

嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的合成与磁性能研究*

戴耀东^{1,2)} 何云¹⁾ 黄红波¹⁾ 邵挺¹⁾ 夏元复¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 南京 210093

²⁾ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016

(2003 年 1 月 17 日收到, 2003 年 5 月 20 日收到修改稿)

利用嵌入反应合成了有机-无机嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ (MV 为 1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子), 对其结构和磁性进行了研究. x 射线衍射数据表明, 此嵌入化合物的晶体结构仍为单斜晶系, 空间群为 $C2/m$, 晶胞参数 $a = 0.879 \text{ nm}$, $b = 0.944 \text{ nm}$, $c = 1.070 \text{ nm}$, $\beta = 114.76^\circ$. 相对于纯 FePS_3 , 层间距离增大 0.33 nm . 磁化率研究表明, 从室温降到 4.2 K 过程中, 此化合物经历了两级磁相变. 在居里温度 $T_C = 84 \text{ K}$ 以下发生铁磁相变, 奈尔温度 $T_N = 26 \text{ K}$ 以下为反铁磁相变. $12\text{--}300 \text{ K}$ 变温 Mössbauer 谱研究证实, 此化合物存在三个高自旋二价铁的位置, 表明在嵌入反应过程中有电荷从客体分子转移到主体晶格中 Fe-S 的 e_g^* 反键轨道上, 并有部分铁离子从晶格中脱出, 从而在主体晶格中产生金属阳离子空位. 铁磁性是由于自旋倾斜所致, 而极低温度下自旋倾斜消失, 又表现为反铁磁性.

关键词: 嵌入化合物, Mössbauer 谱, 磁相互作用, 分子磁体

PACC: 0785, 0660E, 0630C, 0570J

1. 引 言

分子磁学是近年来发展起来的一门新兴前沿学科, 是一门涉及物理学、化学及生物学等多学科的交叉学科, 已引起了世界各国物理学家、化学家以及生物学家们的广泛重视^[1-4]. 分子磁体是通过分子或带电分子组合出主要具有分子框架的铁磁体, 分子磁学主要研究具有磁性、磁性与光学或电导等物理性能相结合的分子体系的设计、合成、表征及其微观机理^[5].

1987 年, Miller 等^[6]将二茂铁衍生物 $[\text{Fc}(\text{Cp}^*)_2]$ (Cp^* 为五甲基环戊二烯) 与四氰基乙烯自由基 (TCNE) 经电荷转移合成了第一个分子磁体 $[\text{Fc}(\text{Cp}^*)_2]^+[\text{TCNE}]^-$, 其居里温度 $T_C = 4.8 \text{ K}$. 第一个室温分子磁体 $\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot x\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 于 1991 年由 Manriquez 等^[7]报道, 之后, Verdauger 等^[8,9]报道了 T_C 高达 340 K 的稳定的类普鲁士蓝分子磁体. 从此, 分子磁体的研究十分活跃, 发展非常迅速. 与传统的金属或合金磁体相比, 分子磁体具有很多优点, 如易合成、低密度、高柔韧性、可加工性、易溶性等. 尤其是

它的光激励特性、磁光特性、热磁特性、光控磁性质以及相对较大的磁电阻效应, 为现代电子设备的发展(包括信息存储、通信技术、磁成像和通信中的磁屏蔽等)提供了应用基础.

尽管嵌入反应与分子化学十分不同, 但通过嵌入反应可制备具有铁磁性质的材料^[10], 以及铁磁性质与非线性光学性质相结合的多功能复合材料^[11,12]. 因而嵌入反应是设计和制备新型磁性材料及磁性多功能材料的一个很好的方法.

作为嵌入反应的主体材料, 层状结构过渡金属磷基三硫化物 MPS_3 (这里 M 为二价过渡金属阳离子) 是其中应用较多的一类. MPS_3 的晶体结构属于单斜晶系, 空间群为 $C2/m$. 常规单元晶胞由四个 MPS_3 单元组成, 过渡金属和磷有唯一的一个晶体学位置, 而硫有两个非等价的晶体学位置. 硫原子形成一个立方闭包, 过渡金属阳离子和磷-磷对 (P_2) 占据其八面体中心位置. 层内金属阳离子形成一个蜂窝状排列, MS_6 八面体有一个小的三角扭曲. 层与层之间由 van der Waals 力连接. 因此, 大量的客体分子和离子可以嵌入其层间, 形成嵌入化合物^[13]. 伴随着不同客体分子或离子的嵌入, 形成的嵌入化合

* 国家自然科学基金(批准号: 19835050)资助的课题.

† 通讯联系人. Tel: 025-3594234, E-mail: Hsia@nju.edu.cn

物物理性能将会产生较大的改变.如形成铁磁性材料或铁磁性与非线性光学性质相结合的多功能复合材料^[10,12].

MPS_3 类层状化合物的结构和磁性已被大量研究^[14,15].在临界温度以下,它们都是反铁磁有序的($M = \text{Mn}$, $T_N = 78 \text{ K}$; $M = \text{Fe}$, $T_N = 120 \text{ K}$; $M = \text{Ni}$, $T_N = 155 \text{ K}$).而某些有机物或有机金属化合物嵌入后,嵌入化合物表现为铁磁性.对于产生铁磁性的机理及嵌入反应过程,各国科学家都进行了广泛的研究.对 MPS_3 类层状化合物,嵌入反应有两类,即离子交换反应和还原嵌入反应.反应过程中,往往有部分金属阳离子与溶液中的阳离子进行交换或被还原,从而从层内丢失并在层内产生空位.这些空位被认为是随机分布的,并且是导致嵌入化合物表现铁磁性的关键因素^[14,16,17].然而,从客体到主体的电荷转移情况、层内还原位置、嵌入化合物的磁化强度与客体分子或离子种类之间的关系等仍在争论之中.

在本工作中,我们制备了多晶 FePS_3 样品,并用二氯-1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶与 FePS_3 进行离子交换嵌入反应,合成了嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ (MV 为 1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子的英文 methylviologen 的缩写).对主体材料及嵌入化合物进行了结构表征、磁性能测量及变温 Mössbauer 谱学研究,以探求嵌入反应及产生嵌入化合物铁磁性的机理.

2. 实 验

2.1. 样品合成

纯 FePS_3 多晶样品采用固相合成方法制备^[18].高纯单质元素铁、红磷、硫粉末按摩尔比 1:1.01:3.03 的比例混合(即磷和硫过量 1%),研磨均匀并装入石英玻璃管中,抽真空至 10^{-3} Pa 并充少许氩气后封管.在程序控温马弗炉中 700°C 焙烧 14 d,缓慢降至室温后取出样品,并再次研磨均匀后封装在抽真空石英玻璃管中重烧 7 d.取出样品,用 CS_2 溶剂清洗,过滤并干燥,以除去未反应的硫.清洗后的样品在 300°C 下空气中焙烧 2 h,以除去未反应的磷.

$\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的制备采用化学溶液合成法制备.将 200 mg 二氯-1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶溶解在 5 ml 甲醇溶剂中,并将 150 mg FePS_3 加入溶剂中,充氮气去氧后密封在反应釜中 60°C 下反应 48 h,过滤

并用甲醇溶剂清洗数次,真空下干燥后保存.

2.2. 样品表征及物理测量

纯 FePS_3 及嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 样品的 x 射线衍射(XRD)数据在日本 Rigaku 公司的 D/Max-RA 型 x 射线衍射仪上测量, $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$.嵌入化合物样品中铁和磷元素的含量用美国 Jarrell-Ash 公司的 J-A1100 型电感耦合等离子直读光谱仪(ICP)测定,C,H,N 的含量用美国 Perkin-Elmer 公司的 240C 型元素分析仪测量确定.对 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 化合物,据分析计算得:Fe 为 26.44%,P 为 15.43%,C 为 7.9%,H 为 0.77%,N 为 1.54%,实验测得:Fe 为 26.4%,P 为 15.3%,C 为 8.2%,H 为 1.08%,N 为 1.52%.

嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在 4.2—300 K 温度范围的 $M-T$ 曲线及 4.2 和 70 K 处 $M-\mu_0 H$ 曲线采用振动样品磁强计测量得到. $M-T$ 曲线测量在零场冷却至 4.2 K 后加 0.5 T 外磁场下进行.12—300 K 变温 Mössbauer 透射谱的测量在等加速 Mössbauer 谱仪上进行,放射源为 $9.25 \times 10^8 \text{ Bq } ^{57}\text{Co/Pd}$ 源,温度控制采用循环液氮 REF-399-D22 型制冷机,制冷端与样品端采用高纯氦气作为导热气体.用 $\alpha\text{-Fe}$ 箔进行定标,用 MossWinn 5.0 软件进行解谱,同质异能移(IS)相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 的谱中心.

3. 结果及讨论

图 1 为纯 FePS_3 与嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的 XRD 谱图.较窄的衍射峰及(001)面较强的衍射强度说明两个化合物均有较好的结晶度及二维层状化合物所特有的择优取向.从化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的衍射谱图中可以看出,对应于纯的 FePS_3 样品中(001)面的衍射峰完全消失,说明嵌入反应是完全的,没有未插入的 FePS_3 存在.两个化合物的 XRD 谱图均可用单斜晶系进行拟合,拟合计算的晶胞参数分别为 FePS_3 : $a = 0.595 \text{ nm}$, $b = 1.030 \text{ nm}$, $c = 0.672 \text{ nm}$, $\beta = 107.19^\circ$; $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$: $a = 0.879 \text{ nm}$, $b = 0.944 \text{ nm}$, $c = 1.070 \text{ nm}$, $\beta = 114.76^\circ$.因此,1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶阳离子嵌入 FePS_3 层间后,导致层间距离增大 0.33 nm.

图 2 为嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的质量磁化率随温度的变化曲线.其质量磁化率与温度的乘积随温度的变化 $\chi T-T$ 曲线示于图 3. 其磁化率曲线

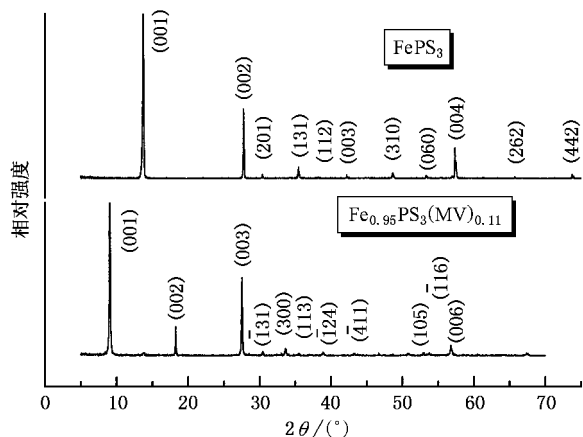


图1 纯 FePS_3 与嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的 XRD 谱图

与纯 FePS_3 化合物的磁化率曲线明显不同. 从 χ - T 曲线中可以看出, 随着温度的下降, 质量磁化率缓慢增加. 而到 84 K 附近, 磁化率突然增加, 到 70 K 附近处达最大值, 之后又迅速下降, 到 20 K 处磁化率降为零. χ - T 曲线表现出同样的变化趋势. 据此, 该嵌入化合物从室温冷却到液氦温度的过程中, 经历了两级磁相变过程. 首先, 从顺磁到铁磁的相变, 然后从铁磁到反铁磁的相变. 对 χ - T 曲线求微分, 得 $d\chi/dT$ - T 曲线. $d\chi/dT$ - T 曲线上出现两个极大值点, 分别对应于温度 $T = 84$ 和 26 K. 由此得到的顺磁到铁磁的相变温度为 $T_C = 84$ K, 从铁磁到反铁磁的相变温度为 $T_N = 26$ K.

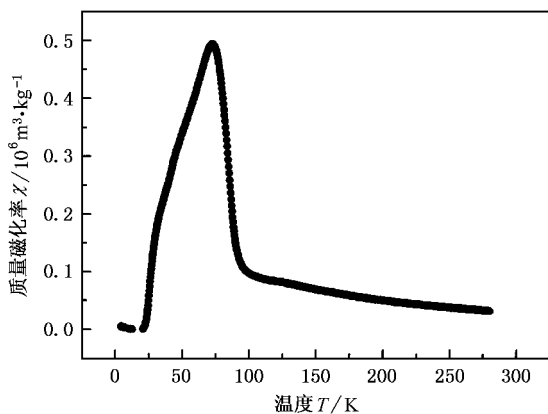


图2 嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的变温磁化率曲线

嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在 4.2 和 70 K 处的 M - $\mu_0 H$ 曲线分别示于图 4 和图 5. 4.2 K 处的 M - $\mu_0 H$ 曲线近似为一条直线, 没有磁滞现象发生. 70 K 处的 M - $\mu_0 H$ 曲线显示一个良好的磁滞回线, 矫顽力

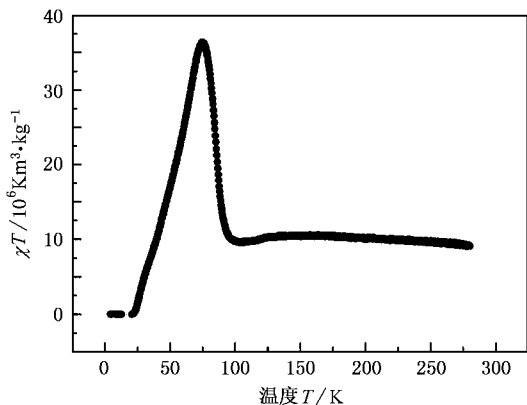


图3 嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的 χ - T 曲线

$H_c = 0.13$ T, 剩磁 $M_r = 2.6 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. 磁滞回线给出了此嵌入化合物在 70 K 附近表现为铁磁性, 而在液氦温度附近则表现为反铁磁性的有力证据.

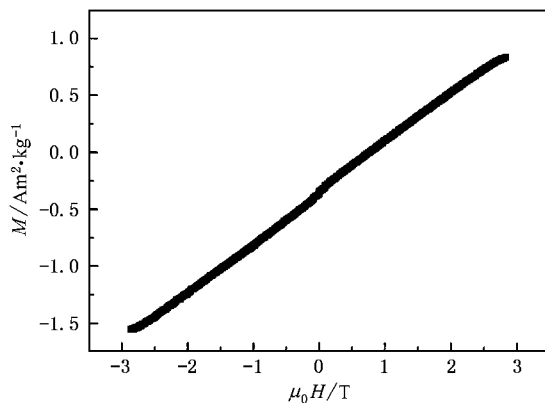


图4 嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在 4.2 K 温度下的 M - $\mu_0 H$ 曲线

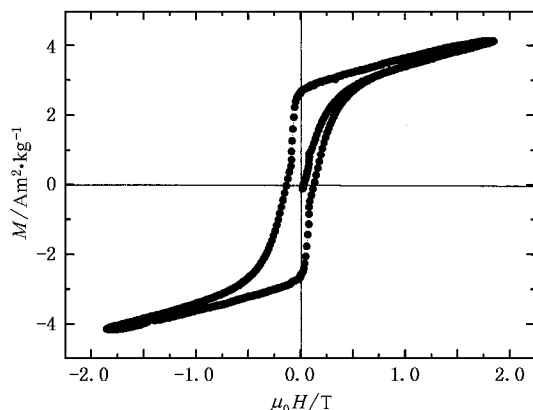


图5 嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在 70 K 温度下的磁滞回线

嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在 12—300 K 之间

几个温度点的 Mössbauer 谱如图 6 所示. 所有测量温度点的 Mössbauer 谱采用最小二乘法、用 Lorentzian 曲线拟合, 所得 Mössbauer 谱参数如表 1 所示. 80—300 K 温度范围内, 谱线由三套顺磁双峰组成, 分别指定为 *A*, *B* 和 *C*. 其谱线明显不同于纯 FePS_3 的 Mössbauer 谱(纯 FePS_3 的室温 Mössbauer 谱由一套双峰组成, 同质异能移 $IS = 0.90 \text{ mm/s}$, 四极分裂 $QS = 1.53 \text{ mm/s}$). 从嵌入化合物的室温 Mössbauer 谱参数可知, *A*, *B*, *C* 三套双峰分别对应于三个不同的高自旋二价铁位置. 室温 Mössbauer 谱中, 双峰 *A* 的 $IS = 0.86 \text{ mm/s}$, $QS = 1.68 \text{ mm/s}$, 接近于纯 FePS_3 室温 Mössbauer 谱参数, 说明它对应于 FePS_3 主体材料中未改变的高自旋二价铁的位置. 双峰 *B* 的 $IS = 0.88 \text{ mm/s}$, $QS = 2.27 \text{ mm/s}$, IS 值略高于双峰 *A*, QS 值则远大于双峰 *A*, 说明贡献于双峰 *B* 的二价铁位置比贡献于双峰 *A* 的二价铁位置更加离子化, 即具有更弱的 Fe-S 相互作用. 根据 FePS_3 的扩展 Hückel 紧束缚近似计算^[19, 20], 在 FePS_3 的态密度(DOS)图中, 铁的 3d 带分裂为三个子带, 较强的峰中心在 -11.9 eV , 两个较弱的峰分别在 -13.8 和 -10.2 eV . 而硫的 3p 孤对电子轨道主要位于 -13.8 和 -10.2 eV . 因而可以得出: 在总的 DOS 图中, -10.2 eV 峰包含了 Fe—S 的 e_g^* 反键轨道, -11.9 eV 峰包含了 Fe 的 t_{2g} 非键轨道, -13.8 eV 峰包含了 Fe—S 的 e_g 成键轨

道. 双峰 *B* 比双峰 *A* 具有较大的 IS 和 QS 值, 表明在阳离子嵌入过程中, 有电荷从客体分子转移到主体层中 Fe 的 3d 轨道. 显然 -10.2 eV 能级是最可能的接受能级. 电荷转移到 -10.2 eV 能级, 即转移到 Fe—S 的 e_g^* 反键轨道, 因而使 Fe—S 键变弱, 离子化增强. 双峰 *C* 的 $IS = 1.4 \text{ mm/s}$, $QS = 1.54 \text{ mm/s}$, 较双峰 *A* 和 *B* 具有较大的 IS 值及较小的 QS 值, 相对含量在室温时约为 10%. 其 IS 和 QS 值随温度的降低具有较大的增加, 而双峰 *A* 和双峰 *B* 的 IS 和 QS 值随温度的降低略微增大. 从其参数来看, 双峰 *C* 仍来自于高自旋二价铁, IS 值的明显增加说明有电荷转移到其 Fe^{2+} 的 3d 能级. IS 和 QS 值强烈的温度依赖性说明其具有较低的晶体对称性. 我们知道, FePS_3 晶体中铁形成蜂窝式结构, 每个铁离子与周围三个铁离子近邻. 随着客体分子的嵌入, 主体层中的铁离子有一部分与客体进行离子交换而从主体层中脱出, 因而在主体层中形成金属阳离子空位. 与空位邻近的铁离子周围将具有较低的晶体对称性. 在嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 中有 5% 的铁离子从主体晶格中脱出, 在主体晶格中产生 5% 的金属阳离子空位. 若在 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 中, 空位完全随机分布, 则与空位近邻的铁离子的最大含量为 15%. 因此, 双峰 *C* 应来自与空位近邻并具有电荷转移到其 Fe—S e_g^* 反键轨道上的铁.

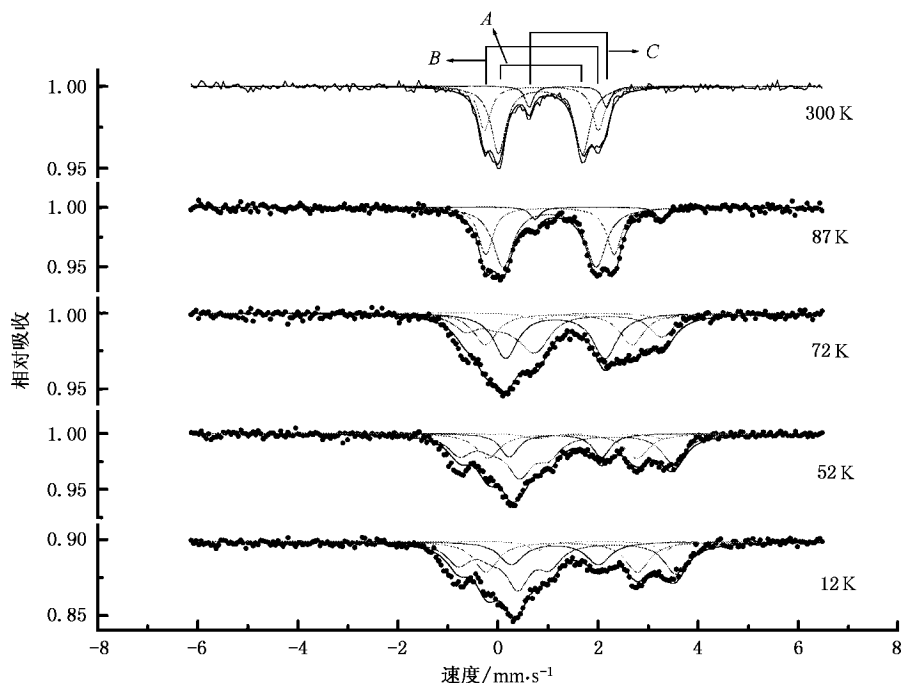


图 6 嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 在不同温度下的 Mössbauer 谱

表 1 不同温度下 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的 Mössbauer 谱参数

温度 T/K	位置	同质异能移 $\text{IS}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	四极分裂 $\text{QS}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	超精细磁场 H_{hf}/T	相对强度/%
300	A	0.86	1.68		59
	B	0.88	2.27		31
	C	1.40	1.54		10
87	A	1.04	1.86		59
	B	1.04	2.56		34
	C	2.01	2.52		7
82	A	1.04	1.85		59
	B	1.04	2.57		36
	C	2.05	2.42		5
80	A	1.03	1.82		51
	B	1.05	2.53		41
	C	2.06	2.55		8
78	M	1.06	1.90	6.20	11
	A	1.06	1.85		46
	B	1.06	2.53		37
	C	2.05	2.61		6
76	M	1.05	1.90	6.24	20
	A	1.07	1.80		32
	B	1.09	2.50		43
	C	2.05	2.64		5
74	M	1.05	1.86	7.01	23
	A	1.06	1.81		28
	B	1.07	2.51		44
	C	2.05	2.64		5
72	M	1.05	1.86	8.06	36
	A	1.15	1.98		34
	B	1.22	2.93		24
	C	2.05	2.54		6
67	M	1.05	1.86	8.92	42
	A	1.13	1.99		30
	B	1.22	2.96		23
	C	2.05	2.54		5
62	M	1.05	1.86	8.95	51
	A	1.18	1.83		17
	B	1.29	2.87		26
	C	2.05	2.54		6
52	M	1.05	1.86	9.46	55
	A	1.15	1.84		17
	B	1.29	2.97		23
	C	2.05	2.54		5
42	M	1.05	1.86	9.45	57
	A	1.14	1.82		14
	B	1.31	2.97		24
	C	2.05	2.54		5
32	M	1.05	1.86	9.95	50
	A	1.14	1.78		21
	B	1.25	3.11		23
	C	2.05	2.54		6
22	M	1.05	1.86	9.88	54
	A	1.17	1.76		16
	B	1.33	2.97		25
	C	2.05	2.54		5
12	M	1.05	1.86	9.75	51
	A	1.14	1.74		19
	B	1.28	3.02		25
	C	2.05	2.54		5

注: 同质异能移 IS 相对于 $\alpha\text{-Fe}$ 的谱中心 IS 的误差为 $\pm 0.02 \text{ mm/s}$, 超精细磁场 H_{hf} 的误差为 $\pm 0.05 \text{ T}$.

当测量温度低于 78 K 时, $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 的 Mössbauer 谱由四套子谱组成, 分别记为 M , A , B 和 C . M 为磁分裂谱线, A , B 和 C 为顺磁双峰, 并且与 78 K 以上 Mössbauer 谱的 A , B , C 双峰相对应. 磁谱 M 的内超精细磁场 (H_{hf}) 随着温度的降低逐步增大, 到温度降至 32 K 时, 达最大值 9.95 T, 之后随着温度的继续降低, H_{hf} 略有减小. 而其 IS 和 QS 值基本不随温度的变化而变化. 相对含量随温度的降低而增加. 到 42 K 时达最大值 57%, 之后随着温度的继续降低而略有减小. 双峰 C 随着温度的降低, 其 IS, QS 及相对强度变化很小. 双峰 A 和 B 的 IS 和 QS 值随温度的降低有增加的趋势, 而相对强度有降低的趋势. 从这些数据可以看出, 磁成分 M 来自双峰 A 和 B 位置处的铁的自旋冻结. 在纯 FePS_3 样品中, 当温度低于 120 K 时, 磁化率表现为反铁磁性. 实际上, 在 FePS_3 晶格中, 每个铁离子与近邻的两个铁离子之间是铁磁耦合, 而与另一个铁离子之间形成反铁磁耦合, 从而形成铁磁耦合链, 而链与链之间为反铁磁耦合. 随着 MV 阳离子的嵌入, 不仅有电荷转移到 $\text{Fe}-\text{S}$ 的 e_g^* 反键轨道, 同时有部分铁离子从晶格中脱出而在主体晶格中形成金属阳离子空位, 使铁离子之间铁磁和反铁磁耦合遭到破坏. 从 12—78 K 变温 Mössbauer 谱图中可看出, 与空位近邻的铁离子基本上不参与磁耦合. A 位上的铁离子参与磁耦合, 随着温度的降低, 大部分 A 位铁离子贡献给磁分裂谱. B 位上铁离子也部分参与磁耦合. 当温度低于

84 K 时, A 位和 B 位铁离子自旋逐渐冻结, 同样也形成铁磁链. 相邻铁磁链间为反铁磁耦合. 但由于 A 位和 B 位电子构型略有差异, 同时阳离子空位的存在, 使得发生耦合的自旋之间不是完全平行或反平行, 而是存在自旋倾斜, 因而使化合物在宏观上表现为弱的铁磁性. 随着温度的进一步降低, 磁耦合增强, 使得耦合的自旋又完全平行或反平行, 宏观上又表现为反铁磁性. 由变温 Mössbauer 谱中磁分裂谱的相对强度随温度变化趋于零的温度点作为一级磁相变点, 得此嵌入化合物的铁磁相变温度为 $T_C = 79$ K, 比由磁化率随温度的变化曲线推得的 $T_C(84$ K) 略低, 这是由于低维磁系统的短程有序造成的.

4. 结 论

嵌入化合物 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ 与其主体材料 FePS_3 一样, 结构仍属于单斜晶系, 空间群为 $C2/m$, 随着 MV 阳离子的嵌入, 相对于 FePS_3 , 其层间距离增加 0.33 nm. 随着温度的降低, 此嵌入化合物存在二级磁相变. 首先是铁磁相变, $T_C = 84$ K; 当温度进一步降低时, 又发生反铁磁相变, $T_N = 26$ K. 变温 Mössbauer 谱说明, 随着阳离子 MV 的嵌入, 有电荷转移到主体晶格中 $\text{Fe}-\text{S}$ 的 e_g^* 反键轨道上, 同时有部分铁离子从晶格中脱出. 铁磁性是由于自旋倾斜所致. 极低温度下自旋倾斜消失, 宏观上又表现为反铁磁性.

[1] Miller J S, Epstein A J, Reiff W M 1988 *Acc. Chem. Res.* **21** 114
 [2] Miller J S, Epstein A J 1994 *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **33** 385
 [3] Gatteschi D 1994 *Adv. Mater.* **6** 635
 [4] Kahn O 1993 *Molecular Magnetism* (New York: VCH Publishers)
 [5] Dai Y D, Yu Z 2001 *Chin. J. Nature* **24** 14 (in Chinese) [戴耀东, 余智 2001 自然杂志 **24** 14]
 [6] Miller J S, Calabrese J C, Rommelmann H et al 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 769
 [7] Manriquez J M, Yee G T, Mclean R S et al 1991 *Science* **252** 1415
 [8] Maiah T, Thiebaut S, Verdager M et al 1993 *Science* **262** 1554
 [9] Ferlay S, Mallah T, Ouahes R et al 1995 *Nature* **378** 701
 [10] Léaustic A, Audié J P, Cointereau D et al 1996 *Chem. Mater.* **8** 1954

[11] Lacroix P G, Clément R, Nakatani K et al 1994 *Science* **263** 658
 [12] Clément R, Lacroix P G, Evans J S O et al 1994 *Adv. Mater.* **6** 794
 [13] Brec R 1986 *Solid State Ionics* **22** 3
 [14] Joy P A, Vasudevan S J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4411
 [15] Joy P A, Vasudevan S J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5425
 [16] Evans J S O, O'Hare D, Clément R et al 1995 *Adv. Mater.* **7** 735
 [17] Evans J S O, O'Hare D, Clément R 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 4595
 [18] Taylor B E, Steger J, Wold A 1973 *J. Solid State Chem.* **7** 461
 [19] Whangbo M H, Brec R, Ouard G et al 1985 *Inorg. Chem.* **24** 2459
 [20] Mercier H, Mathey Y, Canadell E 1987 *Inorg. Chem.* **26** 963

Synthesis and magnetism of the intercalation compound $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ ^{*}

Dai Yao-Dong^{1,2)} He Yun¹⁾ Huang Hong-Bo¹⁾ Shao Ting¹⁾ Xia Yuan-Fu¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 17 January 2003 ; revised manuscript received 20 May 2003)

Abstract

The intercalation compound $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{MV})_{0.11}$ (MV is the methylviologen cation) has been prepared. Its crystal structure and magnetism have been investigated by x-ray diffraction (XRD), susceptibility measurements and Mössbauer experiments. Its XRD pattern can be indexed in a monoclinic unit cell with $a = 0.879 \text{ nm}$, $b = 0.944 \text{ nm}$, $c = 1.070 \text{ nm}$, $\beta = 114.76^\circ$. The distance between layers of this intercalation compound is increased by 0.33 nm compared with that of FePS_3 . The data of susceptibility show that second-order magnetic phase transitions have occurred when the temperature changed from 300 K down to 4.2 K. A ferromagnetic phase transition occurred below $T_C = 84 \text{ K}$. An antiferromagnetic phase transition occurred below $T_N = 26 \text{ K}$. The results of Mössbauer spectra taken in the temperature range of 12 to 300 K indicate that there are three kinds of divalent ions with their high spin states, which imply a charge transfer from guest to the $\text{Fe}-\text{S } e_g^*$ antibonding orbitals of the FePS_3 host lattice, and some ions have been released from the FePS_3 host lattice and then some vacancies have been formed. The ferromagnetism originates from a canting of the spins of Fe^{2+} , whereas the antiferromagnetism occurred when the canting of the spins of Fe^{2+} have been modified at the lowest temperatures.

Keywords : intercalation compound, Mössbauer spectroscopy, magnetic interaction, molecular magnet

PACC : 0785, 0660E, 0630C, 0570J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19835050).