 40% после размола при $\tau = 3$ ч для Fe₇S₈ и около 27% при $\tau = 1$ ч для Fe₇Se₈.

Учитывая тот факт, что исследуемые соединения обладают антиферромагнитным расположением магнитных моментов атомов Fe в соседних слоях, перераспределение вакансий, активированное механической обработкой, по-видимому, является основной причиной существенного уменьшения результирующей намагниченности образцов. По-

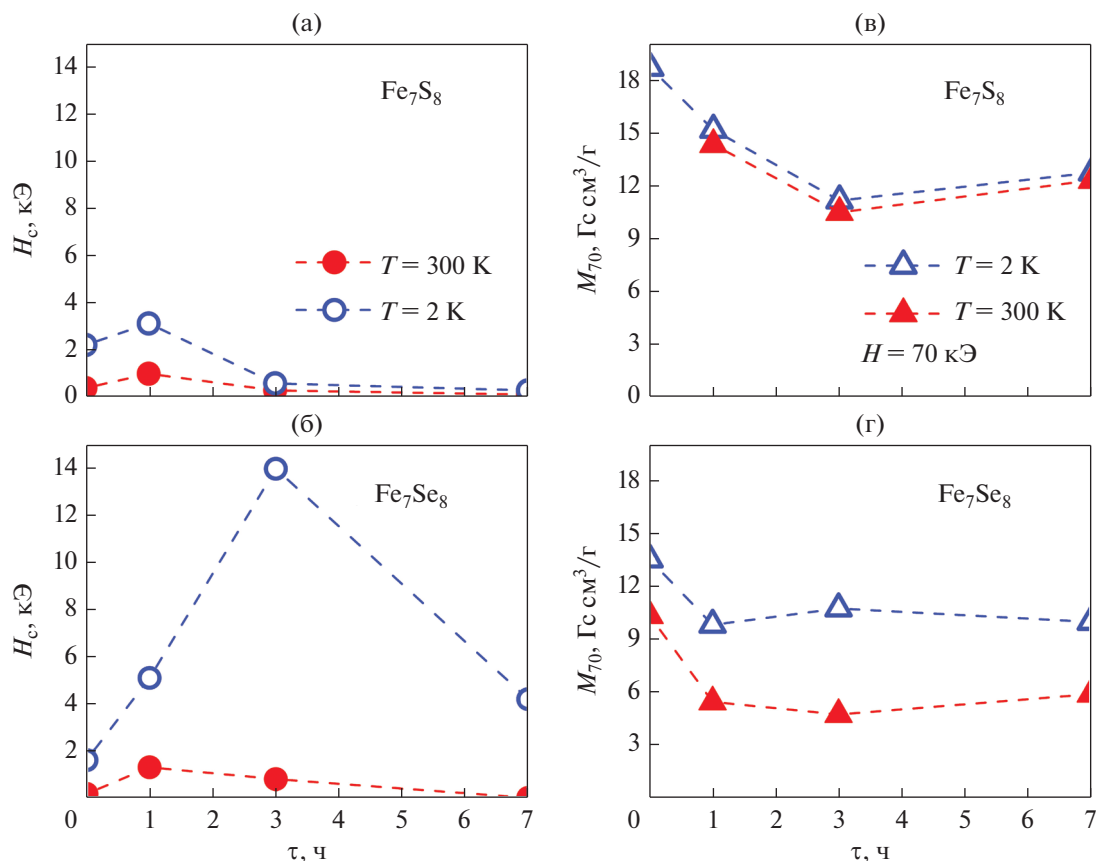


Рис. 8. Зависимости коэрцитивной силы (а, б) и намагниченности при $H = 70$ кЭ (в, г) от времени размола при $T = 2$ и $T = 300$ К для соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 .

явление вакансий в катионных слоях, которые были полностью заполнены атомами Fe до механической активации, может приводить к уменьшению раскомпенсации намагниченности магнитных подрешеток. Как следует из рис. 8, при увеличении времени механообработки более 3 ч существенных изменений высокополевой намагниченности не происходит. На рис. 8. представлены также зависимости коэрцитивной силы соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 от времени размола. Видно, что коэрцитивная сила обоих соединений ведет себя немонотонно от времени измельчения. Так, размол Fe_7S_8 в течение одного часа приводит к увеличению H_c от 2.2 до 3.1 кЭ при $T = 2$ К и от 0.4 до 1 кЭ при $T = 300$ К, однако дальнейшая обработка сопровождается падением коэрцитивной силы до 0.3 кЭ при $T = 2$ К и 0.13 кЭ при комнатной температуре. Следует отметить, что полученные нами значения H_c для Fe_7S_8 после часового размола по порядку величины согласуются с опубликованными недавно данными для однодоменных частиц пирротина с моноклинной 4С структурой (2.76 кЭ при 10 К и 0.77 кЭ при комнатной температуре) [18]. Более существенные изменения коэрцитивной силы при низких температурах наблюда-

ются для соединения Fe_7Se_8 . Как следует из рис. 8, значение H_c при $T = 2$ К возрастает с размолом до максимального значения 14 кЭ при $\tau = 3$ ч, после чего наблюдается снижение до 4.2 кЭ при $\tau = 7$ ч. Возможно, что повышенные значения H_c , а также увеличение наклона петли гистерезиса в области необратимых изменений $M(H)$ при $\tau = 3$ ч (рис. 7) обусловлены появлением второй фазы и, как следствие, неоднородностью химического состава частиц в образцах Fe_7S_8 . При комнатной температуре изменения $H_c(\tau)$ образцов Fe_7Se_8 менее выражены, что может быть связано с близостью температуры измерения к температуре магнитного упорядочения этого соединения (рис. 2). Отметим, что повышенное значение коэрцитивной силы (до 25 кЭ при 5 К) наблюдали ранее в работе [31] на обедненных селеном наночастицах $\text{Fe}_{6-7}\text{Se}_8$, которые были получены методом термического разложения в органическом растворителе при повышенных температурах. Снижение H_c при увеличении времени размола более 1 ч в случае Fe_7S_8 (рис. 8а) и более 3 ч в Fe_7Se_8 (рис. 8б), по-видимому, обусловлено облегчением процессов перемагничивания из-за образования агломератов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены поликристаллические образцы ферромагнитных соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 , структурные и магнитные характеристики которых хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее другими авторами. Была выполнена механическая обработка образцов в шаровой вибрационной мельнице в инертной атмосфере и проведено исследование изменений их структурных и магнитных характеристик в зависимости от продолжительности обработки. Анализ данных по рентгеновской дифракции показал, что в процессе измельчения у образцов обоих соединений сохраняется исходный структурный тип NiAs, однако происходит существенное уменьшение размера областей когерентного рассеяния (до 2 нм) и значительный рост микронапряжений. Сканирующая электронная микроскопия показала, что при длительных временах обработки происходит агломерация частиц. Обнаружено, что размол приводит к значительному (до 30%) падению намагниченности соединений, а также к подавлению аномалий в области низкотемпературных фазовых превращений (перехода Беснуса в Fe_7S_8 и спин-переориентационного перехода в Fe_7Se_8). Поскольку соединения обладают слоистой структурой и антиферромагнитным расположением магнитных моментов Fe в соседних слоях, перераспределение катионных вакансий между слоями под действием механической активации приводит к уменьшению компенсации намагниченности подрешеток. Этот механизм, по-видимому, является основной причиной выявленных изменений в поведении намагниченности. Установлено, что механоактивация оказывает значительное влияние на гистерезисные свойства образцов. В Fe_7Se_8 наблюдается максимальное значение коэрцитивной силы $H_c = 14$ кЭ при $T = 2$ К после трехчасовой обработки, дальнейшая механообработка приводит к снижению H_c . Наряду с уменьшением размеров частиц и изменениями в их структуре, на поведение $H_c(\tau)$ образцов Fe_7Se_8 , по-видимому, оказывает влияние и изменение химического состава частиц из-за появления второй фазы на основе CuSe. В случае Fe_7S_8 значения H_c , полученные после часового размола, по порядку величины согласуются с опубликованными данными для однодоменных частиц пирротина с моноклинной 4C-структурой.

Работа подготовлена при финансовой поддержке программы УрФУ, проект ППК 3.1.1.1.Г-20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baranov N.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. Magnetism of compounds with a layered crystal structure // Phys. Met. Metal. 2011. V. 112. P. 711–744.
2. Baranov N.V., Selezneva N.V., Kazantsev V.A. Magnetism and superconductivity of transition metal chalcogenides // Phys. Met. Metal. 2018 V. 119. P. 1301–1304.
3. Morosan E., Zandbergen H.W., Lu Li, Minhyea Lee, Checkelsky J.G., Heinrich M., Siegrist T., Ong N.P., Cava R.J. Sharp switching of the magnetization in $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 104401.
4. Choi Y.J., Kim S.B., Asada T., Park S., Weida Wu., Horibe Y., Cheong S.-W. Giant magnetic coercivity and ionic superlattice nano-domains in $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ // EPL. 2009. V. 86. P. 37012.
5. Chen C.-W., Chikara S., Zapf V.S., Morosan E. Correlations of crystallographic defects and anisotropy with magnetotransport properties in Fe_xTaS_2 single crystals ($0.23 < x < 0.35$) // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. № 5. P. 054406.
6. Negishi H., Shoube A., Takahashi H., Ueda Y., Sasaki M., Inoue M. Magnetic properties of intercalation compounds M_xTiS_2 (M = 3d transition metal) // J. Magn. Mater. 1987. V. 67. P. 179–186.
7. Baranov N.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Proshkin A.V., Gubkin A.F., Keller L., Volegov A.S., Proskurina E.P. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ // J. Physics: Condensed Matter. 2013. V. 25. P. 066004.
8. Baranov N.V., Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Baglaeva Y.A., Ovchinnikov A.S., Tereshchenko A.A., Gorbunov D.I., Volegov A.S. Magnetic phase transitions, metastable states, and magnetic hysteresis in the antiferromagnetic compounds $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 024430.
9. Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Shishkin D.A., Baranov N.V. Crystal structure, magnetic state and electrical resistivity of $\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}(\text{S,Se})_2$ as affected by anionic substitutions // Mater. Res. Express. 2017. V. 4. P. 106102.
10. Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. Multiple magnetic states and irreversibilities in the Fe_xTiS_2 system // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 064411.
11. Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. Remnant magnetoresistance and virgin magnetic state in $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ // J. Magn. Mater. 2021. V. 519. P. 167480.
12. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulfide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): Polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transit. 2005. V. 78. P. 547–567.
13. Bishwas M.S., Das R., Poddar P. Large Increase in the Energy Product of Fe_3Se_4 by Fe-Site Doping // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 4016–4022.
14. Radelytskyi I., Aleshkevych P., Gawrylyuk D.J., Berkowski M., Zajarniuk T., Szewczyk A., Gutowska M., Hawelek L., Wlodarczyk P., Fink-Finowicki J., Minikayev R., Diduszko R., Konopelnyk Y., Kozłowski M., Puz'niak R., Szymczak H. Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 143902.

15. *Letard I., Sainctavit P. Deudon C.* XMCD at Fe $L_{2,3}$ edges, Fe and S K edges on Fe_7S_8 // *Phys. Chem. Miner.* 2007. V. 34. P. 113–120.
16. *Powell A.V., Vaqueiro P., Knight K.S., Chapon L.C., Sánchez R.D.* Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : A powder neutron-diffraction study // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 014415.
17. *Andresen A.F., Leciejewicz, J.* A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 . *J. Phys. (Paris).* 1964. V. 25. P. 574–578.
18. *Koulialias D., Lesniak B., Schwotzer M., Weidler P.G., Löffler J.F., Gehring A.U.* The Besnus Transition in Single-Domain 4C Pyrrhotite // *Geoch., Geoph., Geosy.* 2019. V. 20. № 11. P. 5216–5224.
19. *Haines C.R.S., Dutton S.E., Volk M.W.R., Carpenter M.A.* Magnetoelastic properties and behaviour of 4C pyrrhotite, Fe_7S_8 , through the Besnus transition // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2020. V. 32. P. 405401.
20. *Koulialias D., Canevet E., Charilaou M., Weidler P.G., Löffler J.F., Gehring A.U.* The relation between local structural distortion and the low-temperature magnetic anomaly in Fe_7S_8 // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2018. V. 30. P. 425803.
21. *Kamimura T.* On the Spin Axis Transition in Fe_7Se_8 (3c) // *J. Phys. Soc. Japan.* 1977. V. 43. P. 1594–1599.
22. *Konopelnyk Y., Radelytskyi I., Iwanowski P., Gawryluk D.J., Berkowski M., Diduszko R., Fink-Finowicki J., Szymczak H., Puzniak R.* Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals // *J. Magn. Magn.* 2021. V. 543. P. 168626.
23. *Zhang H., Long G., Li D., Sabirianov R., Zeng H.* Fe_3Se_4 Nanostructures with Giant Coercivity Synthesized by Solution Chemistry // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 3769–3774.
24. *Long G., Zhang H., Li D., Sabirianov R., Zhang Z., Zeng H.* Magnetic anisotropy and coercivity of Fe_3Se_4 nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 202103.
25. *Clark D.A.* Hysteresis properties of sized dispersed monoclinic pyrrhotite grains // *Geophys. Res. Lett.* 1984. V. 11. № 3. P. 173–176.
26. *O'Reilly W., Hoffmann V., Chouker A.C., Soffel H. C., Menyeh A.* Magnetic properties of synthetic analogues of pyrrhotite ore in the grain size range 1–24 μm // *Geophys. J. Int.* 2000. V. 142. P. 669–683.
27. *Menyeh A., O'Reilly W.* The coercive force of fine particles of monoclinic pyrrhotite (Fe_7S_8) studied at elevated temperature // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1995. V. 89. P. 51–62.
28. *Harris S.B., Camata R.P.* X-ray diffraction data and analysis to support phase identification in FeSe and Fe_7Se_8 epitaxial thin films // *J. Cryst. Growth.* 2019. V. 27. P. 104778.
29. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-Ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.
30. *Dekkers M.J.* Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low-temperature transition at 34 K // *Geophys. Res. Lett.* 1989. V. 16. P. 855–858.
31. *Lyubutin I.S., Lin C.R., Funtov K.O., Dmitrieva T.V., Starchikov S.S., Siao Y.J., Chen M.L.* Structural, magnetic, and electronic properties of iron selenide $Fe_{6-7}Se_8$ nanoparticles obtained by thermal decomposition in high-temperature organic solvents // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 044704.