

## Магнитная структура в халькогенидах $\text{TlFeS}_2$ и $\text{TlFeSe}_2$

© Э.Б. Аскеров\*<sup>¶</sup>, N.T. Dang<sup>•</sup>, А.И. Бескровный<sup>\*</sup>, А.И. Мададзада\*<sup>≠</sup>, Д.И. Исмаилов<sup>≠</sup>,  
Р.Н. Мехдиева<sup>+</sup>, S.H. Jabarov<sup>≠</sup><sup>■</sup>, Э.М. Керимова<sup>≠</sup>

\* Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Россия

<sup>+</sup> Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>•</sup> Institute of Research and Development, Duy Tan University,  
550000 Da Nang, Viet Nam

<sup>≠</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>■</sup> Bayerisches Geoinstitut, Universitet Bayreuth,  
D-95440 Bayreuth, Germany

(Получена 19 августа 2014 г. Принята к печати 23 сентября 2014 г.)

Кристаллическая и магнитная структура  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  исследованы методом нейтронной дифракции в температурном диапазоне 10–300 К. Данные соединения обладают моноклинной кристаллической симметрией с пространственной группой  $C2/m$ . Возникновение антиферромагнитного упорядочения происходит при температуре Нееля  $T_N = 210(5)$  и  $295(5)$  К для  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  соответственно. Получены температурные зависимости магнитных моментов, длин связей Fe–Fe и объема элементарной ячейки. Рассчитаны коэффициенты температурного расширения для парамагнитной и антиферромагнитной фаз.

### 1. Введение

Среди полупроводниковых кристаллов особое место занимают слоистые и цепочечные полупроводники с присущей им сильной анизотропностью физических свойств вдоль различных кристаллографических направлений. Одним из представителей таких кристаллических веществ являются тройные соединения составов  $\text{TlMeS}_2$  и  $\text{TlMeSe}_2$ , входящие в общую группу полупроводников типа  $\text{TlMeX}_2$  (где Me — 3d металл, X = S, Se, Te), обладающих магнитными свойствами [1–4].

Магнитная структура соединений формируется их кристаллической структурой. Соединения типа  $\text{TlFeX}_2$  обладают моноклинной структурой с пространственной симметрией  $C2/m$ , в которой цепочки тетраэдров  $\text{FeX}_4$ , соединенных общими ребрами, расположены вдоль моноклинной кристаллографической оси  $b$ . В центре тетраэдров находятся ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$ , а в вершинах расположены ионы халькогена  $\text{X}^{2-}$ . Цепочки тетраэдров образуют треугольную решетку и соединяются ионами большего радиуса  $\text{Tl}^{1+}$ , находящимися в призматических пустотах кристаллической структуры.

Кроме прямого обмена Fe–Fe, магнитное взаимодействие между ионами железа вдоль цепи тетраэдров осуществляется по цепочке атомов Fe–X–Fe, образующих определенный угол [4]. Взаимодействие между цепочками тетраэдров будет осуществляться по цепочке атомов Fe–X–Tl–X–Fe. В данном соединении расстояние между ионами железа вдоль оси  $b$  короче на 10% по сравнению с аналогичной величиной в металле железа. Поэтому магнитное взаимодействие между ионами железа внутри цепочки тетраэдров намного сильнее сверхобмена по цепочке Fe–X–Tl–X–Fe и главным образом определяет

магнитные свойства соединений  $\text{TlFeX}_2$ , что может приводить к большой величине переноса заряда вдоль цепи и появлению одномерного металлического состояния системы. Слабое магнитное взаимодействие — сверхобмен по цепочки Fe–X–Tl–X–Fe — является причиной возникновения трехмерного магнитного упорядочения дальнего порядка при низких температурах в данных соединениях [4].

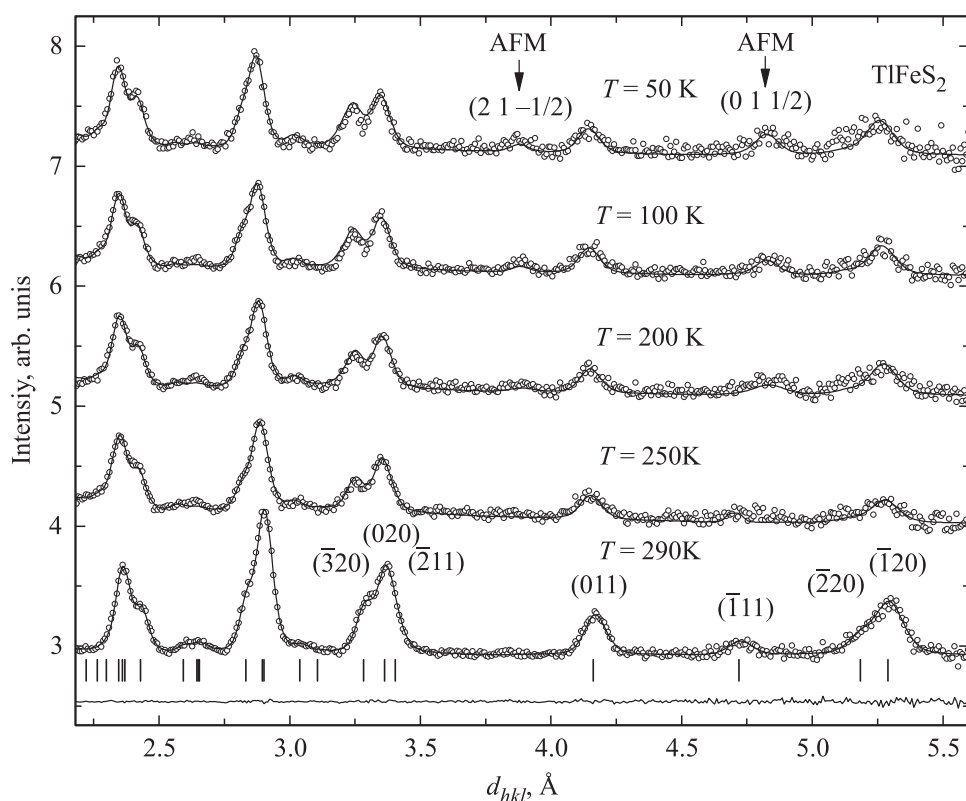
В предыдущих исследованиях по измерению теплоемкости, магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии, проведенных на поликристаллических образцах  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  было обнаружено одномерное магнитное поведение [5,6]. Однако эксперименты по порошковой нейтронной дифракции показали трехмерный тип антиферромагнитного упорядочения дальнего порядка в  $\text{TlFeS}_2$  при низких температурах, которое также было подтверждено детальным исследованием магнитной восприимчивости и электронного спинового резонанса, проведенным на монокристаллах [7].

Для установления механизма магнитного упорядочения в  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  при фазовом переходе антиферромагнетик-парамагнетик требуется информация о температурном поведении структурных параметров при низких температурах. Данная работа посвящена исследованию кристаллической и магнитной структуры соединений  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  методом нейтронной дифракции в диапазоне температур 10–320 К.

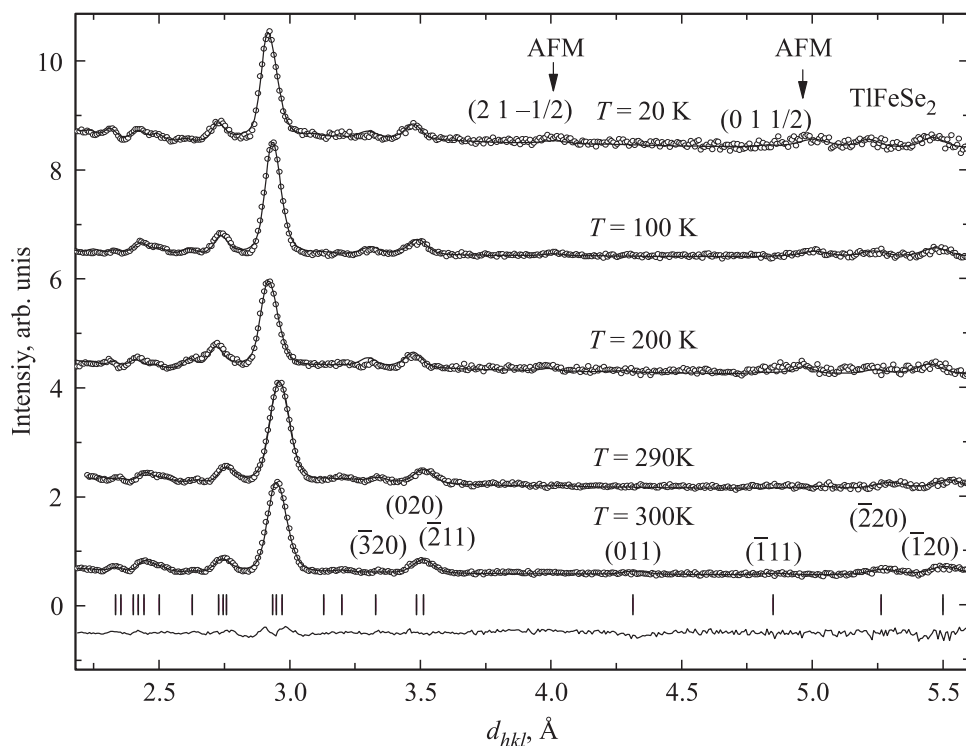
### 2. Описание эксперимента

Поликристаллические образцы  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  синтезированы сплавлением особо чистых компонентов (Tl, Fe, S или Se), взятых по стехиометрии, в откачанных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах. В процессе синтеза,

<sup>¶</sup> E-mail: elmar@jinr.ru



**Рис. 1.** Нейтронные дифракционные спектры  $\text{TlFeSe}_2$ , измеренные при различных температурах и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль, разностная кривая. Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные АФМ-пики помечены символами „АФМ“.



**Рис. 2.** Нейтронные дифракционные спектры  $\text{TlFeSe}_2$ , измеренные при различных температурах и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленный профиль, разностная кривая. Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные АФМ-пики вкладом помечены символами „АФМ“.

начиная с 673–723 К, происходила реакция между компонентами. Вращающаяся вокруг оси ампулы с веществом постепенно (в течение 7–8 ч) вводилась в более горячую зону печи со скоростью 1.5–3.0 см/ч и после выдержки при температуре 1023 К около 1–2 часов медленно (5–6 ч) охлаждалась до комнатной температуры. Синтезированные таким образом соединения  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  оказались однофазными. Более подробное описание режима их синтеза и выращивания монокристаллов приведено в работе [8].

Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на дифрактометре ДН-2 [9,10], расположенном на высокопоточном импульсном нейтронном реакторе ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) в температурном интервале 10–320 К. Дифракционные спектры измерялись при угле рассеяния  $2\theta = 90.3^\circ$ . Характерное время измерения одного спектра 12 ч. Для регистрации дифракционных спектров на дифрактометре ДН-2 использовался метод времени пролета, полный поток нейтронов на образце составляет  $5 \cdot 10^6$  н/см<sup>2</sup>·с, разрешение  $\Delta d/d$  по межплоскостному расстоянию при угле рассеяния  $2\theta = 90.3^\circ$  близко к 0.01.

Обработка нейтронных дифракционных данных производилась методом Ритвельда с помощью программ VMRIA [10] и FullProf [11].

### 3. Результаты и обсуждение

Участки нейтронных дифракционных спектров  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ , полученных при различных температурах, представлены на рис. 1 и 2. Анализ нейтронных данных показал, что во всем температурном диапазоне данные соединения обладают моноклинной кристаллической структурой симметрии  $C2/m$ . Рассчитанные из дифракционных данных значения параметров элементарной ячейки в нормальных условиях составляют:  $a = 11.646(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.308(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.831(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.7^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 377.14(6) \text{ \AA}^3$  для  $TiFeS_2$ ; для  $TiFeSe_2$ :  $a = 11.998(1) \text{ \AA}$ ;  $b = 5.498(9) \text{ \AA}$ ;  $c = 7.108(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118.2^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 413.22(6) \text{ \AA}^3$ , что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [13–16].

При понижении температуры на нейтронных дифракционных спектрах появляются магнитные рефлексы при  $d_{hkl} = 3.87 \text{ \AA}$  и  $d_{hkl} = 4.82 \text{ \AA}$  для  $TiFeS_2$  (рис. 1) и при  $d_{hkl} = 4.00 \text{ \AA}$  и  $d_{hkl} = 4.99 \text{ \AA}$  для  $TiFeSe_2$  (рис. 2). Анализ данных показал, что эти изменения свидетельствуют о возникновении антиферромагнитной фазы с вектором распространения  $\kappa = (000.5)$  (рис. 3). Полученная структура антиферромагнитной фазы для соединений  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  отличается от магнитных структур  $KFeS_2$  и  $RbFeS_2$ , в которых магнитные моменты ионов Fe ориентированы параллельно друг другу в пределах плоскости ( $ac$ ) и меняют направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных оси  $b$  кристаллической моноклинной структуры [7,17,18].

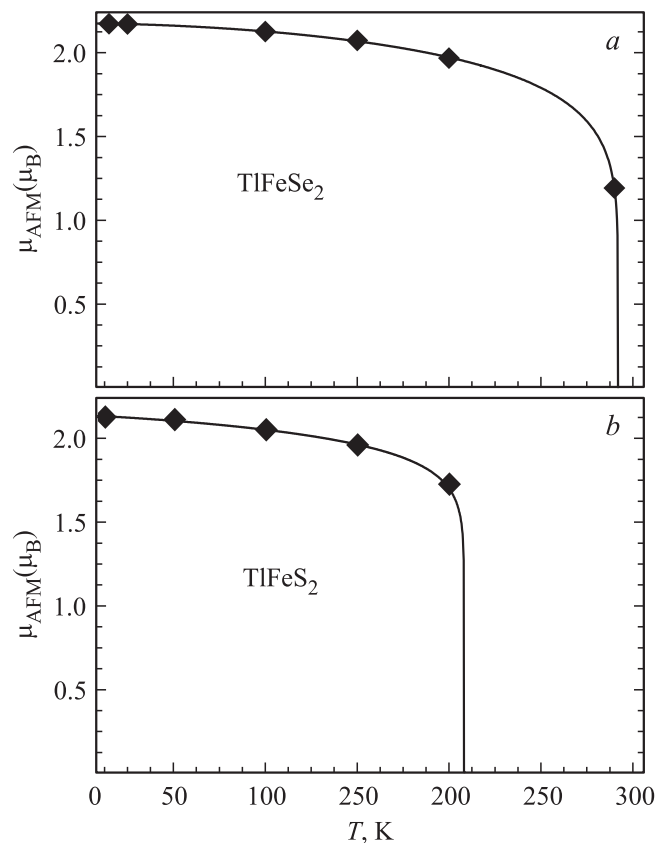


Рис. 3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента ионов Fe АФМ-фазы и их интерполяция функцией (1).

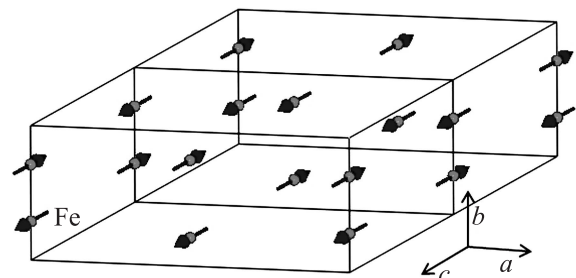


Рис. 4. Магнитные ячейки  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ .

Рассчитанные упорядоченные магнитные моменты ионов Fe антиферромагнитной фазы составляют  $2.1(2) \mu_B$  при  $T = 12 \text{ К}$  для  $TiFeS_2$  и  $2.1(7) \mu_B$  при  $T = 10 \text{ К}$  для  $TiFeSe_2$ . Для определения величины температуры Нееля для антиферромагнитных фаз соединений  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  температурные зависимости упорядоченного магнитного момента ионов Fe (рис. 4) аппроксимировались эмпирической функцией

$$\mu_{\text{АФМ}} = A(1 - (T/T_N)^\alpha)^\beta, \quad (1)$$

где  $A, \alpha, \beta$  — подгоночные параметры,  $T_N$  — температура Нееля [19]. Рассчитанные температуры Нееля составляют  $210(5)$  и  $295(5) \text{ К}$  для  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  соответственно.

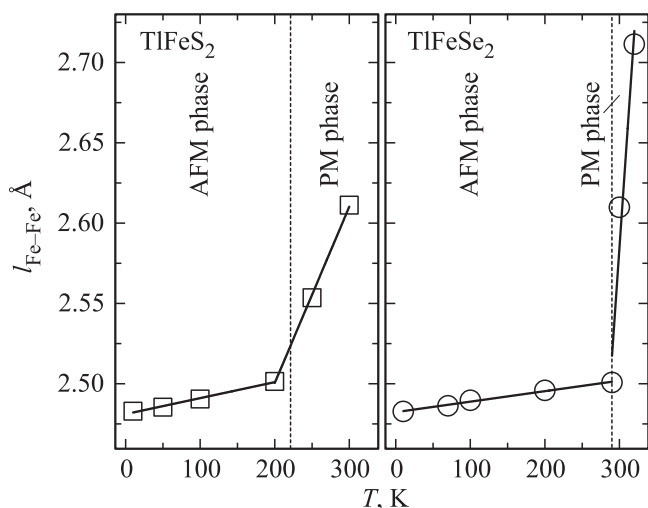


Рис. 5. Температурные зависимости длин связей Fe–Fe для  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ . Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных.

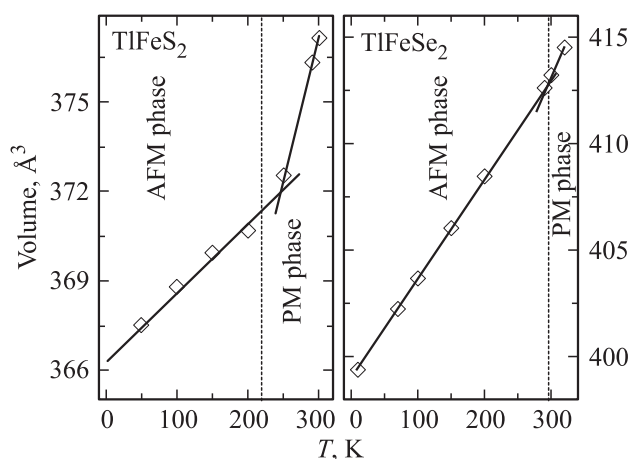


Рис. 6. Температурные зависимости объема парамагнитной и антиферромагнитной фазы  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ . Сплошные линии — линейная интерполяция экспериментальных данных.

На рис. 5 представлены температурные зависимости длин связей Fe–Fe для  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ . Температурный коэффициент линейной зависимости длин связи Fe–Fe  $k_i = (1/l_{\text{Fe-Fe}0})(dl_{\text{Fe-Fe}}/dT)_p$  составляет для антиферромагнитной фазы:  $k_{\text{Fe-Fe}} = 4.012(5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и для парамагнитной фазы:  $k_{\text{Fe-Fe}} = 4.822(8) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  в  $\text{TlFeS}_2$ ; в  $\text{TlFeSe}_2$  для антиферромагнитной фазы:  $k_{\text{Fe-Fe}} = 2.624(7) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и для парамагнитной фазы:  $k_{\text{Fe-Fe}} = 10.619(4) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

В  $\text{TlFeS}_2$  зависимость объема элементарной ячейки для каждой фазы носит линейный характер (рис. 6). Коэффициент температурного расширения  $\alpha = 1/V(dV/dT)_p$  для парамагнитной фазы составил  $\alpha = 6.28(1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , для антиферромагнитной фазы  $\alpha = 2.65(6) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Для  $\text{TlFeSe}_2$  зависимость объема элементарной ячейки для каждой фазы также носит

линейный характер (рис. 6). Коэффициент температурного расширения для парамагнитной фазы составил  $\alpha = 1.64(1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , для антиферромагнитной фазы  $\alpha = 1.18(7) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

#### 4. Заключение

В работе установлено, что магнитные моменты ионов Fe в низкотемпературной антиферромагнитной фазе в плоскости (*ab*) ориентированы антипараллельно вдоль оси *b*. Магнитные моменты меняют направление на противоположное в соседних плоскостях, перпендикулярных оси *c* кристаллической структуры. При таком типе антиферромагнитного упорядочения магнитная ячейка удваивается в направлении оси *c* кристаллической ячейки. С понижением температуры от комнатной межатомное расстояние Fe–Fe быстро уменьшается и достигает в точке магнитного фазового перехода величины  $l_{\text{Fe-Fe}} \approx 2.501(3) \text{ \AA}$  для обоих соединений. При дальнейшем понижении температуры межатомное расстояние Fe–Fe уменьшается слабо.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку „Исламский банк развития“.

#### Список литературы

- [1] A. Kutoglu. *Naturwissenschaften B*, **61** (3), 125 (1974).
- [2] M. Rosenberg, A. Knulle, H. Sabrowsky, C. Platte. *Phys. Chem. Sol.*, **43**(2), 87 (1982).
- [3] Р.Г. Велиев, Р.З. Садыхов, Ю.Г. Асадов и др. *Кристаллография*, **53**(1), 131 (2008).
- [4] Z. Seidov, H.A. Krug von Nidda, J. Hemberger et al. *Phys. Rev. B*, **65**, 014433 (2001).
- [5] R. Berger, L. Haggstrom, T. Sundqvist. *Chem. Scr.*, **28**, 47 (1988).
- [6] G.D. Sultanov, S.G. Ibragimov, A. Shukyurov, M. Kasumov. *Sov. Phys. Solid State*, **29**, 1229 (1987).
- [7] D.D. Welz, P. Deppe, W. Schaefer, H. Sabrowsky, M. Rosenberg. *J. Phys. Chem. Sol.*, **50** (3), 297 (1989).
- [8] Э.М. Керимова. *Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов* (Баку, Елм, 2012).
- [9] А.М. Балагуров. *ЭЧАЯ*, **23** (4), 1089 (1992).
- [10] <http://flnp.jinr.ru/151/>
- [11] V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev. *J. Appl. Cryst.*, **25** (3), 447 (1992).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- [13] K. Klepp, H. Boller. *Monatsh. Chem.*, **110** (5), 1045 (1979).
- [14] Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский. *Неорг. матер.*, **20**(10), 1752 (1984).
- [15] Э.Б. Аскеров, А.И. Мададзада, Д.И. Исмаилов, Р.Н. Мехдиева. *ФТП*, **48** (9), 1265 (2014).
- [16] Э.Б. Аскеров, А.И. Мададзада, Д.И. Исмаилов, Р.Н. Мехдиева. *ФТП*, **48**(11), 1484 (2014).
- [17] M. Nishi, Y. Ito. *Sol. Stat. Commun.*, **30**, 571 (1979).
- [18] W. Bronger, P. Mueller. *J. Less-Comm. Met.*, **100**, 241 (1984).
- [19] F. Damay. *J. Magn. Magn. Mater.*, **184**, 71 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## Magnetic structure in chalcogenides $TiFeS_2$ and $TiFeSe_2$

*E.B. Asgerov*<sup>\*+</sup>, *N.T. Dang*<sup>•</sup>, *A.I. Beskrovnyy*<sup>\*</sup>,  
*A.I. Madadzada*<sup>\*≠</sup>, *D.I. Ismayilov*<sup>≠</sup>, *R.N. Mehdiyeva*<sup>+</sup>,  
*S.H. Jabarov*<sup>≠■</sup>, *E.M. Karimova*<sup>■</sup>

\* Jount Institute for Nuclear Research,  
141980 Dubna, Russia

+ Institute of Radiation Problems of Azerbaijan  
Nationalk Academy of Scienses,  
370143 Baku, Azerbaijan

• Institute of Research and Development,  
Duy Tan University,  
550000 Da Nang, Viet Nam

≠ Institute of Physics

named after Academican H.M. Abdullayev  
of Azerbaijan National Academy of Scienses,  
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

■ Bayerisches Geoinstitut, Universitet Bayreuth,  
D-95440 Bayreuth, Germany

**Abstract** The crystal and magnetic structure of  $TiFeS_2$   $TiFeSe_2$  has been investigated by the neutron diffraction method in the temperature range 10–300 K. These compounds have a monoclinic crystal symmetry with the space group  $C2/m$ . The antiferromagnetic ordering occurs at the Neel temperature  $T_N = 210(5)$  K and  $295(5)$  K for  $TiFeS_2$  and  $TiFeSe_2$ , respectively. The temperature dependence of the magnetic moments has been obtained for Fe–Fe bond lengths and the volume of the unit cell. The coefficients of thermal expansion have been calculated for the paramagnetic and antiferromagnetic phases.