

©1994

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРЫ
ЭСКЕБОРНИТА CuFeSe_2

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

Методами рентгеновской и нейтронной дифракции впервые определены кристаллическая и магнитная структуры полупроводникового соединения CuFeSe_2 , встречающегося в природе в виде минерала эскеборнита. Кристаллическая структура описывается тетрагональной решеткой с параметрами $a = 3.903 + 0.001$ и $c = 5.523 + 0.004 \text{ \AA}$ (пространственная группа $P4m2$). Магнитная структура в основном состоянии представляет собой антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов атомов железа ($\mu_{\text{Fe}} \approx 0.5 \mu_{\text{B}}$) в плоскостях типа (001) с волновым вектором $k = 2\pi/a(1/2, 0, 0)$.

Среди трехкомпонентных халькогенидных полупроводников особую группу составляют соединения типа AFeX_2 ($\text{A} = \text{Ag, Cu}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$), принадлежащие к одному структурному типу халькопирита [1]. Наиболее изученным из них является халькопирит CuFeS_2 . Он имеет тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 5.24$ и $c = 10.3 \text{ \AA}$ [2] и является антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_{\text{N}} = 820 \text{ K}$ [3].

Ближайшим аналогом халькопирита по химическому составу является CuFeSe_2 , встречающийся в природе в виде минерала эскеборнита. Физические свойства этого соединения мало изучены. Никаких определенных сведений о кристаллической структуре и магнитном состоянии не существует. Известно лишь, что авторы работы [4], получившие рентгенограммы от природного минерала эскеборнита, индцировали их в базе псевдокубической решетки с параметром $a = 5.53 \text{ \AA}$, а авторы [5], указывая на возможную изоструктурность CuFeS_2 и CuFeSe_2 , предполагали существование также тетрагональной структуры в этом соединении с соотношением осей $c/a = 2$.

Что касается магнитных свойств эскеборнита, то в недавней работе [6] на основании обнаруженного максимума на температурной зависимости восприимчивости при $T \approx 130 \text{ K}$ был сделан вывод о существовании дальнего антиферромагнитного порядка в этом соединении. Естественно, что такое утверждение требовало прямого нейтронографического доказательства. Поэтому в настоящей работе были предприняты усилия как по расшифровке кристаллической структуры, так и установлению возможного антиферромагнитного порядка в этом соединении методами рентгенографии и нейтронографии.

Для выполнения поставленной задачи были приготовлены поликристаллические образцы CuFeSe_2 методом твердофазного синтеза из элементов высокой чистоты. Полученные в запаянных выкуумированных ампулах препараты подвергались перетиранию и последующей гомогенизации при температуре 450°C в течение 250 ч. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-УМ-1 на CuK_α - и CoK_α -излучениях, отфильтрованных кристаллом пирографита, который размещался в отражающем положении (плоскость 002) на рассеянном от образца излучении. Нейтронографические исследования проводились на дифрактометре с длиной волны $\lambda = 1.804 \text{ \AA}$, установленном на одном из каналов реактора ИВВ-2М в интервале температур 4.2–300 К. Индиферирование рефлексов и расчет интенсивностей ядерных отражений проводились методом профильного анализа Ритвельда [7].

1. Экспериментальные результаты

К р и с т а л л и ч е с к а я с т р у к т у р а. Результаты исследования рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов при $T = 300 \text{ K}$ представлены на рис. 1, где показаны дифракционные рентгеновские и нейтронные отражения в области исследованных углов рассеяния. Благодаря различию в амплитудах рассеяния атомов меди и железа удалось для рентгеновских лучей, с одной стороны, и нейтронов, с другой, выделить ряд важных особенностей в дифракционных картинах, которые способствовали определению типа пространственной группы CuFeSe_2 .

Выбор пространственной группы и соответствующий расчет интенсивностей структурных отражений проводились в два этапа. На первом этапе за основу была принята структура, подобная халькопириту, содержащая четыре молекулы CuFeSe_2 в элементарной ячейке. Расчет интенсивностей возможных отражений, проведенный при различных размещениях атомов меди, железа и селена (а их было опробовано более 10 вариантов), не привел к удовлетворительному согласию с экспериментально найденными интегральными интенсивностями рефлексов. Во всех случаях R -фактор превышал 25%.

На втором этапе в качестве исходной была выбрана элементарная ячейка, подобная FeSe и относящаяся к структурному типу PbO . Известно, что FeSe имеет тетрагональную ячейку с параметрами $a = 3.77$ и $c = 5.53 \text{ \AA}$ (пространственная группа $P4/nmn$). Расчет интенсивностей отражений, имеющих на рентгенограмме CuFeSe_2 , в пределах такой же пространственной группы привел к удовлетворительному согласию с экспериментом. При этом предполагалось, что атомы железа и меди статистически размещены в позициях $2a(0, 0, 0$ и $1/2, 1/2, 0)$, а атомы селена занимают позиции $2c(0, 1/2, z$ и $1/2, 0, -z)$, где $z = 0.257$.

Однако при расчете рентгенограмм было замечено, что два очень слабых рефлекса на углах $2\theta = 22.7^\circ$ и $2\theta = 52.4^\circ$ не укладываются в дифракционную картину, обусловленную пространственной группой $P4/nmn$. Тогда для расчета кристаллической структуры были привлечены данные нейтронной дифракции. Оказалось, что на нейтронограмме аналогичные отражения имеют большую относительную интенсивность, чем на рентгенограмме. Поэтому для описания

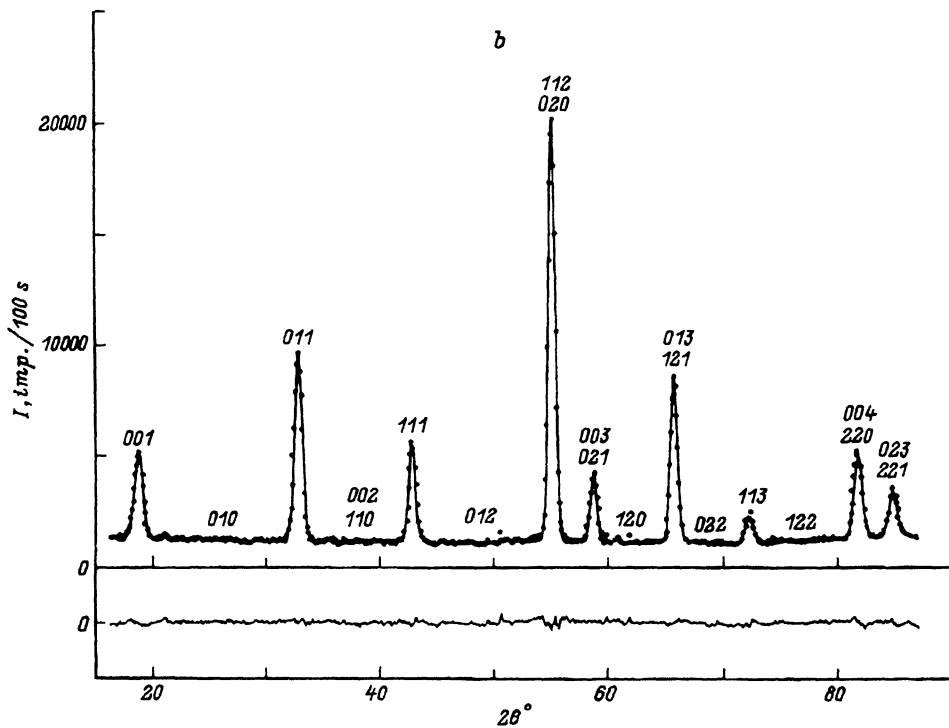
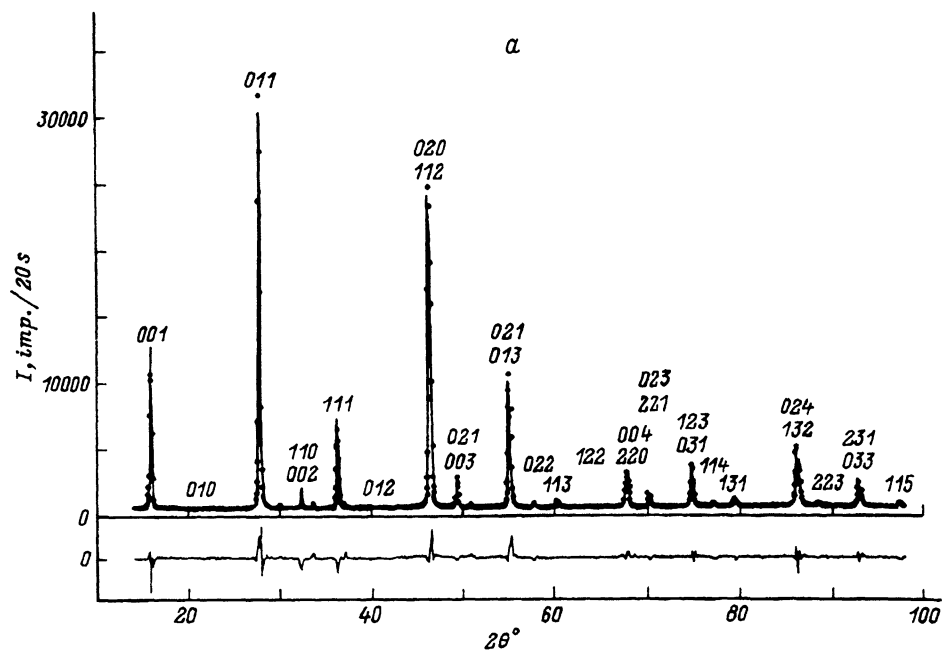


Рис. 1. Измеренные (точки) и расчетные (сплошные линии) рентгенограммы (а) и нейтронограммы (b) CuFeSe_2 .
Нижние кривые показывают на разность.

Миллеровские индексы, угловые положения, измеренные и рассчитанные интенсивности рефлексов для рентгенограммы CuFeSe_2

hkl	$2\theta^\circ$	I_{meas}	I_{calc}	hkl	$2\theta^\circ$	I_{meas}	I_{calc}
001	16.034	1791	1633	030	72.606	1	1
010	22.764	17	12	123	74.905	570	536
011	27.969	4905	5002	031	74.927	290	270
002	32.392	79	45	114	77.185	33	25
110	32.413	162	92	222	77.218	35	26
111	36.360	1145	1020	130	77.229	36	26
112	46.480	2994	3218	131	79.505	190	185
020	46.495	1503	1623	032	81.759	1	3
003	49.466	143	141	024	86.215	451	456
021	49.495	342	340	132	86.247	916	907
120	52.373	5	7	005	88.425	6	6
013	55.110	573	716	223	88.468	92	86
121	55.136	1165	1472	124	90.681	5	6
022	57.804	68	33	230	90.724	1	1
113	60.389	127	76	015	92.889	167	153
004	67.815	225	235	033	92.932	131	118
220	67.862	458	481	231	92.954	350	312
023	70.226	181	161	115	97.371	93	83
221	70.249	105	94	133	97.415	58	51
014	72.560	17	13				

нейтрон-дифракционной картины с учетом этих рефлексов потребовалось привлечь другой тип пространственной группы. В качестве одной из возможных групп была рассмотрена пространственная группа $P4m2$. В кристаллической решетке CuFeSe_2 , описываемой этой пространственной группой, атомы меди занимают позиции $1a$ (0, 0, 0), атомы железа — $1b$ (1/2, 1/2, 0) и селена — $2g$ (0, 1/2, z и 1/2, 0, \bar{z}). В результате расчета интенсивностей рентгеновских и нейтронных отражений были получены следующие значения параметров кристаллической решетки:

$$a = 3.903 \pm 0.001, \quad c = 5.523 \pm 0.004 \text{ \AA},$$

$$z = 0.2573 \pm 0.0004, \quad R = 5.8\% \quad (\text{из рентгенограммы}),$$

$$a = 3.900 \pm 0.004, \quad c = 5.520 \pm 0.002 \text{ \AA},$$

$$z = 0.256 \pm 0.001, \quad R = 4.2\% \quad (\text{из нейтронограммы}).$$

Угловые положения и индексы рефлексов, полученные в рамках пространственной группы $P4m2$, представлены в таблице.

Таким образом, выбор между пространственными группами $P4/nmp$ и $P4m2$ был сделан в пользу последней на основе присутствия на рентгенограмме слабых, а на нейтронограмме — более сильных рефлексов (010) и (120). Прямой расчет структурных разностью амплитуд рассеяния атомов железа и меди в позициях $1a$ и $1b$. В случае дифракции

рентгеновских лучей эта разность невелика из-за близости атомных номеров железа ($Z = 26$) и меди ($Z = 29$) в периодической системе элементов. Нейтронная же дифракция оказывается в четыре раза более эффективной, поскольку относительная разность в амплитудах рассеяния железа ($b_{Fe} = 0.95 \cdot 10^{-12}$ см) и меди ($b_{Cu} = 0.76 \cdot 10^{-12}$ см) существенно больше.

Магнитная структура. Для выявления возможного антиферромагнитного состояния эскеборнита были проведены сначала исследования упругого рассеяния нейтронов при температуре жидкого гелия. Полученная нейтронограмма в сущности мало чем отличалась от нейтронограммы, снятой при комнатной температуре. Однако в области малых углов $20-23^\circ$ был обнаружен дополнительный рефлекс слабой интенсивности, который отсутствовал как на рентгенограмме, так и на нейтронограмме при комнатной температуре. Исследование температурной зависимости этого пика показало (рис. 2), что он исчезает при $T \approx 110$ К, что не сильно отличается от температуры $T \approx 130$ К, при которой наблюдается максимум на температурной зависимости магнитной восприимчивости [6]. Полуширина этого рефлекса практически не отличалась от полуширины ядерного отражения (001).

Хотя на нейтронограмме не было зафиксировано никаких других отражений, кроме рефлекса с индексами $(1/2, 0, 1)$, тем не менее можно сделать заключение о наличии дальнего антиферромагнитного порядка в этом соединении.

Наблюдаемый при низких температурах антиферромагнитный рефлекс индицируется как $(1/2, 0, 1)$. Он происходит из рефлекса-

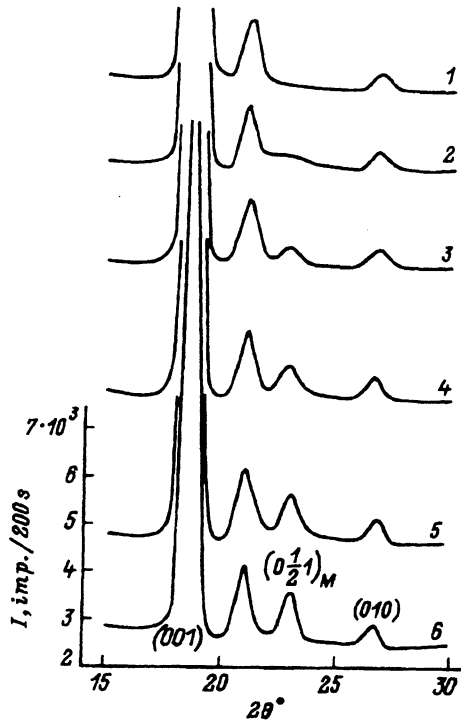


Рис. 2. Фрагмент нейтронограммы $CuFeSe_2$, снятой при различных температурах.

1 — 295, 2 — 100, 3 — 75, 4 — 60, 5 — 40, 6 — 4.2 К.

родоначальника $(1/2, 0, 0)$ добавлением миллеровских индексов (001) ядерного пика. Сам рефлекс-родоначальник $(1/2, 0, 0)$ на нейтронограмме отсутствует, что связано с его погасанием за счет вектора магнитного взаимодействия. Отсюда следует, что направление магнитных моментов перпендикулярно оси c , а магнитная элементарная ячейка удвоена в одном направлении в базисной плоскости, например, по оси a . Волновой вектор такой структуры $\mathbf{k} = 2\pi/a(1/2, 0, 0)$. Из экспериментально измеренной интенсивности отражения $(20\bar{1})$ была оценена величина магнитного момента атома железа $\mu_{\text{Fe}} = (0.5 \mp 0.2) \mu_{\text{B}}$. При этом магнитный момент на атомах меди отсутствует, как и в халькопирите CuFeS_2 [2].

2. Обсуждение

Настоящие рентгеновские и нейтронные исследования эскеборнита позволили сделать вывод о том, что его кристаллическая структура является тетрагональной и описывается пространственной группой $P\bar{4}m2$. Элементарная ячейка этого соединения представлена на рис. 3. Если выбрать ячейку таким образом, что $a' = a\sqrt{2}$, $c' = c$, то она становится псевдокубической, поскольку $a\sqrt{2} = c$. Случайное совпадение параметров $a\sqrt{2} = c$ приводит к тому, что рентгенограмму можно индцировать и в базисе кубической решетки с индексами (100) , (110) , (111) , (200) , (210) и т.д. Однако анализ интенсивностей отражений показывает, что ни одна пространственная группа кубической симметрии не может описать наблюдающееся на дифракционных картинах соотношение интенсивностей рефлексов. Только использование пространственной группы $P\bar{4}m2$ позволяет это сделать.

По результатам настоящего исследования эскеборнит CuFeSe_2 по магнитному состоянию выступает как слабо выраженный антиферромагнетик с температурой Нееля ~ 130 К и величиной магнитного момента порядка ~ 0.5 магнетонов Бора. Если сопоставить эти магнитные характеристики с характеристиками близкого по физическим

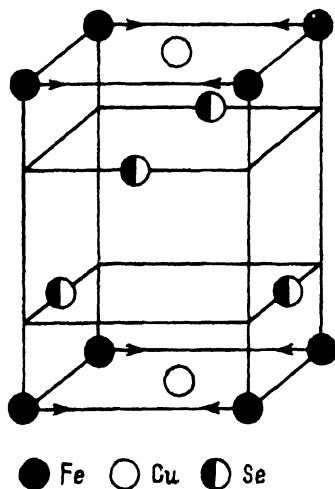


Рис. 3. Элементарная ячейка CuFeSe_2 .
Стрелками показаны направления магнитных моментов атомов железа.

свойствам халькопирита CuFeS_2 , для которого $T_N = 820 \text{ K}$ и магнитный момент на атомах железа $\mu_{\text{Fe}} = 3.85 \mu_B$, то из этого следует, что увеличение расстояния между атомами железа до 3.90 \AA в случае эскеборнита по сравнению с 3.64 \AA в случае халькопирита приводит к резкому уменьшению обменного взаимодействия между атомами железо-железо и соответственно понижению температуры Нееля, а также величины атомного магнитного момента.

Авторы приносят свою искреннюю благодарность В.И.Воронину за полезный вклад при обработке экспериментальных данных методом Ритвельда.

Работа выполнена при содействии Российского фонда фундаментальных исследований № 93-02-2808.

Список литературы

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968.
- [2] Donney G., Corliss L.M., Donney J.D.H. et al. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 6. P. 2156-2160.
- [3] Teranishi T. // J. Phys. Soc. Jap. 1961. V. 15. P. 1881-1887.
- [4] Tischendorf G. // Neues Jahrb. Mineral Abh. 1960. V. 94. N 2. P. 1169-1182.
- [5] Harris D.C., Burke E.A.J. // Can. Mineral. 1971. V. 10. P. 787-790.
- [6] Плещёв В.Г., Габбасов Р.Ф. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1563-1565.
- [7] Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65-71.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
23 февраля 1994 г.