

铬元素掺杂对 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 磁性物理性能影响研究

董晓曦, 钟承权, 王 军*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 利用溶剂热法合成了单斜 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒 ($0 \leq x \leq 2.5$). 随着铬掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒 X 射线衍射的峰位置向左偏移, 这是由于晶格常数发生改变引起的. 而 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒 ($x > 0.3$) 晶胞体积的扩张则是由于磁性离子之间的铁磁相互作用增强造成的, 从而导致了 Fe_3Se_4 的居里温度从 321 K 显著增加到 $\text{Fe}_{2.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Se}_4$ 的 348 K, 明显不同于块体材料的磁性. 低温矫顽力分析显示出明显的增长趋势, 从 Fe_3Se_4 纳米颗粒的 28 kOe 增加到 $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米颗粒的 42 kOe, 但在进一步提高铬的掺杂量时, 矫顽力则会逐渐降低.

关键词: $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒; 居里温度; 矫顽力

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 05-0086-05

在过去的几十年中, 磁性纳米材料的磁性由于不同于块体材料而引起人们的关注, 尤其是硬磁材料, 这为高密度数据存储和医疗设备等的广泛应用提供了可能. 与传统的物理过程相比, 化学合成方法可以通过改变反应条件来合成尺寸与形貌可控的均匀磁性纳米材料. 通过化学方法制备出的 FePt 纳米颗粒通常呈现出无序面心立方结构, 在纳米尺度上无铁磁性^[1]; 然而, 经过高温退火处理后, 面心立方结构的 FePt 纳米颗粒将转换为面心四方结构, 其矫顽力(H_c)在室温下达到 30 kOe^[2]. 迄今为止, 化学方法在合成高矫顽力和高纯的 SmCo 和 NdFeB 纳米颗粒方面已经取得了成功. 之后又发展出两步合成法, 通过 Co 包裹 Sm_2O_3 的核壳结构经高温退火处理制备 SmCo 纳米颗粒. 在室温下, 制得的 SmCo 纳米颗粒矫顽力达到 12 kOe^[3]. 然而, FePt 和 SmCo 纳米材料中含有贵金属和稀土元素, 因此面临着高成本, 资源短缺, 合成复杂以及需要高温处理等问题. 所以, 有必要找出一种新的不含稀土元素的硬磁材料.

人们自 20 世纪 50 年代以来就开始研究硒铁化合物(FeSe_x)^[4-5]. 其中, Fe_3Se_4 和 Fe_7Se_8 是亚铁磁性的, 分别具有 314 和 450 K 的居里温度(T_C). 研究表

明亚铁磁性 Fe_3Se_4 纳米结构具有较大的矫顽力, 在室温与 10 K 下分别能达到约 4 和 30 kOe. 由于巨大的矫顽力, 这种铁硫族化合物从高密度数据存储介质到永磁体均具有很好的应用潜力^[5-6]. 然而, 由于 Fe_3Se_4 纳米结构的居里温度仅略高于 300 K, 而它在 300 K 下的矫顽力又不够大, 这限制了 Fe_3Se_4 的应用. 为提高 Fe_3Se_4 基纳米结构的室温磁性性能, 人们提出利用其他过渡金属元素替代铁原子^[7-8]. 如钴替换铁原子, $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的矫顽力和居里温度均降低, 当 $x=0.2$ 时室温矫顽力变为 0^[9]; 利用锰原子进行铁位替代, $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Se}_4$ 纳米结构在室温下磁化强度从 $x=0$ 时的 $4.84 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $x=0.03$ 时的 $7.54 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 但室温下的矫顽力有所降低, 居里温度则几乎保持不变^[8]. Fe_3Se_4 的亚铁磁性是由于在 c 面内的铁磁(FM)排列, 具有有序的 Fe 空位, 其在相邻的 Fe 平面中以反铁磁性(AFM)与 Fe 磁矩耦合. 而反铁磁性的 Cr_3Se_4 具有单斜结构, 与 Fe_3Se_4 相似, 这里用 Cr 原子取代 Fe 原子可以提高 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 体系的居里温度^[10-11].

本文通过溶剂热法合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒. 利用 Cr 原子做铁位替换, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒居里温度有明显升高. 当 $x=0 \sim 0.7$ 时, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗

收稿日期: 2017-12-27.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11474174).

第一作者: 董晓曦(1992-), 男, 河南新乡人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 磁性纳米材料. E-mail: 1511071444@nbu.edu.cn

*通信作者: 王军(1969-), 男, 江西丰城人, 教授, 主要研究方向: 磁性纳米材料. E-mail: wangjun2@nbu.edu.cn

粒的矫顽力明显增加, 但是随着铬掺杂量继续增加, 矫顽力则随之降低. 高温热处理可以不可逆地改变 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒晶格结构并降低其磁性. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒居里温度及矫顽力的增加, 是由于掺杂使晶胞体积增加, 磁相互作用增强.

1 实验

1.1 药品

$\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒使用商用合成试剂. 乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 98%)和油胺(OLA, 80%~90%)、硒粉(Se, 99.999%)、乙酰丙酮铬($\text{Cr}(\text{acac})_3$, 98%)、正己烷(98%)、甲醇(99.7%)和乙醇(99.7%).

1.2 样品合成

将铁、铬按照不同的物质的量比, 通过溶剂热法在氮气气氛下合成 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒(其中 $0 \leq x \leq 2.5$), 在四口烧瓶中加入 20 mL 油胺, 再加入一定比率的乙酰丙酮铁与乙酰丙酮铬, 通入氮气, 以 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 180°C 并持续加热 20 min. 冷却至室温后, 加入一定比率的硒粉. 同样在氮气气氛下, 将溶液升温至 120°C 并持续加热 1 h, 去除混合物中的水分和空气. 缓慢升温至 200°C 并持续加热 1 h. 最后, 以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300°C 并持续加热 1 h. 将溶液冷却至室温, 用乙醇和正己烷反复离心 3 次后制得 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒.

1.3 样品的表征

利用铜辐射源, 从 $20^\circ\sim 70^\circ$ 测得 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的 X 射线衍射(XRD)图谱, 样品的大小和形貌利用 SU-70 型扫描电子显微镜分析. 样品的元素成分利用 X 射线能谱仪分析. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的磁性利用振动样品磁强计进行分析测量.

2 结果与讨论

由图 1 分析可知, 所有 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒都是单晶结构. $x=0$ 时, X 射线衍射峰与 Fe_3Se_4 标准卡(71-2250)吻合, 具有 $I2/m(12)$ 空间群的单斜结构, 其晶胞的晶格参数分别为 $a=0.6208\text{ nm}$, $b=0.3541\text{ nm}$, $c=1.1281\text{ nm}$, $\beta=91.807^\circ$. 由 X 射线衍射图谱与谢乐公式 $D=K\lambda/(B\cos\theta)$ 计算得到 Fe_3Se_4 纳米颗粒的晶粒尺寸约为 40 nm , 其中 D 是晶粒的平均尺寸; K 是无量纲的形状系数, 球形的形状系数为 0.89; λ 是铜辐射源的波长, 为 0.15405 nm ; θ 是布拉格角;

B 是在 2θ 角时衍射角的半高宽, 如图 1 所示, 每个衍射峰的峰值都略有不同. 随着 Cr 掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的衍射峰峰值位置逐渐向 Fe_2CrSe_4 衍射峰靠近, 这是由于三价铬离子比三价铁离子的离子半径大. 通过对其晶格参数的计算发现^[12], $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 的晶格参数在 $x \leq 0.5$ 时几乎不变, 与未掺杂的 Fe_3Se_4 的晶格参数十分接近. 如图 2 所示, 可看出晶格常数 a 在整个掺杂范围中几乎不变, 而 b 和 c 则在 $x > 0.5$ 的时候明显增加^[13-15]. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的 β 角随着掺杂量 x 的增加而降低, 这是由于铬的离子半径大于铁的离子半径以及小尺寸效应.

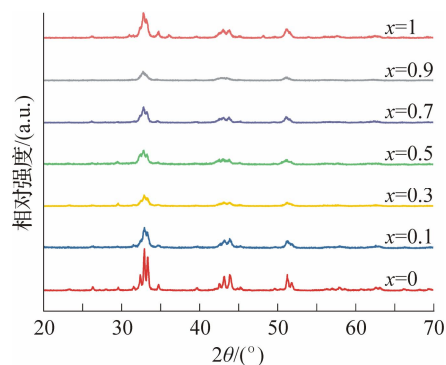


图 1 不同掺杂量下的 X 射线衍射图谱

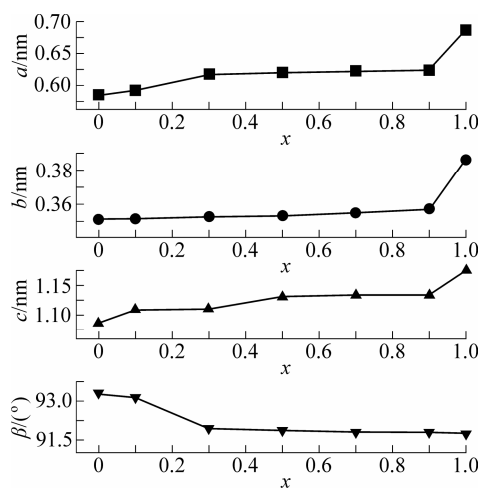


图 2 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 的晶格常数与掺杂量 x 的关系曲线

将油胺同时用作溶剂与表面活性剂可制得特定形貌的纳米结构, 如图 3 所示, 未掺杂的 Fe_3Se_4 纳米颗粒通常是球形, 在球形表面上由根部向外生长许多尖刺, 类似于 Zhang 等^[9]制备的纳米仙人掌型的 Fe_3Se_4 , 这些仙人掌型纳米颗粒的平均长径是 $1\text{ }\mu\text{m}$. 随着铬掺杂量的增加, 开始从边缘处出现

厚度约为 50~80 nm 的卷起的纳米片。

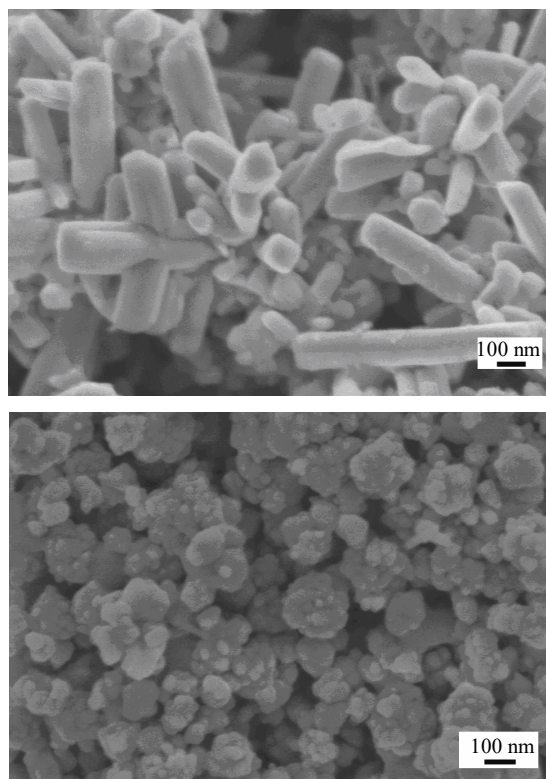


图3 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的扫描电镜图片

图4是 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的场冷却磁化强度与温度关系曲线,外加磁场为 1 kOe,温度范围从 350 K 到 10 K. 通过曲线拐点的两切线交点,可以确定 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的居里温度. 从图中可看出 Fe_3Se_4 纳米颗粒的居里温度约为 325 K,这也与之前的报导相吻合^[16]. 铬的掺杂量 x 增加到 0.7 时, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的居里温度有所增加,达到了 345 K. 在目前的情况下, $x > 0.5$ 时, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的 T_C 值明显增强.

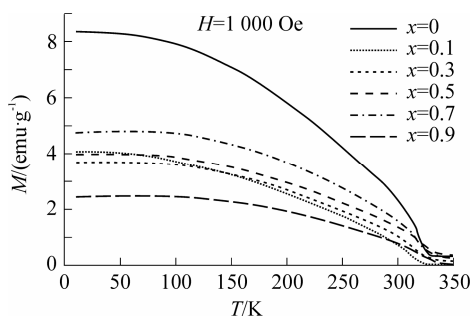


图4 场冷却磁化强度与温度关系曲线

升温过程中测得 Fe_3Se_4 和 $\text{Fe}_{2.7}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米结构的 T_C 值分别为 321 和 343 K, 当 $1.5 \leq x < 3$ 时

$\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构在室温下是铁磁性的,与块体材料不同,其反铁磁性在 170~230 K 之间,而铁磁性则在更低温度下^[17]. 研究表明由于 Fe 和 Cr 的不同结构形变引起 FeCr_2Se_4 体系中出现弱铁磁性^[18]. Fe_3Se_4 的铁磁性是由于相邻 Fe 原子层之间的 c 面平面耦合反铁磁性中的铁磁对称自旋,具有有序的铁空位. 随着 Cr 掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的晶格参数(b , c 和 β)变化很大,如图 2 所示. 这导致 Fe 和 Cr 的磁性阳离子之间的距离变化,并且影响 c 面中自旋的铁磁相互作用和 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 的相邻平面之间自旋的反铁磁相互作用.

图 5 表明 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的晶胞体积(V)对 Cr 掺杂量的依赖性. 通过 $V=abc\sin\beta$ 公式计算 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的晶胞体积. 当 $x \leq 0.3$ 时, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的 T_C 和 V 都略有变化,在 $x > 0.3$ 后则急剧增加. 这表明 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的 T_C 和 V 之间的密切关系. 在 R_2Fe_{17} (R 代表稀土元素)型化合物中, T_C 在施加压力下会明显降低,随着占据 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 中间隙位置的氮原子的晶格参数 a 和 c 的增加而增加^[19-20]. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的晶胞体积随着 Cr 掺杂量的增加而膨胀,改变 Fe-Fe, Fe-Cr 和 Cr-Cr 的磁性阳离子之间的距离. 根据贝特—斯莱特曲线,磁性离子之间的铁磁性和反铁磁性相互作用可以通过磁离子的距离来调节. 因此,由于 Fe_3Se_4 中 Cr 掺杂导致晶格参数 c 的轻微增加,降低 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构相邻平面之间的磁离子反铁磁相互作用,使 T_C 值升高.

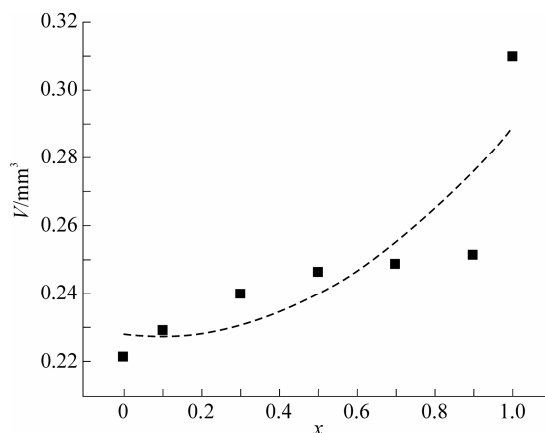


图5 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的体积与掺杂量 x 的关系曲线

$\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构均表现出硬磁性,在 10 和 350 K 下的磁滞回线如图 6 所示. 即使在 90 kOe

的磁场下, 磁滞回线也未达到饱和, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的磁化在室温下高磁场范围内呈线性增加. 这种线性变化是来自晶粒边界和粒子表面的自旋倾斜贡献^[21]. 假设粒子内部的自旋在 90 kOe 的高磁场下保持共线并达到饱和, 那么可以从磁滞中除去顺磁分量而剩余铁磁部分. 对于 Fe_3Se_4 纳米颗粒, 其室温下的饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)分别为 2.5 和 0.4 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 而当温度降为 10 K 时, 又分别提高到 15.9 和 9.5 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. Fe_3Se_4 纳米颗粒的室温 M_s 与早期研究中的值略有不同, 原因是铁/硒的比例略有差异. 在增加铬掺杂量的情况下, 由于铬离子的局部磁矩与铁离子相比较弱, 所以 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的 M_s 值逐渐降低.

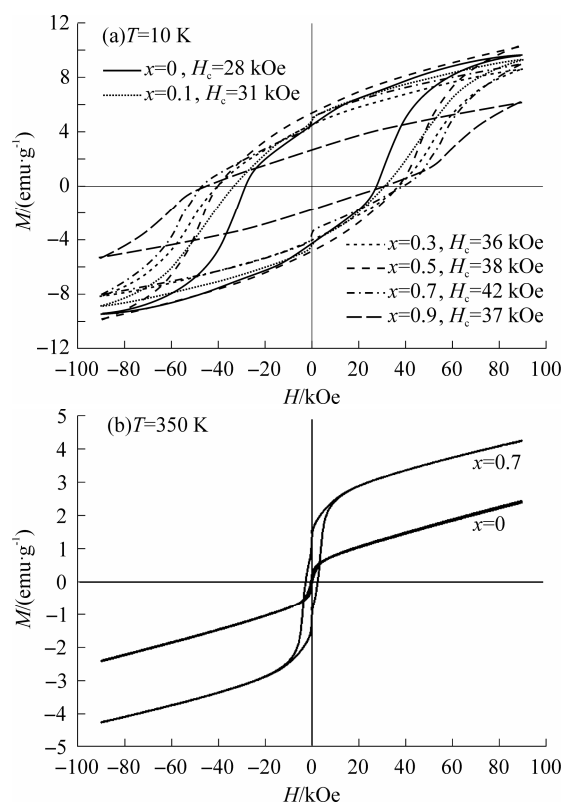


图6 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的磁滞回线

随着 Cr 掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒在 10 K 下的矫顽力有着明显的先增加, 后降低的趋势. 对于 Fe_3Se_4 纳米颗粒, 矫顽力值在 10 K 时为 28 kOe, 与早期对于 Fe_3Se_4 纳米片的测量值非常一致, 当 $x=0.7$ 时, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒的矫顽力增加到 42 kOe, 然而随着铬掺杂量的继续增加, 矫顽力反而降低. 这是由于 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米颗粒不同各向异性以及不同的形状和尺寸所导致. 另外, 通过测

试还发现 $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米颗粒的室温矫顽力约为 3 kOe, 这是目前研究的 $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ 和 Mn) 纳米材料中最大的. 从图 6(a) 中可以看出 $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米颗粒在 10 K 下的磁滞回线, 其中磁化在低场范围缓慢增加, 在矫顽力附近则突然增加, 表明了纳米结构的磁化反转.

3 结论

利用溶剂热法合成单晶的 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构. 随着 Cr 掺杂量的增加, $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的 XRD 图谱中峰位置略微向左偏移, 表明单位晶胞体积增大, 从而改变了 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 中磁性阳离子之间的磁交换相互作用, 导致 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构的 T_C 显著增加. $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ 纳米结构在 10 K 下的矫顽力从 Fe_3Se_4 的 28 kOe 到 $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米结构的 42 kOe, 增加明显, 但随着铬掺杂量的进一步增加反而逐渐降低. 对于最优的 $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ 纳米结构, 居里温度为 348, 350 K 下的矫顽力达到 2.6 kOe, 这比 Fe_3Se_4 纳米结构的 321 K 和 0.2 kOe 的值高得多. 这些发现表明, 利用 Fe_3Se_4 中的铁位取代可能成为有前景的低成本硬磁材料.

参考文献:

- [1] Laurent S, Forge D, Port M, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(6):2064-2110.
- [2] Nandwana V, Elkins K E, Poudyal N, et al. Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 111(11):4185-4189.
- [3] Balamurugan B, Sellmyer D J, Hadjipanayis G C, et al. Prospects for nanoparticle-based permanent magnets[J]. Scripta Materialia, 2012, 67(6):542-547.
- [4] Okazaki A, Hirakawa K. Structural study of iron selenides FeSe_x . I ordered arrangement of defects of Fe atoms[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1956, 11(9):930-936.
- [5] Hirone T, Maeda S, Tsuya N. On the ferrimagnetism of iron selenides[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1954, 9(4):496-499.
- [6] Chareev D, Osadchii E, Kuzmicheva T, et al. Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors[J]. CrystEngComm, 2013, 15(10):1989-1993.

- [7] Wang J, Duan H, Lin X, et al. Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in iron chalcogenide Fe_3Se_4 : Excellent agreement with theories[EB/OL]. [2016-04-09]. <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4759352>.
- [8] Bishwas M S, Poddar P. Study of magnetic entropy and heat capacity in ferrimagnetic Fe_3Se_4 nanorods[EB/OL]. [2017-03-16]. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/19/195003>.
- [9] Zhang H, Long G, Li D, et al. Fe_3Se_4 nanostructures with giant coercivity synthesized by solution chemistry[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(16):3769-3774.
- [10] Sanvito S, Osés C, Xue J, et al. Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family[EB/OL]. [2016-04-09]. <http://advances.sciencemag.org/content/3/4/e1602241>.
- [11] Snyder G J, Caillat T, Fleurial J P. Thermoelectric, transport, and magnetic properties of the polaron semiconductor $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{Se}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(15):10185-10193.
- [12] Cavalcante L S, Marques V S, Sczancoski J C, et al. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO_3 powders: A comparative study of processing in different furnaces[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1):299-307.
- [13] Delgado G E, Sagredo V. Crystal structure of the Fe_2CrSe_4 compound from X-ray powder diffraction[J]. *Physica Status Solidi*, 2004, 201(3):421-426.
- [14] Mao X, Lee J. Facile synthesis of phase-pure FeCr_2Se_4 and FeCr_2S_4 nanocrystals via a wet chemistry method[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(19):3744-3749.
- [15] Lamarche G, Bulyzhenkov I, Wang P, et al. Low-field negative magnetization and coercive-field magnetization reversal in transition metal chalcogenides; Cr_2FeSe_4 , magnetic structure from neutron diffraction[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2008, 69(4):884-890.
- [16] Bishwas M S, Das R, Poddar P. Large increase in the energy product of Fe_3Se_4 by Fe-site doping[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8):4016-4022.
- [17] Li S J, Li D, Liu W, et al. High Curie temperature and coercivity performance of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(12):5395-5402.
- [18] Mele P, Matsumoto K, Haruyama Y, et al. Fabrication of Fe-Te-S superconducting epitaxial thin films by pulsed laser deposition[EB/OL]. [2016-05-24]. <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/APEX.2.073002/meta>.
- [19] Krawczyk M, Puzzkarski H. Plane-wave theory of three-dimensional magnonic crystals[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(5):439-446.
- [20] Takenaka K. Negative thermal expansion materials: Technological key for control of thermal expansion[EB/OL]. [2016-08-04]. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/13/1/013001/meta>.
- [21] Ibrahim D, Ohorodniichuk V, Candolfi C, et al. Improved thermoelectric properties in melt-spun SnTe [J]. *ACS Omega*, 2017, 2(10):7106-7111.

Effect of chromium doping on magnetic properties of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$

DONG Xiao-xi, ZHONG Cheng-quan, WANG Jun*

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Monoclinic $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ nanoparticles ($0 \leq x \leq 2.5$) are synthesized by high-temperature solution chemical method. With the increase of chromium doping amount, the peak position of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ nanoparticles in X-ray diffraction is slightly shifted to the left due to the change of lattice constant. And the expansion of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ nanoparticles ($x > 0.3$) may be caused by the increase of ferromagnetic interaction between the magnetic ions, leading to the Curie temperature (T_C) of Fe_3Se_4 from 321 K increased to $\text{Fe}_{2.1}\text{Cr}_{0.9}\text{Se}_4$ 348 K, significantly different from the bulk material of the magnetic. Low temperature coercivity analysis shows a clear trend of increasing from 28 kOe for Fe_3Se_4 nanoparticles to 42 kOe for $\text{Fe}_{2.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Se}_4$ nanoparticles. However, it is found that when the doping amount of chromium is further increased, the coercivity will gradually decline.

Key words: $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Se}_4$ nanoparticles; Curie temperature; coercivity

(责任编辑 韩 超)