

©1995

АТОМНАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Ю.А.Дорофеев, А.З.Меньшиков, В.Г.Плещев

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219, Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 16 февраля 1995 г.)

На впервые синтезированных полупроводниковых соединениях системы $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ изучены атомная и магнитная структуры фаз методами структурной и магнитной нейтронографии с привлечением данных по эффекту Мессбауэра. Показано, что в интервале концентрации селена $0 \leq x \leq 0.5$ существует твердый раствор селена в халькопирите. При этом параметр решетки увеличивается, а температура Нееля, средний магнитный момент на атоме железа, а также эффективное поле на ядре Fe^{57} уменьшаются. При $x > 0.5$ имеется область, состоящая из двух фаз. Одна из них соответствует твердому раствору серы в аскеборните, а другая имеет не определенную к настоящему времени кристаллическую структуру.

Полупроводниковое соединение CuFeS_2 , известное в природе как минерал халькопирит, обладает антиферромагнитным упорядочением с довольно высокой температурой Нееля $T_N = 820 \text{ K}$ [1,2]. Близким его аналогом является другой минерал, эскеборнит, имеющий формулу CuFeSe_2 . Но, как было установлено недавно [3], его кристаллическая структура отличается от структуры халькопирита и относится к типу FeSe с менее выраженным антиферромагнитным порядком с $T_N = 150 \text{ K}$.

Что касается атомной и магнитной структуры соединений с частичным замещением серы на селен и наоборот, то никаких сведений по этому поводу в литературе нет. Тем не менее эти соединения представляют интерес с точки зрения как установления области существования твердых растворов, так и выяснения характера магнитного упорядочения в них.

Цель настоящей работы состоит в изучении атомной и магнитной структур в системе $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ методами структурной рентгенографии и нейтронографии, а также γ -резонансной спектроскопии.

Для проведения экспериментов были синтезированы в вакууме методом твердофазных реакций из чистых элементов соединения $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, где x принимал значения: 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.7, 0.8, 0.85, 1.0. Полученные препараты подвергали перетиранию и последующей гомогенизации при температуре 723 K в течение 250 часов.

Рентгеноструктурные измерения проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-УМ-1 с использованием $\text{Co-K}\alpha$ - и

Cu- K_{α} -излучений, отфильтрованных кристаллом пирографита. Измерения интенсивностей осуществляли в точках, отстоящих друг от друга на 0.05° и находящихся в диапазоне углов $2\theta = 10-100^{\circ}$. Нейтроннографические исследования осуществляли в области температур от 4.2 до 900 К на дифрактометре, установленном на одном из каналов реактора ИВВ-2М. Монохроматический пучок нейтронов с длиной волны $\lambda = 1.804 \text{ \AA}$ получали путем отражения от двух монокристаллов германия. Гамма-резонансные спектры изучали при комнатной температуре с использованием стандартного мессбауэровского источника гамма-излучения кобальт-57 в матрице хрома в диапазоне скоростей $\pm 7 \text{ mm/s}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

а) Атомная структура. Тип кристаллической структуры и распределение атомов в решетке в основном определяли рентгенографическим методом. На рис. 1 представлены типичные рентгенограммы, характерные для трех областей: $0 \leq x < 0.4$, $0.4 \leq x \leq 0.70$ и $0.70 \leq x < 1$. Первая из них охватывала твердые растворы с кристаллической структурой халькопирита и хаотическим распределением серы и селена по подрешетке (рис. 1, *a, b*). Вторая область соответствует смеси нескольких фаз, одна из которых точно соответствует структуре CuFeSe_2 , а другая содержит дифракционные отражения, характерные для CuFeS_2 с дополнительным набором отражений, заштрихованных на рис. 1, *c*. В базисе решетки халькопирита эти отражения имеют дробные индексы. Наличие дополнительных отражений с дробными индексами позволяло надеяться, что в данном случае имеется дополнительное упорядочение по подрешетке серы и селена. Однако проведенный численный анализ различных типов сверхструктур не привел к положительному результату. Нам удалось найти упорядоченное распределение атомов серы и селена, которое бы удовлетворяло соотношению интенсивностей структурных и сверхструктурных отражений. Поэтому вопрос о типе атомного распределения во второй области составов остается открытым.

Третья область, представленная рентгенограммой для $x = 1$ (рис. 1, *d*), имеет набор дифракционных отражений, характерных только для структуры CuFeSe_2 , и поэтому может рассматриваться как область твердых растворов серы в структуре эскеборнита.

Из данных рентгеновской дифракции были получены также сведения о параметрах кристаллической решетки в этих соединениях. Их изменение с концентрацией x показано на рис. 2. Видно, что в области существования твердого раствора со структурой халькопирита параметры a и c возрастают с увеличением содержания селена. Эта тенденция сохраняется и во второй области, если параметры решетки определять только по дифракционным линиям, характерным для решетки халькопирита.

В третьей области составов показано изменение параметра c' тетрагональной решетки типа FeSe . При этом соотношение между параметрами выполняется $a' \cong \sqrt{2}c'$. Указанная зависимость параметра c' в области III является как бы продолжением концентрационной зависимости параметра $c/2$ решетки халькопирита.

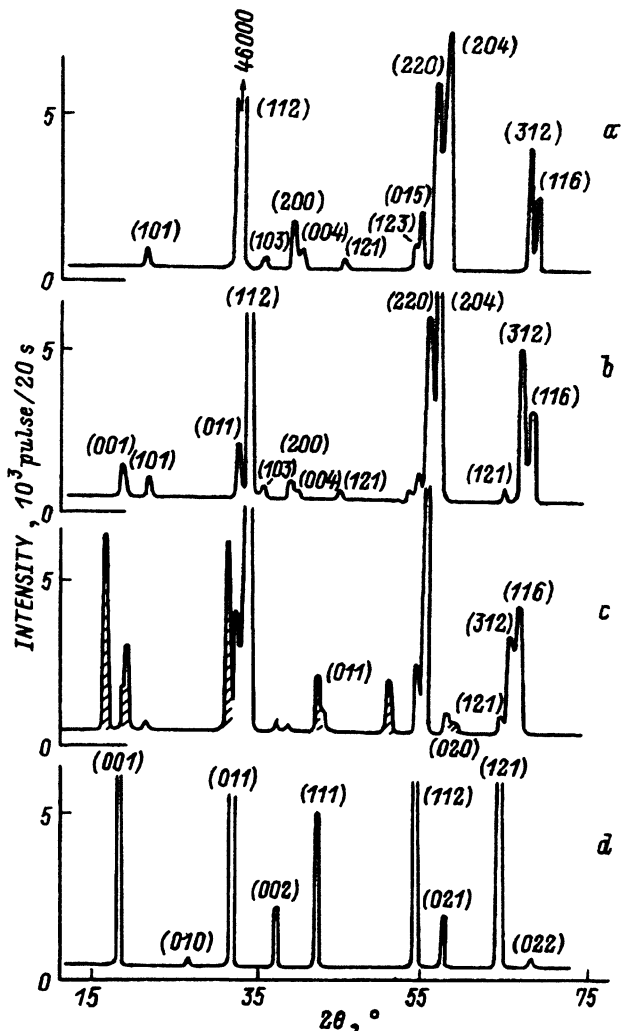


Рис. 1. Рентгенограммы для некоторых составов системы $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, полученные при комнатной температуре в CoK_α -излучении, при $x = 0$ (а), 0.40 (б), 0.55 (с), 1.0 (д).

б) Магнитная структура. Магнитное состояние исследуемых объектов определяли нейтронографическим методом. На рис. 3 представлены характерные нейтронограммы, полученные на образцах $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при температуре 4.2 К. Рефлексы, имеющие магнитную природу, с увеличением x несколько уменьшали интенсивность и при $x > 0.5$ исчезали совсем.

Для определения точки фазового превращения антиферромагнетик-парамагнетик, T_N , измеряли температурные зависимости интенсивности рефлекса $(110)_M$, показанные на рис. 4. Видно, что кривые $I(T)$ близки к функции Бриллюэна и температуру T_N можно принять за точку фазового перехода II рода. Концентрационная зависимость точек Нееля в твердых растворах $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ показана на рис. 5. Она слабо изменяется в области $x < 0.45$ и резко падает при $x = 0.5$.

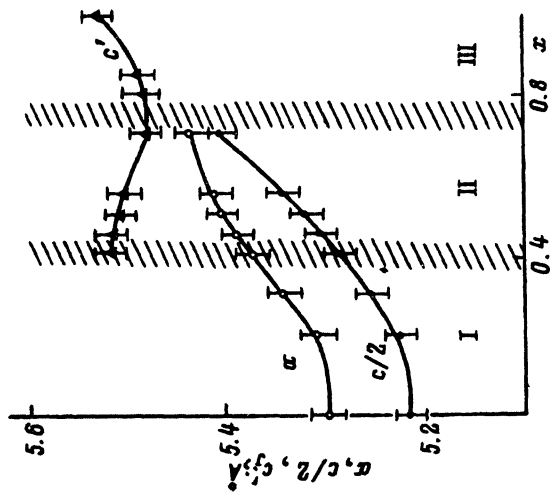


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров a , $c/2$ и c' в системе $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

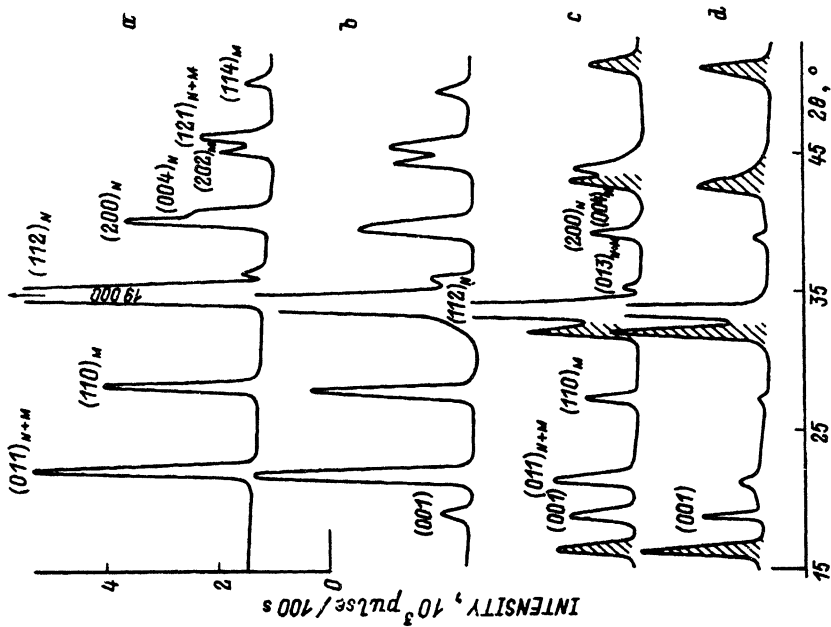


Рис. 3. Фрагменты нейтронogram системы $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, полученных при $T = 4.2 \text{ K}$, при $x = 0$ (a), 0.40 (b), 0.55 (c), 0.55 (d).

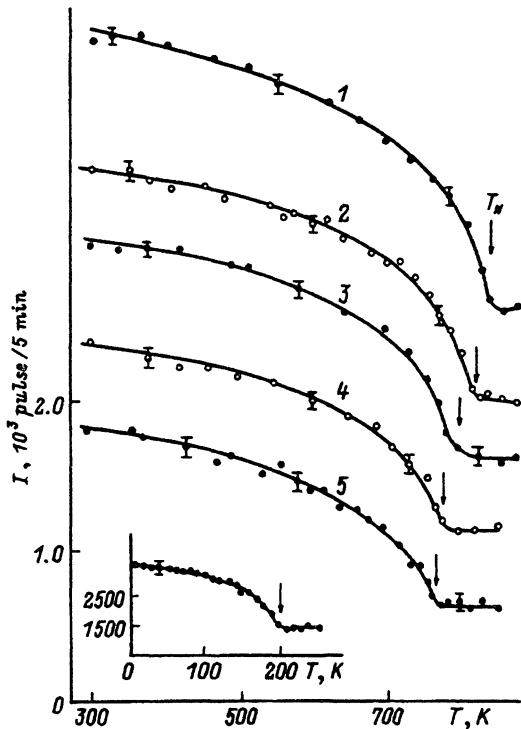


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности I магнитного рефлекса $(110)_M$ для различных составов системы $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при $x = 0$ (1), 0.20 (2), 0.30 (3), 0.40 (4), 0.45 (5).

На вставке — кривая для $x = 0.50$.

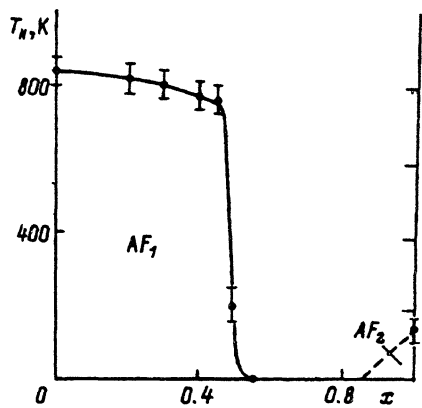


Рис. 5. Концентрационная зависимость температуры Нееля T_N в твердых растворах со структурой халькопирита.

Магнитная структура халькопирита CuFeS_2 впервые была расшифрована в [2]. Она представляет собой антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов железа в позициях $4a$, находящихся на ближайших расстояниях 3.72 \AA , и ферромагнитное упорядочение на расстояниях 5.29 и 6.42 \AA . Атомы меди при этом остаются немагнитными. Согласно симметричному анализу [4,5], эта структура описывается одним из лучей звезды волнового вектора $\{K_{10}\}$ пространственной группы $I\bar{4}2d$. Волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (2\pi/c)(0, 0, 0)$. При этом магнитные моменты атомов железа ориентированы по оси кристаллической решетки. Для описанной выше магнитной структуры были осуществлены численные расчеты интенсивностей магнитных отражений при $T = 4.2 \text{ K}$, и наилучшее согласие между измеренными и рассчитанными интенсивностями магнитных рефлексов было достигнуто для величин магнитных моментов, представленных на рис. 6. При этом R -фактор не превышал 5% для всех составов.

Таким образом, магнитная структура по типу халькопирита сохраняется в области составов $0 \leq x \leq 0.5$. Она мало изменяется до состава $x = 0.4$, но уже при $x = 0.5$, по-видимому, топологически бесконечный антиферромагнитный кластер разваливается, и по этой причине появляются антиферромагнитные блоки конечных размеров, между ко-

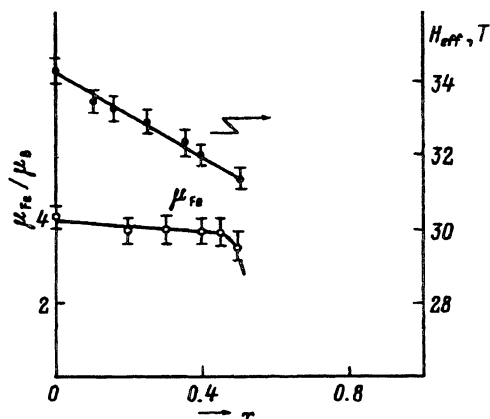


Рис. 6. Концентрационные зависимости магнитного момента μ_{Fe} и эффективного поля H_{eff} на ядрах железа.

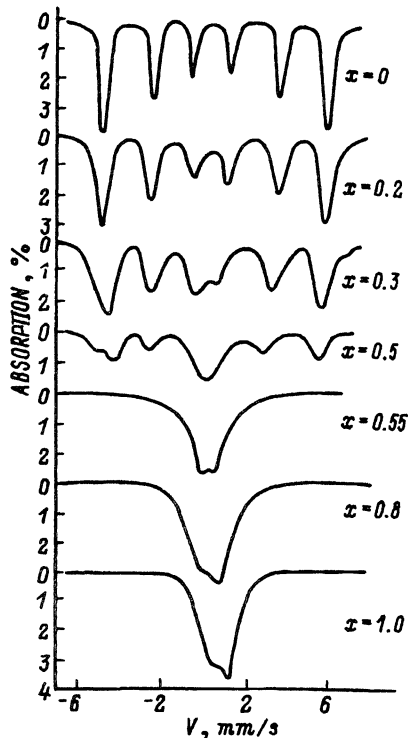


Рис. 7. Спектры гамма-резонансного поглощения образцов разного состава $CuFe(S_{1-x}Se_x)_2$, полученные при комнатной температуре.

торыми существуют разориентированные спины атомов железа. Это приводит к тому, что уменьшаются как точка Нееля, так и величина среднего магнитного момента атомов железа, вычисленная из данных по когерентному рассеянию нейтронов.

Данные нейтронографических исследований хорошо подтверждаются измерениями эффекта Мессбауэра. Действительно, на рис. 7 показаны спектры гамма-резонансного поглощения образцов разного состава при близких значениях удельной плотности резонансных ядер железа. Вид и основные параметры спектра для $CuFeS_2$ хорошо согласуются с литературными данными [6]. По мере замещения серы селеном линии поглощения исходного секстета заметно уширяются, и в дальнейшем наблюдается их расщепление. Это обусловлено различным характером атомного окружения ядер железа. Вместе с тем наблюдается уменьшение эффективного поля на ядрах железа, концентрационная зависимость которого представлена на рис. 6.

Таким образом, приведенные в настоящей работе исследования показали, что в системе $CuFe(S_{1-x}Se_x)_2$ присутствуют фазы переменного состава, которые являются твердыми растворами на основе структур халькопирита и эскеборнита. Что касается состояния и структуры фаз, находящихся в области составов $0.4 < x < 0.7$, то они требуют дальнейшего исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-2808), а также Министерства науки и технической политики (проект «Нейтронные исследования вещества», грант № 94205 и № 94401).

Список литературы

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М. (1968).
- [2] Donnay G., Corliss L.M., Donnay J.D.N., Elliott N., Hastings J.M. *Phys. Rev.* **112**, 6, 1917 (1958).
- [3] Дорофеев Ю.А., Меньшиков А.З., Плещев В.Г. *ФТТ* **36**, 8, 2444 (1994).
- [4] Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтронография магнетиков. М. (1981). Т. 2.
- [5] Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев (1961).
- [6] Goodnough J.B., Fatseas G.A. *J. Sol. Stat. Chem.* **41**, 1 (1982).