

Marek Duczmal

**Struktura, właściwości magnetyczne
i pole krystaliczne w
potrójnych chalcogenkach lantanowców i talu
 $TlLnX_2$ (X = S, Se lub Te)**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2003

Spis treści

Wstęp	00
1. Struktury krystaliczne i właściwości związków $TlLnX_2$ (Ln = lantanowiec, X = S, Se, Te) oraz pokrewnych związków pierwiastków d -elektronowych.....	00
1.1. Struktura α - $NaFeO_2$	00
1.2. Struktura $TlSe$	00
1.3. Właściwości fizykochemiczne związków lantanowców typu $ALnX_2$ (A = Tl, metal alkaliczny, X = S, Se, Te).....	00
1.4. Właściwości wybranych związków pierwiastków d -elektronowych o strukturze typu α - $NaFeO_2$ lub pokrewnej	00
2. Preparatyka, metody pomiarowe i obliczeniowe.....	00
2.1. Syntezy	00
2.2. Badania rentgenowskie.....	00
2.3. Pomiary magnetyczne.....	00
2.4. Obliczenia namagnesowania.....	00
2.4.1. Uwagi ogólne	00
2.4.2. Szczegóły obliczeń (zdegenerowany orbitalnie term podstawowy).....	00
2.4.3. Namagnesowania związków $TlGdX_2$ (niezdegenerowany orbitalnie term podstawowy).....	00
2.5. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR).....	00
2.5.1. Pomiary EPR	00
2.5.2. Obliczanie momentów i szerokości linii rezonansowej	00
3. Wyniki badań – dyskusja	00
3.1. Deformacje sieci krystalicznej i pole krystaliczne w związkach $TlLnX_2$ o strukturze α - $NaFeO_2$	00
3.2. Właściwości magnetyczne związków gadolinu.....	00
4. Podsumowanie	00
Summary	00
Literatura	00

*Potrójne chalkogenki lantanowców,
pole krystaliczne, własności magnetyczne,
elektronowy rezonans paramagnetyczny Gd(III)*

Marek DUCZMAL*

STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE I POLE KRYSZALICZNE W POTRÓJNYCH CHALKOGENKACH LANTANOWCÓW I TALU $TlLnX_2$ (X = S, Se lub Te)

Praca zawiera wyniki badań magnetycznych potrójnych chalkogenków lantanowców i talu $TlLnX_2$, gdzie Ln oznacza lantanowiec, a X – siarkę, selen lub tellur. Wszystkie one, poczynając od neodymu, krystalizują w trygonalnej strukturze typu α - $NaFeO_2$. Jest to struktura warstwowa, w której jony Ln^{3+} występują w otoczeniu sześciu jonów X^{2-} tworzących nieznacznie zdeformowany (spłaszczony wzdłuż osi trójrotnej) oktaedr. Z zależności namagnesowania od indukcji magnetycznej (0–14 T) wyznaczono parametry pola krystalicznego, stosując prosty model, w którym deformacja pola oktaedrycznego wyraża się jednym parametrem pola drugiego rzędu B_2^0 . Zależny od symetrii otoczenia czynnik geometryczny tego parametru maleje wyraźnie przy przejściu od lekkich do ciężkich lantanowców, zgodnie ze zmniejszaniem się krystalograficznej deformacji poliedrów koordynacyjnych LnX_6 . Dowodzi to słuszności zastosowanego, prostego modelu pola krystalicznego. Związki gadolinu badano także metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Porównanie wyznaczonej eksperymentalnie dla $TlGdSe_2$ i obliczonej granicy wysokotemperaturowej szerokości linii EPR sugeruje występowanie w tym związku helikoidalnego uporządkowania magnetycznego, wcześniej wykrytego wśród izostrukuralnych związków chromu(III).

Lista ważniejszych symboli

- a, c – parametry sieciowe
 a^* – odległość anion–anion w gęsto upakowanej płaszczyźnie anionowej
 A_{jk} – współczynnik opisujący wpływ oddziaływania wymiennego na szerokość linii EPR
 $A_k^q < r^k >$ – parametr pola krystalicznego odpowiadający operatorowi Stevensa O_k^q
 B – indukcja magnetyczna (gęstość strumienia magnetycznego)

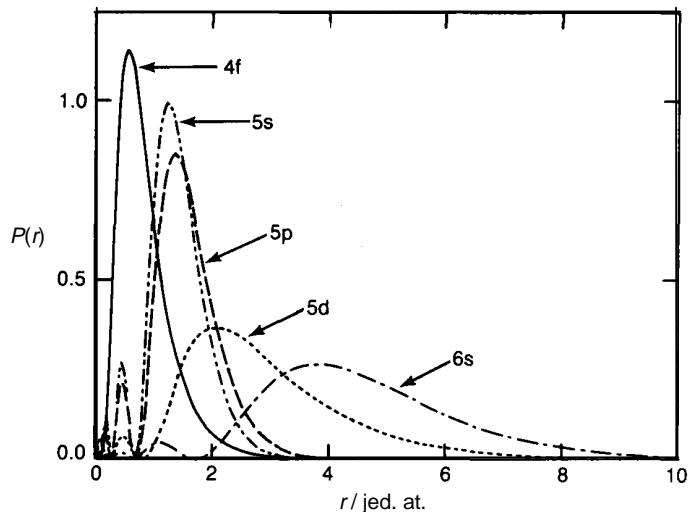
* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Wydział Chemii Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

B	– izotropowy czynnik temperaturowy w widmach rentgenowskich
$B_J(x)$	– funkcja Brillouina zmiennej x
B_{jk}	– współczynnik opisujący wpływ oddziaływania dipolowego na szerokość linii EPR
B_k, B_k^q	– parametry pola krystalicznego
B_m	– pole molekularne (określenie „pole” zachowano z przyczyn historycznych)
B_r	– indukcja rezonansowa w widmie EPR
C	– stała Curie
c^*	– odległość dwóch ścian oktaedru prostopadłych do osi trójkratnej
d_{A-B}	– odległość jonów (atomów) A i B w sieci krystalicznej
E_n	– energia poziomu pola krystalicznego
g, g_J	– czynnik rozszczepienia spektroskopowego (czynnik Landégo)
\mathcal{H}^{CF}	– hamiltonian pola krystalicznego
J_i, J_{ij}	– całka wymiany
k_B	– stała Boltzmanna
L, S, J, M_J	– liczby kwantowe w sprzężeniu Russell–Saundersa
M	– namagnesowanie
M_n	– n -ty moment linii EPR
$ n\rangle$	– funkcja falowa
O_k^q	– operator Stevensa
P	– amplituda linii rezonansowej w widmie EPR
R	– odległość między centralnym jonom metalu a ligandem
r_{jk}	– odległość jonów j i k w sieci krystalicznej
$\langle r^k \rangle$	– wartość oczekiwana k -tej potęgi promienia jonowego
T	– temperatura
T_C	– temperatura Curie
T_m	– temperatura, w której niskotemperaturowa szerokość linii EPR ferromagnetyku osiąga lokalne maksimum
T_N	– temperatura Néela
V	– objętość komórki sieciowej
x, W	– parametry (oktaedrycznego) pola krystalicznego Lea, Leaska i Wolfa
z	– parametr anionowy w sieci typu α -NaFeO ₂
Z	– ładunek ligandu
α	– parametr sieciowy struktury trygonalnej
χ	– podatność magnetyczna
χ_g	– podatność magnetyczna masowa
χ_M	– podatność magnetyczna molowa
χ_{CF}	– podatność magnetyczna obliczona z uwzględnieniem tylko oddziaływania pola krystalicznego
ΔB	– szerokość linii EPR (całkowita szerokość w połowie wysokości linii)
$\Delta B(\infty)$	– wysokotemperaturowa granica szerokości linii EPR
ΔB_{pp}	– szerokość linii EPR „peak to peak”
ΔE_{wzbr}	– szerokość przerwy wzbronionej półprzewodnika
Δ_{GT}	– całkowite rozszczepienie termu podstawowego jonu lantanowca
ε	– odchylenie parametru anionowego z w strukturze typu α -NaFeO ₂ od wartości idealnej
Γ_i	– reprezentacja nieprzywiedlna poziomu pola krystalicznego
φ	– kąt pomiędzy spinami leżącymi w sąsiednich płaszczyznach uporządkowanej helikalnie struktury typu α -NaFeO ₂

- λ – parametr wymiany
- μ – moment magnetyczny
- μ_B – magneton Bohra
- μ_t – teoretyczny (obliczony) moment magnetyczny
- θ – stała Weissa (paramagnetyczna temperatura Curie)
- θ_k – współczynniki Stevensa, oznaczane zwykle jako α , β lub γ dla $k = 2, 4$ lub 6
- θ_{M-X} – kąt pomiędzy osią trójkrotną zdeformowanego trygonalnie oktaedru MX_6 a kierunkiem wiązania M–X
- τ – parametr tekstury w proszkowych widmach rentgenowskich

Wstęp

Lantanowcami nazywana jest grupa piętnastu pierwiastków od lantanu do lutetu [1]. Współcześnie chemicy uważają, że lutet, a nie lantan, jest pierwszym pierwiastkiem $5d$ elektronowym i umieszcza się go w grupie skandowców [2]. Wszystkie lantanowce występują najczęściej na III stopniu utlenienia i charakteryzują się podobnymi właściwościami chemicznymi. Jest to efekt bardzo słabego wpływu ligandów na orbitale $4f$, silnie ekranowane przez powłoki $5s^2p^6$ (rys. 1) [3]. Niewielkie różnice pomiędzy jonami Ln^{III} oczywiście istnieją, inaczej niemożliwe byłoby, na przykład, ich rozdzielenie. Wynikają one głównie ze zmian wielkości jonów. Promienie jonowe lantanowców zmieniają się przy tym w sposób anomalny, wzrostowi liczby atomowej towarzyszy bowiem spadek promienia (kontrakcja lantanowcowa).



Rys. 1. Gęstości ładunku na zewnętrznych powłokach elektronowych samaru (relatywistyczne obliczenia Hartree-Focka [3])

Fig. 1. Charge densities of the outer electron shells for samarium (relativistic Hartree-Fock calculations [3])

O ile w roztworach wodnych występują prawie wyłącznie jony Ln^{III} (tylko jony Ce^{IV} i Eu^{II} są umiarkowanie trwale w tym środowisku), o tyle w stanie stałym istnieje szereg trwałych związków zawierających jony lantanowców na nietypowych stopniach utlenienia (Ce, Pr, Nd, Tb i Dy na stopniu IV oraz Sm, Eu, Tm i Yb na stopniu II). Niektóre z nich mają ciekawe właściwości: na przykład EuO i EuS są niemetalicznymi ferromagnetykami [4], a związki samaru(II), głównie SmI_2 , stosowane są jako katalizatory w syntezie organicznej [5].

Przedmiotem badań jest w niniejszej pracy grupa potrójnych związków lantanowców i talu typu TlLnX_2 z siarką, selenem i tellurem. Wszystkie one, poza związkami najlżejszych lantanowców: lantanu, ceru i częściowo prazeodymu, są izostrukuralne i krystalizują w strukturze typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [6, 7]. Szczególnie interesujące jest występowanie w tej grupie tellurków, które są najslabiej dotychczas zbadaną grupą chalcogenków [8].

Występowanie tak dużej grupy izostrukuralnych połączeń stwarza unikalną możliwość badania wpływu lantanowca i anionu na właściwości fizykochemiczne związków. Ważną cechą połączeń o strukturze typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ jest wysokosymetryczne otoczenie jonów Ln^{3+} – nieznacznie zdeformowany trygonalnie oktaedr jako pierwsza sfera koordynacyjna. Głównym celem pracy było zbadanie wpływu tej deformacji na pole krystaliczne działające na jon lantanowca.

Faktem, który zwiększył zainteresowanie związkami TlLnX_2 , było odkrycie bardzo ciekawych właściwości magnetycznych izostrukuralnych związków chromu z metalami alkalicznymi, srebrem i talem [9, 10]. Ich warstwowa struktura powoduje, że np. KCrS_2 i NaCrSe_2 są antyferromagnetykami z bardzo dużymi, dodatnimi stałymi Weissa (odpowiednio +112 i +108 K). Fakt ten pokazuje, że błędna jest rozpowszechniona opinia, iż dodatnie stałe Weissa są charakterystyczne dla ferromagnetyków, a ujemne dla antyferromagnetyków.

Wprawdzie nie udało się bezpośrednio stwierdzić uporządkowania magnetycznego w związkach TlLnX_2 , jednakże w widmach elektronowego rezonansu paramagnetycznego TlGdS_2 i TlGdSe_2 zaobserwowano wpływ uporządkowania na szerokość linii rezonansowej w pobliżu temperatury przejścia magnetycznego.

Praca niniejsza została skonstruowana według klasycznego schematu: w części pierwszej omówiono struktury związków TlLnX_2 , przede wszystkim strukturę typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$, przedstawiono wyniki wcześniejszych badań związków TlLnX_2 oraz omówiono właściwości magnetyczne izostrukuralnych (lub bardzo zbliżonych krystalograficznie) związków z chromem(III) i żelazem(III). Pewne analogie do układów *d*-elektronowych zastosowano w dalszej części pracy w interpretacji widm EPR.

Nie omówiono szczegółowo pola krystalicznego w związkach lantanowców, ani ich właściwości magnetycznych, gdyż istnieje już wiele bardzo wyczerpujących opracowań na ten temat. Wśród nowszych można wymienić książkę Mulaka i Gajka [11], w której zostały omówione wszystkie aspekty pola krystalicznego. Ważnym źródłem informacji jest zbiorowe wydawnictwo opracowane przez Gschneidnera i Eyringa pt.

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, a zwłaszcza rozdziały o polu krystalicznym napisane przez Görller-Walrand i Binnemansa [12] oraz Garcię i Faucher [13]. Nieco starsze prace na ten temat to artykuły Judda [14] i Fuldego [15]. Elementarne wyprowadzenie potencjału pola krystalicznego znajduje się w klasycznej pracy Hutchingsa [16] oraz w nowszej pracy Ebisu i wsp. [17]. Właściwości magnetyczne niemetalicznych związków lantanowców zestawione są na przykład w kilku rozdziałach *Międzynarodowych Tablic Landolta-Börnsteina* [18, 19] oraz omówione w *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [20, 21].

W części drugiej pracy omówiono krótko syntezy związków i metody pomiarowe. Przedstawiono także stosowane metody obliczeniowe. Najczęściej są one omawiane wraz z dyskusją wyników, lecz wydaje się, że zbyt wiele szczegółów obliczeniowych mogłoby zaciemnić dyskusję.

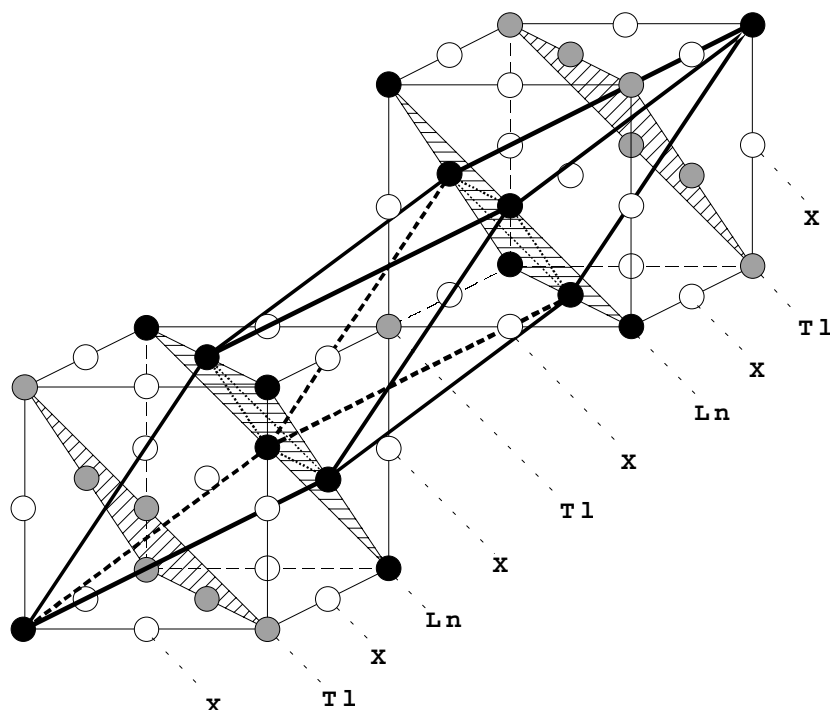
Część trzecia zawiera omówienie i analizę wyników badań.

1. Struktury krystaliczne i właściwości związków $TlLnX_2$ ($Ln = \text{lantanowiec}, X = S, Se, Te$) oraz pokrewnych związków pierwiastków *d*-elektronowych

Grupa związków o ogólnym składzie $M^I M^{III} X_2^{-II}$ (gdzie X jest pierwiastkiem 16 grupy) jest bardzo liczna [22]. Najczęściej krystalizują one w strukturach wykazujących pokrewieństwo do struktury NaCl. Do tej klasy należy przede wszystkim struktura $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Związki metali tworzących wiązania M-X o charakterze bardziej kowalencyjnym niż lantanowce (np. Fe, Ag, Cd, Zn), krystalizują często w strukturach wywodzących się z jednej ze struktur ZnS, na przykład struktura chalkopiryty jest nadstrukturą struktury blendy cynkowej. W pracy omówiono bardziej szczegółowo tylko te typy struktur, w których krystalizują związki $TlLnX_2$: $\alpha\text{-NaFeO}_2$ i TlSe. Nie ma potrzeby omawiania szerszej klasy związków, gdyż istnieją opracowania przeglądowe opisujące struktury chalcogenków lantanowców [7, 23, 24]. Ostatnio ukazała się praca Mitchella i Ibersa prezentująca wszystkie dokładnie poznane (wyznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej) struktury potrójnych i poczwórnych chalcogenków lantanowców i metali przejściowych [8]. Struktury związków warstwowych (zalicza się do nich struktura typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$), wśród nich struktury wielu chalcogenków, omówione są szczegółowo w książce Hulligera [25].

1.1. Struktura $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Najbardziej rozpowszechnionym typem struktury wśród potrójnych chalcogenków $M^+Ln^{3+}X_2$ jest struktura $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Jest to struktura trygonalna, grupa przestrzenna $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5 wg Shoenfliesa). Schematyczne rozmieszczenie atomów w sieci przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Relacja pomiędzy uporządkowaną strukturą typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (komórka trygonalna) a strukturą nieuporządkowaną typu NaCl. W związkach $M^I M^{III} X_2$ o strukturze typu chlorku sodu warstwy jonów metalicznych są obsadzone w sposób przypadkowy przez oba rodzaje kationów

Fig. 2. Structural relationships between $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure (ordered, rhombohedral cell) and disordered NaCl structure. In $M^I M^{III} X_2$ compounds with the sodium chloride structure metal ions are statistically distributed in the cation layers

Strukturę $\alpha\text{-NaFeO}_2$ można wywieść ze struktury chlorku sodu, zastępując płaszczyzny zawierające kationy (płaszczyzny (111) w strukturze NaCl) na przemian płaszczyznami zawierającymi jony M^+ i M^{3+} . Można też wyjść od warstwowej struktury typu CdCl_2 , wstawiając warstwy jonów metalicznych pomiędzy sąsiadujące płaszczyzny anionowe.

Kationy trójwartościowe w strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$ obsadzają pozycje $3a$ (pozycja $0\ 0\ 0$ w opisie heksagonalnym), a kationy jednowartościowe pozycje $3b$ ($0\ 0\ 1/2$) – obie o symetrii punktowej D_{3d} ($\bar{3}m$). Aniony zajmują pozycje $2c$ o symetrii C_{3v} ($3m$) ($0\ 0\ \pm z$). Kolejne warstwy jednakowych jonów w strukturze NaCl są równoodległe, a luki zajmowane przez kationy mają symetrię oktaedryczną. W strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$ płaszczyzny anionowe otaczające jony metalu trójwartościowego (M^{3+}) leżą bliżej siebie niż płaszczyzny otaczające jony metalu jedno-

wartościowego (M^+). Wskutek tego poliedry koordynacyjne jonów M^+ mają kształt oktaedrów rozciągniętych wzdłuż osi trójrotnej, jonów zaś Ln^{3+} – oktaedrów spłaszczonych wzdłuż tej samej osi. Co ciekawe, deformacje te nie są jednakowe: poliedr LnX_6 jest tylko nieznacznie zdeformowany, a M^+X_6 – dużo mocniej (patrz np. tabele 8–10).

Istnieje wiele modyfikacji opisanej powyżej struktury. Ponieważ jest ona nadstrukturą sieci typu NaCl (rys. 2), narzucającą się alternatywą jest przejście do fazy nieuporządkowanej typu NaCl. Zjawisko takie rzeczywiście obserwuje się w związkach typu $M^+Ln(S, Se)_2$ tworzonych przez najlżejsze litowce [26]. Dla siarczków i selenków litu i lantanowców strukturą stabilną jest najczęściej struktura NaCl, związki o strukturze α -NaFeO₂ można otrzymać dla najcięższych lantanowców (od Dy dla siarczków i od Gd dla selenków) przez bardzo powolne chłodzenie. Związki typu $NaLnX_2$ ($X = S, Se$) krystalizują w strukturze typu α -NaFeO₂, z wyjątkiem związków lantanu i ceru [7, 26–28]. Leżące w pobliżu tej granicy związki ceru i neodymu mają wysokotemperaturowe (temperatury przejścia powyżej 1070 K) odmiany typu NaCl. W potrójnych chalcogenkach talu i lantanowców nie wykryto występowania odmian polimorficznych, prawdopodobnie z powodu niskich temperatur rozkładu związków.

Znane są także potrójne siarczki uranu o strukturze α -NaFeO₂ [29]. Li_2US_3 i Na_2US_3 , w których uran występuje jako czterowartościowy, można zapisać w formie $3/2A(A_{1/3}U_{2/3})S_2$, gdzie A jest metalem alkalicznym. Jony zapisane w nawiasie obsadzają w sposób przypadkowy pozycje $3a$. Dokładna analiza dyfraktogramów obu związków wskazuje na współistnienie drugiej fazy (jednoskośnej, grupa $C2/m$), w której jony te się porządkują.

W strukturze typu α -NaFeO₂ krystalizują także chalcogenki metali przejściowych. Wśród nich dobrze zbadane zostały związki trójwartościowego chromu i, słabiej, żelaza, ze względu na ich bardzo interesujące właściwości magnetyczne (właściwości te są opisane w rozdziale 1.4). Chalcogenki chromu typu $ACrX_2$ ($A = Na, K; X = S, Se$) krystalizują w strukturze typu α -NaFeO₂ [9, 30, 31]. Analogiczne związki chromu ze srebrem(I) i $CuCrS_2$ krystalizują w grupie przestrzennej $R3m$, gdzie kationy jednowartościowe, zamiast luk oktaedrycznych w gęsto upakowanej sieci anionowej, zajmują połowę luk tetraedrycznych [30].

Ciekawą strukturę mają $TiCrS_2$ i $TiCrSe_2$ [10]. Jest to także struktura warstwowa, jednak zamiast typowej dla struktury NaCl sekwencji warstw anionowych ...ABC ABC..., występuje tu sekwencja ...AA BB CC... . Jony chromu mieszczą się w lukach oktaedrycznych pomiędzy warstwami anionów różnego typu, jony zaś talu zajmują pozycje o symetrii pryzmatu trygonalnego (sekwencja warstw ...-A-Tl-A-Cr-B-Tl-B-Cr-C-Tl-C-...).

1.2. Struktura TlSe

Potrójne chalcogenki talu i najlżejszych lantanowców (Ce, Pr) sprawiały wiele kłopotów podczas wykonywania syntez. W literaturze nie znaleziono doniesień o istnieniu siarczków tych pierwiastków. Kabré i in. donosili o otrzymaniu TlPrSe₂ i TlPrTe₂ o strukturze trygonalnej typu α -NaFeO₂ [6]. W literaturze rosyjskiej znajdujemy wiele doniesień o związkach TlLnX₂, zaś chalcogenkom najlżejszych ziem rzadkich (La, Ce, Pr, Nd) przypisywano strukturę wywodzącą się ze struktury TlSe [32, 33].

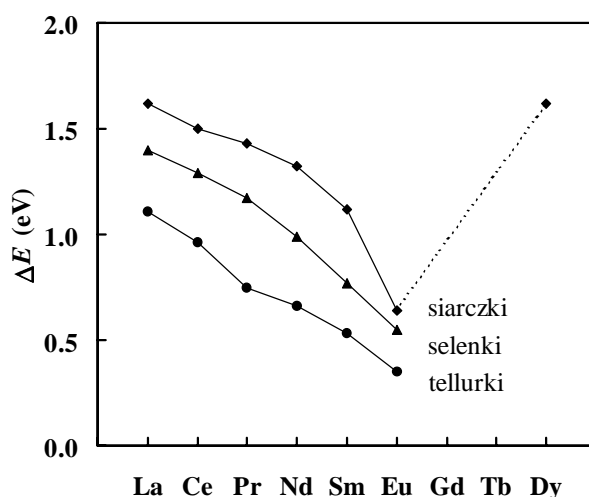
Monoselenek talu, a raczej Tl^ITl^{III}Se₂, krystalizuje w strukturze tetragonalnej (*I4/mcm*, D_{4h}^{18}) [34]. Jony metalu zajmują dwie pozycje krystalograficzne: *4a* o symetrii D_4 (Tl⁺, liczba koordynacji 8, zdeformowany antypryzmat tetragonalny) i *4b* o symetrii D_{2d} (Tl³⁺, lekko zdeformowany tetraedr, l.k. 4). Archetypami związków TlLnX₂ byłyby jednak raczej półprzewodnikowe związki TlInX₂ (X = S, Se lub Te), które także krystalizują w grupie przestrzennej D_{4h}^{18} . W pracy Guseinova i wsp. [33] założono statystyczne obsadzenie obu pozycji *4a* i *4b* przez jony metaliczne (tal i ind na stopniach utlenienia I i III), chociaż zauważono duże prawdopodobieństwo wystąpienia alternatywnej struktury uporządkowanej Tl^IIn^{III}X₂ z jonami In³⁺ w otoczeniu tetraedrycznym. Ponieważ trudno sobie wyobrazić sytuację, w której jony Ln³⁺ zajmowałyby luki tetraedryczne o liczbie koordynacji 4 (dotychczas nie znaleziono związku, w którym jon lantanowca miałby liczbę koordynacji mniejszą od 6), założono, że jony te w TlCeSe₂ i TlCeTe₂ znajdują się w lukach o symetrii zdeformowanego antypryzmatu (czyli zajmują pozycje Tl⁺ w sieci TlSe a nie Tl³⁺) [35]. Argumentem przemawiającym za taką hipotezą jest fakt, że związki o strukturze typu TlSe otrzymuje się tylko dla najlżejszych lantanowców, mających największe promienie jonowe.

1.3. Właściwości fizykochemiczne związków lantanowców typu ALnX₂ (A = Tl, metal alkaliczny, X = S, Se, Te)

Właściwości fizykochemiczne związków TlLnX₂ są słabo zbadane, a jedną z głównych przyczyn tego faktu jest, zapewne, dosyć trudna synteza. Długotrwałe ogrzewanie już w temperaturze powyżej 670 K może spowodować rozkład związków.

W latach 1978–2002 ukazało się około 40 prac opisujących roztwory stałe TlIn_{1-x}Ln_xX₂, gdzie X oznacza siarkę, selen lub tellur. Głównym autorem jest E.M. Godzhaev, reprezentatywne przykłady można znaleźć w pracach [36–38]. Granice rozpuszczalności TlLnX₂ w TlInX₂ wynosiły zwykle 5–10% mol. Próbkę otrzymywano często w postaci monokryształów i badano ich właściwości elektryczne, jak: przewod-

nictwo, efekt Halla i efekt Seebecka. Przy okazji otrzymywano też niektóre związki $TlLnX_2$. Wszystkim im przypisywano początkowo strukturę tetragonalną typu $TlSe$ (taką strukturę posiadają chalcogenki indu i talu $TlInX_2$), później – strukturę α - $NaFeO_2$. Wzbronione przerwy energetyczne dla związków $TlLnX_2$ z lekkimi lantanowcami przedstawiono na rys. 3 [39]. Dla ciężkich lantanowców brak takich danych, wyjątkiem jest $TlDyS_2$ [40]. Jak widać, przerwy te monotonicznie maleją przy przejściu od lantanu do europu, osiągając wartości 0,65, 0,55 i 0,35 eV dla $TlEuS_2$, $TlEuSe_2$ i $TlEuTe_2$. Ze względu na niskie wartości ΔE_{wzbr} dla związków europu i samaru sugerowano występowanie tych pierwiastków na stopniu utlenienia II i mieszaną wartościowość talu: $Tl^{I}_{0,5}Tl^{III}_{0,5}Ln^{II}X_2$ [41, 42]. Teza ta jednak wydaje się wątpliwa, gdyż parametry komórek sieciowych związków $TlLnS_2$ nie wykazują anomalii dla $Ln = Sm$ lub Eu . Co więcej, tellurek iterbu i talu $TlYbTe_2$, w którym iterb występowałby, zapewne, na II stopniu utlenienia, nie istnieje [6]. Trójwartościowe jony samaru i europu występują także w związkach $RbLnS_2$ [43] i $CsLnS_2$ [44].



Rys. 3. Przerwy wzbronione w dichalkogenkach lekkich lantanowców i talu oraz $TlDyS_2$, wyznaczone z pomiarów przewodnictwa elektrycznego i/lub efektu Halla [39, 40]

Fig. 3. Forbidden gaps in the light lanthanides and thallium dichalcogenides and $TlDyS_2$, determined from the measurements of electric conductivity and/or the Hall effect [39, 40]

Zmiany szerokości przerwy wzbronionej dla dichalkogenków lantanowców i talu wyraźnie różnią się od analogicznych zależności dla siarczków i selenków lantanowców typu Ln_2X_3 [45]. Cechą odróżniającą jest brak wyraźnego minimum dla związków ceru. Fakt ten, jak również prawie równoległe przebiegi ΔE_{wzbr} dla siarczków, selenków i tellurków (rys. 3) sugerują, że pasmo $4f$ leży wewnątrz lub poniżej pasma

walencyjnego (głównie stany np. S, Se lub Te). W takim wypadku ΔE_{wzbr} nie zależy od położenia pasma $4f$ a tylko od odległości pasma walencyjnego od pasma przewodnictwa (stany $5d$ $6s$ lantanowców) [45].

Równie słabo, jak związki TlLnX_2 , zbadane są izostrukuralne związki z metalami alkalicznymi typu ALnX_2 . Zmierzono podatność magnetyczną siarczków i selenków sodu i lantanowców (z wyjątkiem Eu, Tm, Yb) w temperaturze 77–300 K [26]. Wszystkie one, poza związkami samaru, spełniają w tym zakresie temperatury prawo Curie-Weissa z ujemnymi stałymi Weissa θ . Wyjątkami są związki gadolinu i erbu oraz NaTbS_2 , dla których θ jest dodatnie.

Szczegółowo zinterpretowano przebieg podatności magnetycznej NaCeS_2 w zakresie temperatury 3,7–297 K [46]. Związek ten krystalizuje w strukturze typu NaCl ze statystycznie rozmieszczonymi kationami [27], dlatego punktowa symetria jonów Ce^{3+} jest niższa niż O_h . Przebieg podatności obliczano raczej niestandardową metodą, zakładając symetrię oktaedryczną pola krystalicznego i różne oddziaływania wymienne pomiędzy poszczególnymi poziomami termu podstawowego ${}^2F_{5/2}$ (trzy różne całki wymiany). Największa całka odpowiadała wzbudzonemu kwadrupletowi Γ_8 , którego orbitale są zorientowane w kierunkach sześciu najbliższych jonów siarczkowych, co wzmacnia pośrednie oddziaływania wymienne.

Zbadane zostały właściwości elektryczne NaGdS_2 , Na_2US_3 (oba związki o strukturze typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$) oraz NaLaS_2 (struktura typu NaCl – jony metaliczne rozmieszczone statystycznie) [47]. Związek gadolinu wykazuje przewodnictwo elektronowe, pozostałe związki – dziurowe, a wszystkie charakteryzują się bardzo małymi energiami aktywacji przewodnictwa (kilka meV).

1.4. Właściwości wybranych związków pierwiastków d -elektronowych o strukturze typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ lub pokrewnej

Właściwości magnetyczne potrójnych chalcogenków metali d -elektronowych (głównie chromu) z metalami alkalicznymi, talem(I) i srebrem(I), izomorficznych lub bardzo podobnych strukturalnie do związków TlLnX_2 , zostały już dosyć dobrze zbadane. Zdziwiająco duża jest różnorodność tych właściwości. KCrS_2 [31] i NaCrSe_2 [9] są wprawdzie antyferromagnetykami, ale mają bardzo duże, dodatnie stałe Weissa (odpowiednio +112 K i +108 K), co wynika z bardzo silnych oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy jonami Cr^{3+} w pseudoheksagonalnych płaszczyznach (001), które są z kolei sprzężone antyferromagnetycznie pomiędzy sobą. Analogiczne chalcogenki TlCrS_2 i TlCrSe_2 o zbliżonej strukturze (grupa $R3m$) są ferromagnetykami

o temperaturach Curie odpowiednio 125 i 140 K, zaś TlCrTe_2 poniżej 140 K jest antyferromagnetykiem [10]. NaCrS_2 był badany metodą EPR [48, 49]. Stwierdzono, że krótkozakresowe oddziaływania wymienne w tym związku poszerzają linię absorpcyjną poniżej 120 K ($T_N = 17$ K). Richards [50] wytłumaczył temperaturową i kątową zależność szerokości linii EPR, zakładając mechanizm silnego sprzężenia ferromagnetycznego w warstwach jonów Cr^{3+} i słabego oddziaływania antyferromagnetycznego pomiędzy warstwami.

Struktury magnetyczne niektórych wymienionych związków zostały zbadane neutronograficznie: NaCrS_2 , NaCrSe_2 , AgCrSe_2 [9], KCrS_2 [31] i LiCrS_2 [51]. Wszystkie one zawierają ferromagnetyczne płaszczyzny jonów Cr^{3+} prostopadłe do (heksagonalnej) osi c . Momenty w heksagonalnych płaszczyznach (110) są kolinearne i tworzą kąt φ i $-\varphi$ ze spinami w sąsiednich płaszczyznach (rys. 30). Kąty φ wynoszą: 0° dla KCrS_2 i NaCrSe_2 , 33° dla NaCrS_2 i 120° dla LiCrS_2 .

Rosenberg i wsp. [10] stosując model pola molekularnego do opisanego wyżej helikoidalnego rozkładu spinów obliczyli kąt φ i całki wymiany dla AgCrO_2 oraz kąt φ porównywalne z wartościami eksperymentalnymi dla innych chalcogenków ACrX_2 ($A = \text{Li, Na, K, Ag}$). Model ten zastosowano do interpretacji właściwości magnetycznych TlGdSe_2 i jest on opisany dokładniej w dyskusji właściwości magnetycznych związków gadolinu (rozdział 3.2).

Ostatnio opublikowano wyniki badań magnetycznych AgCrSe_2 [52]. Jego podatność magnetyczna wykazuje łagodne maksimum w 55 K. Zależność podatności od temperatury opisano wysokotemperaturowym szeregiem dla dwuwymiarowego ferromagnetyka Heisenberga [53], uwzględniając antyferromagnetyczne oddziaływanie pomiędzy warstwami. Nie udało się potwierdzić takiego mechanizmu wymiany na drodze teoretycznej, gdyż struktura elektronowa obliczona metodą LMTO-ASA (*linear muffin tin orbitals with the atomic sphere approximation*) wykazywała ferromagnetyczny stan podstawowy [52].

Potrójne dichalkogenki talu i żelaza krystalizują w strukturze jednoskośnej $C2/m$ [54, 55]. Jest to także struktura, którą można wyprowadzić ze struktury NaCl , jednakże jony metali nie tworzą osobnych warstw, jak ma to miejsce w strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [56]. Jony żelaza, nominalnie na stopniu utlenienia $3+$, mieszczą się w lukach tetraedrycznych. W TlFeS_2 i TlFeSe_2 tetraedry FeX_4 , połączone krawędziami, tworzą łańcuchy, w których małym odległościom metal–metal (0,265 nm w siarczku przy odległości 0,258 nm w metalicznym żelazie) towarzyszy silne oddziaływanie antyferromagnetyczne [55]. O ile więc związki chromu(III) mogą uchodzić za modelowe przykłady magnetyków dwuwymiarowych [49, 10], o tyle magnetyzm związków żelaza jest zdominowany przez oddziaływania jednowymiarowe.

TlFeTe_2 porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze poniżej 222 K [57] a TlCoSe_2 – poniżej 77 K [58].

2. Preparatyka, metody pomiarowe i obliczeniowe

2.1. Syntezy

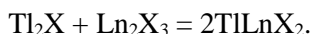
Chalkogenki lantanowców Ln_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) otrzymywano drogą bezpośredniej syntezy. Metaliczne lantanowce (Koch-Light lub Aldrich 99,9%), w postaci wiórów lub drobno ciętych kawałków, umieszczano w ampułach kwarcowych wraz ze stechiometrycznymi ilościami siarki (selenu, telluru) o czystości 99,999% i ogrzewano w próżni do 1070 K. Po trzech dniach próbkę otwierano w atmosferze argonu. Produkt rozcierano, prasowano w pastylki i powtórnie ogrzewano do 1070–1170 K.

Chalkogenki talu Tl_2X otrzymywano drogą bezpośredniej syntezy z metalicznego talu (Aldrich 99,999%) i odpowiedniego chalkogenu. Granulki talu trawiono w kwasie siarkowym (1:3), płukano w świeżo przegotowanej wodzie destylowanej i ważono w specjalnym pojemniku próżniowym. Wraz ze stechiometryczną ilością chalkogenu tal ogrzewano w próżni do temperatury powyżej punktu topnienia związku ($\text{Tl}_2\text{S} - 721 \text{ K}$, $\text{Tl}_2\text{Se} - 663 \text{ K}$, Tl_2Te nie istnieje, solidus przy około 690 K). Temperaturę, w której wszystkie substraty oraz produkt pozostawały ciekłe, utrzymywano przez dzień, od czasu do czasu mieszając zawartość. Otrzymane chalkogenki talu są w miarę odporne na działanie powietrza (tzn. można je przetransportować i ważyć w normalnej atmosferze), lecz po kilku dniach pokrywają się czarnym nalotem. Aby zapobiec rozkładowi podczas długotrwałego przechowywania, związki umieszczano w napełnionych argonem zatopionych ampułach szklanych.

Niestety, nie jest znany żaden potrójny układ fazowy Tl-Ln-X . Jedyne w wypadku selenków zbadano przekroje LnSe-TlSe dla terbu [59] i dysprozu [60]. Oba układy są bardzo podobne, występuje w nich jeden związek TlLnSe_2 (50% mol. TlSe) topiący się niekongruentnie w temperaturze 1490–1570 K. Pewne wątpliwości budzi metoda syntezy próbek opisana w [59] i [60]. Po krótkim ogrzewaniu w temperaturze około 1420 K, homogenizowano je przez 2–3 tygodnie w temperaturze 1370 K. Tymczasem wszystkie nasze próby przekroczenia temperatury 1170 K kończyły się rozkładem związków. Wiadomo, że w chalkogenkach lekkich lantanowców ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) typu Ln_3X_4 o regularnej

strukturze typu Th_3P_4 , można zastąpić 1/6 jonów lantanowca jonami Tl^+ , otrzymując związki TlLn_5X_8 ze skompensowaną wartościowością, zachowujące strukturę Th_3P_4 [6, 61]. Nie można więc wykluczyć, że w trakcie badania wysokotemperaturowych fragmentów układów fazowych zachodził częściowy rozkład związków TlLnSe_2 .

Chalkogenki TlLnX_2 otrzymywano w wyniku reakcji:



Syntezy te są trudne do przeprowadzenia, gdyż podczas ogrzewania bardzo łatwo wydzielają się lotne składniki (Tl_2X). Dla zapobieżenia temu stosowano wiele środków:

- w ampulach, w których otrzymywano związki potrójne, utrzymywano atmosferę argonu (ok. 250–300 mm Hg w temperaturze pokojowej),
- syntezę prowadzono w „odwrotnym gradiencie” temperatury, substraty znajdowały się w najzimniejszym miejscu, przy tym starano się, by ten gradient był możliwie najmniejszy,
- opracowano specjalne metody obróbki termicznej próbek; ponieważ używany do syntez piec był sterowany komputerem, można było stosować ściśle powtarzalne procedury grzania i chłodzenia.

Substraty po odważeniu rozcierano w mójdzierzu agatowym, prasowano w pastylki, umieszczano w ampule kwarcowej i odpompowywano powietrze. Po napełnieniu argonem ampule odtapiano i umieszczano w piecu. Syntezy siarczków i selenków przebiegały zwykle następująco: ogrzewanie do temperatury 673 K z szybkością 0,1 K/min, 100 godzin w 673 K, 24 godziny w 823 K, 12 godzin w 973 K, chłodzenie do 673 K. Otrzymany produkt rozcierano, ponownie prasowano w komorze manipulacyjnej w atmosferze argonu i raz jeszcze wygrzewano (48 godzin w temperaturze 673 K, 24 godziny w 823 K, 7 godzin w 973 K, 10–14 dni w 673 K).

Syntezy tellurków wymagały nieco wyższej temperatury – w drugim etapie wygrzewano je dodatkowo w 1073 K przez 12 godzin.

Po syntezie ampule otwierano w atmosferze argonu. Związki wydają się być odporne na działanie powietrza, niemniej jednak przechowywano je w zatopionych ampulach wypełnionych argonem.

Jak już wspomniano wcześniej, nie udało się otrzymać związków prazeodymu – zawsze powstawała mieszanina fazy trygonalnej i tetragonalnej. Zawiodły także wszelkie próby otrzymania związków TlSmX_2 , chociaż są one opisane w pracach Kabré [6]; w trakcie syntezy zawsze wydzielaly się lotne składniki, najprawdopodobniej Tl_2X . Podobna sytuacja wystąpiła podczas syntezy TlTmSe_2 .

Związków europu nie próbowano syntezować ze względu na wątpliwości co do stopni utlenienia jonów metali w połączeniach TlEuX_2 [41] (podobne wątpliwości podnoszono w odniesieniu do związków samaru [42]). Poza tym nie dysponowano komorą manipulacyjną o takich parametrach, które pozwalałyby prowadzić operacje z metalicznym europem. Nie otrzymano także TlYbTe_2 . Ponieważ Yb_2Te_3 nie istnieje, próbowano przeprowadzić syntezę $\text{Tl}_2\text{Te} + 2\text{Yb} + 3\text{Te}$, ale nie udało się otrzymać

jednofazowej próbki. Warto zauważyć, że związków TlEuSe₂, TlEuTe₂ i TlYbTe₂ nie udało się otrzymać także Kabré [6].

Próby otrzymania monokryształów metodą transportu chemicznego z wykorzystaniem jodu nie powiodły się – zawsze otrzymywano mieszaninę produktów, zwykle bardzo higroskopijnych, podczas gdy związki TlLnX₂ są odporne na działanie atmosfery. Nie próbowano krystalizacji ze stopionych soli. Metoda ta daje często dobre rezultaty w wypadku chalcogenków [62, 63], stosowana jest jednak głównie do otrzymywania kryształów do badań strukturalnych. Trudno jest otrzymać większe kryształy, nadające się na przykład do pomiarów magnetycznych. Poza tym często występują problemy z oddzieleniem stopu macierzystego, co utrudnia pomiary czułe na niewielkie nawet zanieczyszczenia (EPR).

2.2. Badania rentgenowskie

Dyfraktogramy proszkowe chalcogenków o strukturze trygonalnej wykonywano na dyfraktometrze Philips typu X'Pert PW 1830 stosując promieniowanie CuK_α. Otrzymane parametry strukturalne przedstawione są w tabeli 1 [64–67].

Tabela 1

Dane rentgenowskie i parametry strukturalne związków o strukturze α-NaFeO₂ (parametry anionowe z i czynniki tekstury τ otrzymano, zakładając izotropowy czynnik temperaturowy równy $5 \cdot 10^3 \text{ pm}^2$ dla wszystkich jonów)

Związek	a pm	c pm	V $\text{pm}^3 \cdot 10^{-8}$	z	τ	Literatura
1	2	3	4	5	6	7
TlNdS ₂	412,9	2222	3,280	0,268	0,49	[64]
TlGdS ₂	404,8	2240	3,179	0,270	0,22	[64]
TlTbS ₂	402,0	2240	3,134	0,270	0,38	[65]
TlDyS ₂	399,8	2241	3,103	0,270	0,15	[64]
TlHoS ₂	401,1	2249	3,134	0,268	0,25	[65]
TlErS ₂	396,1	2244	3,049	0,270	0,16	[64]
TlTmS ₂	394,5	2244	3,025	0,270	0,59	[65]
TlYbS ₂	393,5	2247	3,014	0,270	0,42	[64]
TlNdSe ₂	427,0	2298	3,628	0,267	0,47	[66]
TlGdSe ₂	418,3	2308	3,498	0,267	0,32	[66]
TlTbSe ₂	416,1	2309	3,463	0,267	0,23	[66]
TlDySe ₂	413,9	2310	3,426	0,267	0,26	[66]
TlHoSe ₂	414,0	2310	3,430	0,266	0,17	[66]
TlErSe ₂	410,6	2314	3,379	0,267	0,52	[66]
TlYbSe ₂	408,0	2314	3,336	0,268	0,37	[66]

1	2	3	4	5	6	7
TIGdTe₂	442,4	2425	4,110	0,265	0,82	[67]
TITbTe₂	441,6	2427	4,100	0,264	0,40	[67]
TIDyTe₂	440,0	2425	4,066	0,265	0,40	[67]
TiHoTe₂	440,1	2430	4,075	0,266	0,36	[67]
TiErTe₂	437,6	2423	4,018	0,264	0,19	[67]
TITmTe₂	435,3	2425	3,980	0,265	0,54	[67]

Dyfraktogramy TiCeSe₂ i TiCeTe₂ wykonano na dyfraktometrze DRON-2, otrzymując dla TiCeSe₂ $a = 0,808$ nm, $c = 0,750$ nm oraz dla TiCeTe₂ $a = 0,835$ nm, $c = 0,764$ nm (układ tetragonalny). Na dyfraktogramie selenku kilku bardzo słabych linii nie dało się wywskazać w układzie tetragonalnym i najprawdopodobniej pochodziły one od Ce₂Se₃ [35].

Struktura typu α -NaFeO₂, w której krystalizują wszystkie opisane w tej pracy potrójne chalcogenki (oprócz TiCeSe₂ i TiCeTe₂), jest bardzo prosta. Wszystkie jony zajmują pozycje szczególne w grupie przestrzennej $R\bar{3}m$: jony metaliczne pozycje $3a$ i $3b$ o symetrii $\bar{3}m$, a jony chalcogenkowe pozycje $6c$ o symetrii $3m$. Geometrię sieci, poza parametrami komórki elementarnej, opisuje jeden parametr struktury z , charakteryzujący położenie warstwy jonów chalcogenkowych na heksagonalnej osi c . Parametr ten wyznaczano, stosując własny program komputerowy. Dla wszystkich jonów zakładano izotropowy czynnik temperaturowy $B = 5 \cdot 10^3$ pm² (0,5 Å²).

Po pierwszych próbach otrzymano bardzo słabą zgodność obliczonych i zmierzonych intensywności linii, szczególnie dotyczyło to linii typu $(00l)$. Jest to ewidentny przykład tekstury, będącej efektem występowania uprzywilejowanych płaszczyzn poślizgu. Sytuacja taka jest łatwa do przewidzenia w związkach warstwowych, podobny efekt obserwowano w izostrukтурalnych związkach NaLnS₂ [68].

Zmiany intensywności linii na skutek wystąpienia uprzywilejowanej orientacji ziaren można korygować numerycznie. W pracy zastosowano współczynnik korygujący o postaci $[1 + (\tau^2 + 1)\cos^2\varphi]^{-1/2}$, gdzie τ jest parametrem tekstury a φ kątem między osią tekstury i normalną do płaszczyzny (hkl) [69].

2.3. Pomiary magnetyczne

Do opisu efektów oddziaływania pola magnetycznego na badane substancje stosowane jest w pracy pojęcie indukcji magnetycznej lub gęstości strumienia magnetycznego. Wyjątkowo pozostawiono termin pole molekularne (B_{mol}) jako tradycyjnie ugruntowane pojęcie.

Większość pomiarów magnetycznych przeprowadzono w Międzynarodowym Laboratorium Wysokich Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu. Na-

magnesowania w silnych polach (indukcja magnetyczna do 14 T) mierzono przy pomocy magnetometru z wyrwaną próbką. Wyniki pomiarów znajdują się na wykresach zamieszczonych w dalszej części pracy (rysunki 7–13, 15, 16). Namagnesowania TlDyTe_2 , TlErTe_2 i TlTmTe_2 dla indukcji do 5 T i w temperaturze do 100 K mierzone były w Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung w Dreźnie magnetometrem typu SQUID.

Podatność magnetyczną od 4,2 K mierzono klasyczną metodą Faradaya przy użyciu wagi Cahna, zwykle w 428 mT. Podatność magnetyczną części związków mierzono na własnej aparaturze w zakresie temperatury 55–300 K (waga Cahna, metoda Faradaya). Przebiegi podatności analizowano tylko pod kątem ewentualnego wystąpienia uporządkowania magnetycznego. Parametry opisujące zależność podatności od temperatury zamieszczone są w tabeli 2.

Tabela 2

Stałe Weissa i momenty magnetyczne wyznaczone z pomiarów podatności magnetycznej dla niektórych związków TlLnX_2 .
W ostatniej kolumnie podano teoretyczne momenty obliczone jako
$$\mu_t = g_J \sqrt{J(J+1)}$$

Związek	θ	μ	μ_t
	K	μ_B	μ_B
TlCeS₂	–35	2,47	2,54
TlCeSe₂	–10	2,50	2,54
TlNdSe₂	–14	3,55	3,62
TlGdS₂	–2	7,85	7,94
TlGdSe₂	–3	7,75	7,94
TlTbSe₂	–7	9,80	9,72
TlDySe₂	–5	10,30	10,65
TlDyTe₂ ^a	–8	9,45	10,65
TlErS₂	–7	9,58	9,58
TlErSe₂	–5	9,30	9,58
TlTmS₂	–15	7,17	7,56
TlYbSe₂	–56	4,64	4,54

^a Pomiar dla indukcji magnetycznej 2,5 T, w nieliniowym zakresie namagnesowania.

Wszystkie próbki badano w postaci polikrystalicznej. Specjalną uwagę zwracano na postać próbki w trakcie pomiarów prowadzonych w silnych polach magnetycznych. Duże momenty magnetyczne ciężkich lantanowców mogą w takiej sytuacji powodować obrót kryształitów, w wyniku czego nie mierzy się wartości uśrednionej, ale raczej namagnesowanie zbliżone do namagnesowania charakterystycznego dla łatwego kierunku (dobry przykład podał Vogt dla HoSb [70]). Efekt ten dla trygonalnych związków TlLnX_2 może być tym większy, że po roztarciu próbek ich ziarna wykazują

uprzywilejowaną orientację. Aby uniknąć zakłóceń związanych z ewentualną orientacją ziaren w polu magnetycznym, do pomiarów używano próbek spiekanych po ostatnim etapie syntezy, które rozdrabniano na kawałki wielkości 1–1,5 mm. Kawałki te były następnie unieruchamiane w pojemniku pomiarowym.

2.4. Obliczenia namagnesowania

Strukturę najniższych stanów elektronowych w związkach lantanowców, wynikającą z oddziaływania pola krystalicznego, można wyznaczyć różnymi metodami. Oprócz metod bezpośrednich (spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów, spektroskopia optyczna i ramanowska) stosowane są metody pośrednie – pomiary niskotemperaturowego ciepła właściwego i pomiary magnetyczne [15]. Parametry pola krystalicznego często wyznaczane są z zależności podatności magnetycznej od temperatury. Pomiary podatności są łatwo dostępne, a obliczenia, bazujące na wzorze Van Vlecka, stosunkowo proste. Najlepsze wyniki osiąga się dla jonów, w których zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury jest silnie nieliniowa, na przykład w związkach Ce^{3+} , Yb^{3+} oraz jonów z singletowym stanem podstawowym: Pr^{3+} , Tb^{3+} i Tm^{3+} , dla których stosunkowo łatwo można oszacować odległość do pierwszego stanu wzbudzonego.

W tej pracy oddziaływanie pola krystalicznego wyznaczano głównie z zależności namagnesowania od indukcji magnetycznej. Jest to metoda dużo rzadziej stosowana ze względu na małą liczbę ośrodków naukowych, w których można wykonywać pomiary w silnych polach magnetycznych. Jej przewaga nad metodą analizy podatności magnetycznej zaznacza się szczególnie w wypadku jonów takich jak: Dy^{3+} , Ho^{3+} czy Er^{3+} , dla których zależności $\chi^{-1}(T)$ są prawie liniowe. Metody obliczania namagnesowania przy dużych gęstościach strumienia magnetycznego są przy tym mało rozpowszechnione, dlatego procedurę obliczania zależności $M(B)$ przedstawiono dość dokładnie.

2.4.1. Uwagi ogólne

Kryształy zawierające jony lantanowców mają bardzo charakterystyczne widma optyczne. Składają się one z grup bardzo ostrych linii, przy czym różnice energii w grupach odpowiadają przejściom pomiędzy poziomami rozszczepionymi przez pole krystaliczne [71]. Właściwości magnetyczne związków lantanowców, badane poniżej temperatury pokojowej, związane są z najniższą grupą poziomów, powstałych z rozszczepienia termu podstawowego (poza związkami samaru i europu). W tabeli 3 zestawiono przybliżone położenia najniższego termu wzbudzonego oraz pierwszego

termu wzbudzonego o liczbie kwantowej J takiej samej, jak dla termu podstawowego (na podstawie [72]). Pierwszy term powyżej podstawowego znajduje się w odległości (pomijając jony samaru i europu) co najmniej 2000 cm^{-1} (ok. 2900 K). Ponieważ obsadzenie poziomów jest proporcjonalne do $\exp(-\Delta E/kT)$, jasne jest, że w temperaturze pokojowej lub niższej populacja termów wzbudzonych jest praktycznie zerowa ($e^{-10} \approx 4,5 \cdot 10^{-5}$).

Poza uproszczeniem wynikającym z zaniedbania termów wzbudzonych, istnieje jeszcze drugie, potencjalne źródło błędów. Wartość czynnika g termu podstawowego może różnić się od wartości teoretycznej, gdyż liczby kwantowe L i S nie są „dobre” i term podstawowy jest w rzeczywistości liniową kombinacją wszystkich termów z identyczną wartością liczby kwantowej J . Wpływ wyższych termów jest tu silniej zaznaczony, gdyż współczynniki kombinacji liniowej są proporcjonalne do $(\Delta E)^{-1}$. Jednakże termy wzbudzone o identycznym J leżą, w wypadku ciężkich lantanowców, bardzo wysoko (powyżej $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ – patrz tabela 3). W efekcie termy podstawowe dla tych jonów są praktycznie czystymi termami wynikającymi z reguł Hunda.

Tabela 3

Przybliżone energie najniższego termu wzbudzonego (ΔE_1) i najniższego termu z J identycznym jak term podstawowy (ΔE_J) dla jonów Ln^{3+} , wraz z symbolami tych termów. Dane doświadczalne cytowane przez Morrisona i Leavitta [71], głównie dla $\text{Ln}^{3+}:\text{LaCl}_3$ oraz przez Jørgensena [72]

Ln		ΔE_1		ΔE_J	
		cm^{-1}		cm^{-1}	
Ce	$^2F_{5/2}$	2 200	$^2F_{7/2}$	–	–
Pr	3H_4	2 200	3H_5	7 000	3F_4
Nd	$^4I_{9/2}$	2 000	$^4I_{11/2}$	13 000	$^2H_{9/2}$
Pm	5I_4	1 600	5I_5	15 000	5F_4
Sm	$^6H_{5/2}$	1 000	$^6H_{7/2}$	10 000	$^6F_{5/2}$
Eu	7F_0	360	7F_1	17 000	5D_0
Gd	$^8S_{7/2}$	32 000	$^6P_{7/2}$	32 000	$^6P_{7/2}$
Tb	7F_6	2 000	7F_5	27 000	5G_6
Dy	$^6H_{15/2}$	3 500	$^6H_{13/2}$	22 000	$^4I_{15/2}$
Ho	5I_8	5 100	5I_7	21 000	3K_8
Er	$^4I_{15/2}$	6 600	$^4I_{13/2}$	28 000	$^2K_{15/2}$
Tm	3H_6	5 700	3F_4	35 000	1I_6
Yb	$^2F_{7/2}$	10 000	$^2F_{5/2}$	–	–

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem obliczania podatności magnetycznej na poziomie atomowym jest zastosowanie równania Van Vlecka. Zakłada się tu, że wpływ pola magnetycznego na położenia i obsadzenia poziomów elektronowych (efekt Zeemana) jest mały w porównaniu z innymi efektami (pole krystaliczne, oddziaływania wymienne). Największą zaletą tej metody jest fakt, że nie musimy znać

dokładnych funkcji falowych i poziomów energetycznych układu w polu magnetycznym, gdyż równanie Van Vlecka jest wyprowadzone metodą rachunku zaburzeń.

Równanie Van Vlecka dobrze opisuje podatność magnetyczną w zakresie liniowej zależności namagnesowania od indukcji magnetycznej. Dla związków lantanowców górna granica tego obszaru leży – szacując w przybliżeniu – w przedziale 2–4 T. W wyższych polach krzywa $M(B)$ zakrzywia się i dla izolowanego jonu Ln^{3+} asymptotycznie zbliża się do wartości gJ [73].

Namagnesowanie w silnych polach magnetycznych można obliczyć wprost, uwzględniając w hamiltonianie oddziaływanie pola magnetycznego. Nie zmienia to znacząco (w czasach współczesnych) trudności obliczeniowych, w porównaniu z obliczeniami za pomocą wzoru Van Vlecka, a pozwala obliczyć zarówno namagnesowanie, jak i podatność magnetyczną.

Pomijając na razie związki gadolinu, w których analiza zależności $\chi(T)$ nie pozwala jednoznacznie wykluczyć przejścia do stanu uporządkowania magnetycznego, w żadnym z badanych związków typu TlLnX_2 nie udało się wykryć uporządkowania magnetycznego powyżej temperatury ciekłego helu. Nawet w zakresie paramagnetycznym istnieją jednak oddziaływania wymienne, które uwzględniano w obliczeniach namagnesowania i podatności. Ze względu na duże odległości między jonami magnetycznymi oddziaływania te są raczej słabe, dlatego zastosowano izotropowe przybliżenie pola molekularnego.

W takich warunkach właściwości magnetyczne pojedynczego jonu lantanowca opisywane są hamiltonianem

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{\text{CF}} + g_J \mu_B \mathbf{J} (\mathbf{B}_{\text{mol}} + \mathbf{B}), \quad (1)$$

gdzie \mathcal{H}^{CF} jest hamiltonianem pola krystalicznego. Drugi wyraz opisuje oddziaływanie pola molekularnego (\mathbf{B}_{mol}) i indukcji magnetycznej (\mathbf{B}), g_J oznacza czynnik Landego, μ_B – magneton Bohra.

Pole molekularne dane jest wyrażeniem

$$\mathbf{B}_m = \lambda g_J \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle = \lambda \mathbf{M}, \quad (2)$$

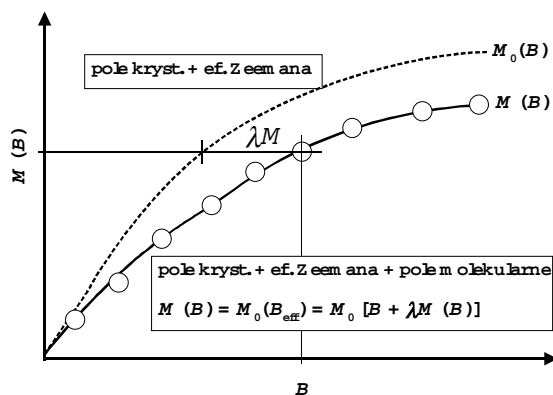
gdzie $\langle \mathbf{J} \rangle$ jest uśrednionym termicznie momentem powłoki $4f$

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \Sigma [\langle n/\mathbf{J}/n \rangle \exp(-E_n/k_B T)] / \Sigma \exp(-E_n/k_B T), \quad (2a)$$

λ – stałą pola molekularnego, a \mathbf{M} namagnesowaniem. Ponieważ $\langle \mathbf{J} \rangle$ zależy od parametrów pola krystalicznego, diagonalizację hamiltonianu prowadzi się metodą samouzgodnienia. W wypadku podatności sprowadza się to do wyznaczenia wartości stałej λ z równania

$$1/\chi = 1/\chi_{\text{CF}} - \lambda, \quad (3)$$

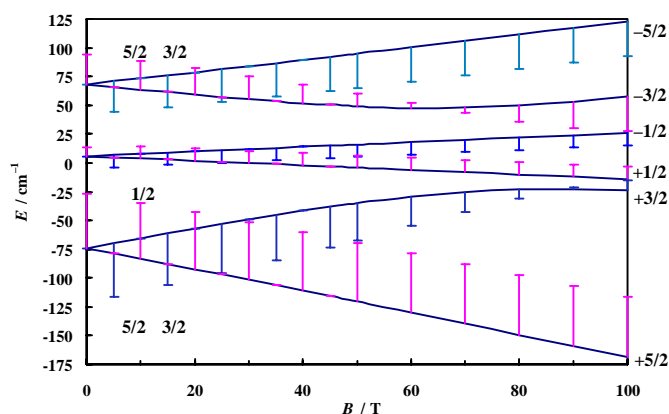
w którym χ jest zmierzoną podatnością magnetyczną, a χ_{CF} – obliczoną z uwzględnieniem tylko pola krystalicznego.



Rys. 4. Schemat dopasowania obliczonych przebiegów $M(B)$ (linia ciągła) do wyników eksperymentalnych (kółka) dla oddziaływań wymiennych typu antyferromagnetycznego ($\lambda < 0$).

Parametr wymiany jest obliczany jako średnia dla wszystkich punktów pomiarowych i optymalizowany razem z parametrami pola krystalicznego

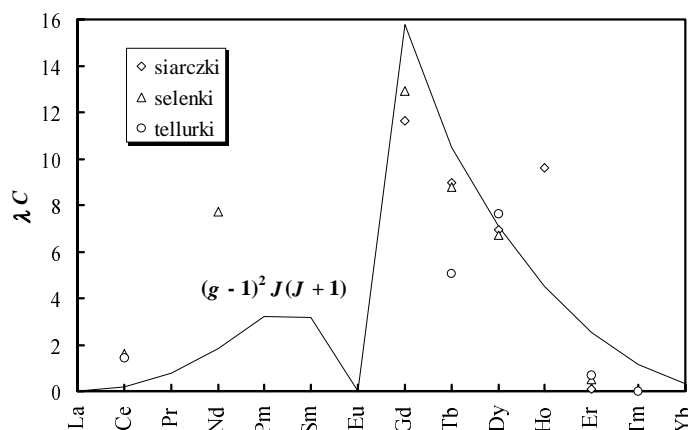
Fig. 4. The outline of fitting the calculated $M(B)$ (continuous line) to the experimental points (circles) for antiferromagnetic exchange interactions ($\lambda < 0$). The exchange parameter is calculated as the mean value for all points and fitted during the minimalization along with the crystal field parameters



Rys. 5. Wpływ indukcji magnetycznej na poziomy termu podstawowego jonu Ce^{3+} w tetragonalnym polu krystalicznym ($B_2^0 = -4,8 \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -0,27 \text{ cm}^{-1}$, $B_4^4 = -1,4 \text{ cm}^{-1}$). Długości pionowych kresek są proporcjonalne do momentów magnetycznych poziomów. Trzy kramersowskie dublety, na które rozszczepia się term ${}^2F_{5/2}$ w polu krystalicznym, są rozszczepiane na singlety, które dla bardzo dużych gęstości strumienia magnetycznego ($E_{\text{Zeeman}} \gg E_{\text{CF}}$, wymagałoby to zastosowania pól dużo silniejszych niż zaznaczone na wykresie) stają się czystymi poziomami $|J, M_J\rangle$

Fig. 5. The influence of magnetic induction on the ground term levels of Ce^{3+} ion in tetragonal crystal field ($B_2^0 = -4,8 \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -0,27 \text{ cm}^{-1}$, $B_4^4 = -1,4 \text{ cm}^{-1}$). The lengths of the vertical lines are proportional to the magnetic moments of the levels. Three Kramers doublets arising from the ${}^2F_{5/2}$ term are split into singlets, which become the pure $|J, M_J\rangle$ states for very high magnetic flux density ($E_{\text{Zeeman}} \gg E_{\text{CF}}$, the field should be much greater than that in the picture)

Podczas obliczania namagnesowania do wyznaczenia λ zastosowano metodę opisaną przez Coopera [74], której sens pokazuje rys. 4. Na rysunku 5 podano przykładowe przebiegi energii i momentów magnetycznych najniższych poziomów jonu Ce^{3+} w tetragonalnym polu krystalicznym, w zależności od efektywnej indukcji magnetycznej $B_{mol} + B$. Szybka zmiana, wraz ze wzrostem indukcji, momentu pierwszego poziomu wzbudzonego ($|+3/2\rangle$ przy $B \rightarrow \infty$), odpowiada w teorii zaburzeń silnemu oddziaływaniu pomiędzy poziomem $a|\pm 5/2\rangle + b|\pm 3/2\rangle$ i poziomem $|\pm 1/2\rangle$ (duży wyskokczęstościowy element macierzowy we wzorze Van Vlecka).



Rys. 6. Iloczyn λC (λ – parametr wymiany, C – stała Curie), proporcjonalny do temperatury Weissa θ , dla związków $TlLnX_2$ (punkty) oraz czynnik de Gennesa $(g - 1)^2 J(J + 1)$ dla poszczególnych lantanowców (linia). Wartości iloczynów zostały przeskalowane przy założeniu, że średnia wartość $\lambda \cdot C$ dla związków dysprozu jest równa czynnikowi de Gennesa. W tej skali wartości $\lambda \cdot C$ dla związków $TlYbS_2$ i $TlYbSe_2$ wynoszą 39

Fig. 6. The $\lambda \cdot C$ values (λ – exchange parameter, C – Curie constant), proportional to Weiss temperature θ for $TlLnX_2$ compounds (points) and de Gennes factors $(g - 1)^2 J(J + 1)$ for lanthanide ions (line).

The values of the $\lambda \cdot C$ products are scaled under the assumption that their mean value for dysprosium compounds are equal to de Gennes factor. The values for $TlYbS_2$ and $TlYbSe_2$ are equal to 39 in that scale

Na rysunku 6 przedstawiono wartości iloczynu λC , gdzie λ jest parametrem wymiany wyznaczonym z dopasowania $M(B)$ ($\chi(T)$ w wypadku związków ceru), a C jest stałą Curie; cały iloczyn powinien być proporcjonalny do temperatury Weissa θ . Równocześnie zamieszczono tam wartości czynnika de Gennesa $(g - 1)^2 J(J + 1)$ dla poszczególnych lantanowców. Pomimo dosyć dużego rozrzutu wartości eksperymentalnych można przyjąć, że spełniają one zależność de Gennesa. Zgodność z krzywą de Gennesa jest gorsza dla związków lekkich lantanowców, ale zjawisko takie jest spotykane wśród związków ziem rzadkich [75, 76] i tłumaczone zwykle wpływem pola krystalicznego. Także duże wartości stałych Weissa dla związków

iterbu są wynikiem specyficznego układu poziomów termu ${}^2F_{7/2}$ rozszczepionego w polu krystalicznym.

Analizując dane przedstawione na rys. 6 można zauważyć, że parametry wymiany dla siarczków i selenków są podobne, chociaż należałoby się spodziewać większych wartości dla siarczków. Efekt ten wynika ze wzrostu kowalencyjności wiązań Ln–Se w porównaniu z wiązaniami w siarczkach. Jest on szczególnie widoczny wtedy, kiedy dominują pośrednie oddziaływania wymienne kation–anion–kation. Przykładami chalkogenków, dla których temperatury uporządkowania magnetycznego i stałe Weissa selenków są wyższe niż siarczków są spinele chromu(III) [77], niektóre monochalkogenki lantanowców [18, 20], a także związki $TlCrX_2$ [10].

Podczas dopasowywania parametrów do eksperymentalnych przebiegów namagnesowania nie liczono błędów. Jedną z przyczyn była używana metoda minimalizacji. Stosowano tu metodę simpleks, gdyż nie wymaga ona obliczania pochodnych, a dla niewielkiej liczby dobieranych parametrów uchodzi za metodę szybką. Jej wadą jest jednak fakt, że w trakcie obliczeń nie są automatycznie obliczane błędy dopasowania. Drugą przyczyną zaniedbania szacowania błędów podczas obliczeń było przekonanie, że potencjalnie większe błędy mogą tkwić w założeniach stosowanej procedury (przedstawionych wcześniej w tym rozdziale) niż w samym procesie obliczeniowym. Gdyby wyznaczyć same tylko błędy dopasowania parametrów, byłyby one, zapewne, za małe. Wiarygodne oszacowanie dokładności stosowanej metody wymagałoby wyznaczenia parametrów pola krystalicznego metodą bezpośrednią (np. za pomocą nieelastycznego rozpraszania neutronów).

2.4.2. Szczegóły obliczeń (zdegenerowany orbitalnie term podstawowy)

Struktura typu α - $NaFeO_2$, w której krystalizują wszystkie chalkogenki $TlLnX_2$, poczynając od neodymu, ma stosunkowo wysoką symetrię. Jony lantanowca zajmują pozycje o symetrii punktowej $\bar{3}m$ (D_{3d}), przy czym w najbliższym sąsiedztwie znajduje się sześć jonów X^{2-} położonych w narożach nieznacznie zdeformowanego (spłaszczonego wzdłuż osi trójrotnej) oktaedru.

Hamiltonian oktaedrycznego pola krystalicznego, którego oś kwantowania pokrywa się z osią trójrotną ma postać [12, 16]

$$\mathcal{H}_{<111>}^{CF} = B_4[\mathbf{O}_4^0 - 20\sqrt{2}\mathbf{O}_4^0] + B_6[\mathbf{O}_6^0 + (35\sqrt{2}/4)\mathbf{O}_6^3 + 77/8\mathbf{O}_6^6], \quad (4)$$

gdzie \mathbf{O}_k^q są operatorami Stevensa, a $B_k = A_k^0 \langle r^k \rangle \theta_k$. B_k i $A_k^q \langle r^k \rangle$ są parametrami pola krystalicznego, przy czym A_k^q dają się wyrazić bezpośrednio przez położenia i wielkości ładunków ligandów [12, 17]. $\langle r^k \rangle$ jest średnią k -tej potęgi promienia or-

bity elektronu magnetycznego, a θ_k współczynnikiem Stevensa, zwykle oznaczanym jako α , β lub γ dla $k = 2, 4$ lub 6 . W dalszej części pracy górny indeks q parametru A jest zwykle pomijany, ponieważ wszystkie analizowane parametry pola krystalicznego są postaci $A_k^0 \langle r^k \rangle$.

We współczesnych badaniach spektroskopowych lantanowców stosuje się zwykle operatory tensorowe C_q^k i odpowiadające im parametry B_q^k [11, 12]. W tej pracy ich nie zastosowano, gdyż do analizy deformacji pola krystalicznego za najbardziej przydatne uznano parametry Stevensa $A_k^q \langle r^k \rangle$. W tabelach podawane są parametry pola x i W , zdefiniowane przez Lea, Leaska i Wolfa [78] (LLW), wraz ze związanym z deformacją pola oktaedrycznego parametrem drugiego rzędu B_2 . Wydaje się, że w związkach lantanowców parametryzacja LLW jest nadal najczęściej stosowana dla symetrii oktaedrycznej.

Deformację trygonalną uwzględniono w obliczeniach, dodając wyraz $B_2O_2^0$ do $\mathcal{H}_{\langle 111 \rangle}^{\text{CF}}$. Jest to dosyć często spotykane podejście na wstępnych etapach interpretowania wyników pomiarów magnetycznych [79–81] lub w sytuacjach, kiedy wyznaczenie dużej liczby parametrów pola krystalicznego może być obciążone dużym błędem (maksymalna liczba parametrów pola krystalicznego dla grupy D_{3d} wynosi 6, przy podejściu stosowanym w tej pracy – 3). Podejście takie ma dodatkową zaletę – parametr drugiego rzędu „absorbuje” wpływy dalszych sąsiadów, znajdujących się poza pierwszą sferą koordynacyjną. Parametry pola krystalicznego wyższych rzędów (4 i 6) są bardziej zlokalizowane, co wynika z ich zależności od odległości międzyjonowych ($\propto R^{-5}$ i R^{-7}).

Hamiltonian (4) jest wystarczający do obliczenia podatności magnetycznej, lecz niewystarczający do obliczenia namagnesowania w silnych polach magnetycznych. Zwykle wyróżnia się w oktaedrze trzy kierunki: $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$. Namagnesowania obliczone dla tych kierunków dla niewielkich wartości indukcji magnetycznej są takie same. Sytuacja zmienia się dla wysokich wartości indukcji: pole przyłożone wzdłuż różnych kierunków inaczej wpływa na rozszczepienie poszczególnych poziomów, wskutek czego także namagnesowania się różnią. Dlatego, jeśli nie dysponujemy monokryształami o wielkości umożliwiającej pomiary namagnesowania, możemy zastosować jedną z dwóch metod:

- dla substancji uporządkowanych magnetycznie – rozdrobnienie substancji do rozmiarów domen i pomiar na „luźnej” próbce – co umożliwi orientację kryształitów w polu magnetycznym wzdłuż kierunku łatwego namagnesowania [70],
- stosowanie próbek litych (np. topionych, spiekanych), pozbawionych możliwości orientacji w polu magnetycznym.

W pracy stosowano drugą metodę. Zasadniczą sprawą przy takim podejściu jest uśrednienie namagnesowania obliczonego dla trzech głównych kierunków. Odpowiednie zależności zostały wyprowadzone przez Ayanta i wsp. [82, 83]

$$M_{\text{sr}} = (10M_{\langle 001 \rangle} + 9M_{\langle 111 \rangle} + 16M_{\langle 110 \rangle})/35. \quad (5)$$

Najtrudniejsze w obliczeniach namagnesowania (5) jest określenie postaci hamiltonianów $\mathcal{H}_{\langle 001 \rangle}$ i $\mathcal{H}_{\langle 110 \rangle}$. Ich części „oktaedryczne” można znaleźć np. w pracy Hutchingsa [16]. Przekształcenia operatora O_2^0 , odpowiedzialnego za trygonalną deformację oktaedru LnX_6 , obliczano początkowo za pomocą macierzy rotacji Wignera [84]. Później korzystano z wyników Rudowicza [85], który obliczył współczynniki transformacji wszystkich operatorów O_n^m ($n = 1 \dots 6$, $m = -n \dots +n$) dla dowolnych zmian współrzędnych biegunowych (θ, ϕ). I tak, transformacji $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 001 \rangle$ odpowiada zmiana operatora O_2^0

$$O_2^0 \rightarrow 2\sqrt{2}O_2^1 + O_2^2, \quad (6)$$

zaś transformacji $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle$:

$$O_2^0 \rightarrow 1/2O_2^0 + 2\sqrt{2}O_2^1 + 1/2O_2^2. \quad (7)$$

Tabela 4

Parametry pola krystalicznego (x, W, B_2), parametr wymiany (λ) oraz czynnik geometryczny pola krystalicznego ($A_2d_{\text{Ln-X}}^3$), wyznaczone z dopasowania wartości obliczonych do eksperymentalnych przebiegów $M(B)$ w 4,2 K

Związek	x	W	B_2	λ	$A_2d_{\text{Ln-X}}^3$
		cm^{-1}	cm^{-1}	T/μ_{B}	jedn. dow.
TINdS₂	-0,64	-7,2	4,0	-2,5	-17260
TITbS₂	-0,97	-1,4	-0,51	-0,28	1776
TIDyS₂	-0,66	1,0	-0,53	-0,18	2139
TiHoS₂	0,47	-0,38	-0,18	-0,26	3199
TiErS₂	0,62	0,58	0,063	-0,0034	985
TITmS₂	-0,60	-1,8	-0,76	-0,47	-3082
TIYbS₂	-0,95	13,8	0,40	-5,8	539
TINdSe₂	0,79	-4,2	-0,14	-1,8	696
TITbSe₂	-0,93	-0,83	-0,15	-0,28	576
TIDySe₂	-0,70	0,64	-0,11	-0,18	754
TiHoSe₂	0,62	-0,35	-0,59	-0,39	12003
TiErSe₂	0,40	0,23	0,017	-0,017	314
TIYbSe₂	-0,89	12,6	0,038	-5,8	58
TITbTe₂	-0,82	-0,83	-0,043	-0,16	212
TIDyTe₂	-0,76	0,52	-0,027	-0,20	217
TiHoTe₂	0,31	-0,36	0,038	-0,15	-921
TiErTe₂	0,50	0,28	0,015	0,023	344
TITmTe₂	-0,86	-0,90	0,042	-0,0009	198

Wszystkie obliczone wartości namagnesowania i podatności magnetycznej podane w dalszej części pracy zostały obliczone za pomocą tak przekształconych operatorów pola krystalicznego i równania (5).

Elementy macierzowe operatorów O_n^m obliczano za pomocą symboli 3-*j*, korzystając z procedury zamieszczonej w książce Gerlocha [86].

Parametry wyznaczone z analizy namagnesowania w silnych polach magnetycznych przedstawione są w tabeli 4, a obliczone na ich podstawie zależności namagnesowania od indukcji magnetycznej zaznaczono liniami na rys. 7–13. W tabeli zamieszczono parametry pola krystalicznego w notacji LLW [78], parametr B_2 odzwierciedlający deformację pola oktaedrycznego, stałą pola molekularnego λ oraz obliczony z B_2 czynnik geometryczny pola krystalicznego $A_2 d_{Ln-x}^3$.

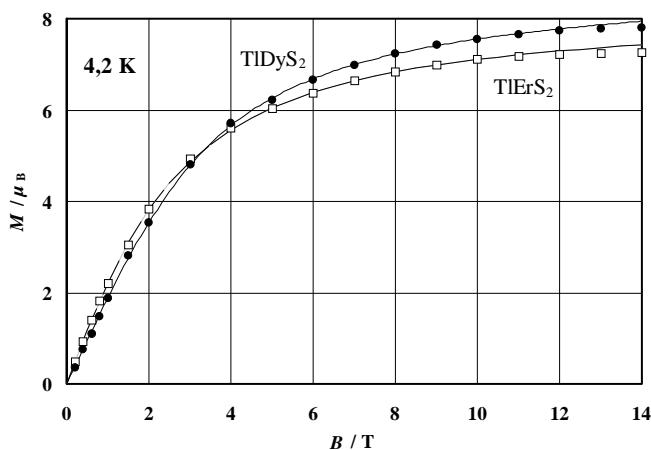
Wyniki otrzymane dla $TiHoS_2$, $TiHoSe_2$, $TiHoTe_2$, $TiNdS_2$ i $TiTmS_2$ (zaznaczone w tabeli 4 kursywą) wyraźnie różnią się od pozostałych: dla trzech ostatnich związków znaki parametru B_2 są przeciwne niż spodziewane (widać to najlepiej patrząc na odpowiadające im wartości $A_2 d_{Ln-x}^3$, które powinny być dodatnie). W wypadku $TiHoSe_2$ i, w mniejszym stopniu, $TiHoS_2$ zastrzeżenia budzi wielkość parametru B_2 . Fakty te wymagają skomentowania.

Wydaje się, że właściwości magnetyczne jonów niekramersowskich (z parzystą liczbą elektronów) trudniej poddają się analizie teoretycznej niż jony z nieparzystą liczbą elektronów. Wiadomo, że poziomy energetyczne jonów kramersowskich można rozszczepić w dowolnej sieci krystalicznej co najwyżej do dubletów, które zachowują przy tym niezerowy moment magnetyczny. W jonach z parzystą liczbą elektronów niskosymetryczne pole krystaliczne może zupełnie usunąć degenerację, powodując duże zmiany właściwości magnetycznych. Uwaga ta odnosi się szczególnie do związków holmu, gdzie dla $x = 0,875$ (w polu oktaedrycznym) przecinają się trzy najniższe poziomy Γ_1 , $\Gamma_3^{(2)}$ i $\Gamma_4^{(2)}$. Niewielka zmiana parametru x lub niewielkie zaburzenie symetrii (B_2) może tu spowodować bardzo duże zmiany energii i funkcji falowych najniżej położonych poziomów, których obsadzenie najsilniej wpływa na namagnesowanie. Uwagi te, w mniejszym stopniu, dotyczą także jonu Tm^{3+} .

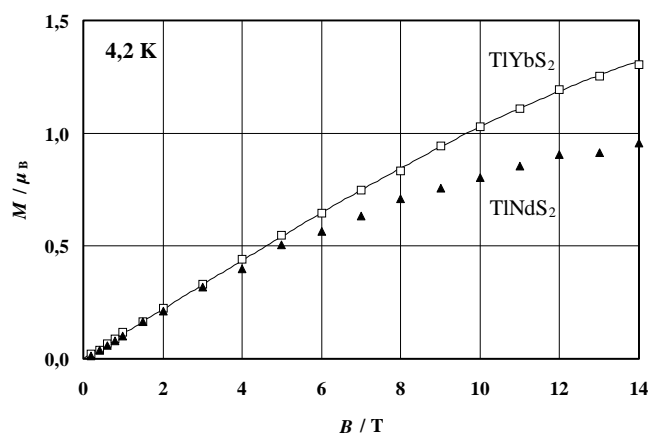
Dla związków holmu istnieje jeszcze druga, chyba ważniejsza przyczyna słabego dopasowania wyników pomiarów do postulowanego modelu: jakość próbek. Na rysunkach 24 i 25 widać wyraźnie, że wartości c^*/a^* dla związków holmu różnią się najbardziej od wartości spodziewanych. Ponieważ związki wydają się być stechiometryczne, jedną z możliwych przyczyn może być niecałkowite uporządkowanie struktury [26].

Nie udało się także dopasować wiarygodnych parametrów pola krystalicznego do wyników otrzymanych dla $TiNdS_2$ – tutaj przyczyną może być duża (największa wśród badanych związków) deformacja poliedru koordynacyjnego LnS_6 . Być może osiągnięto granicę stosowalności modelu, który całą deformację opisuje jed-

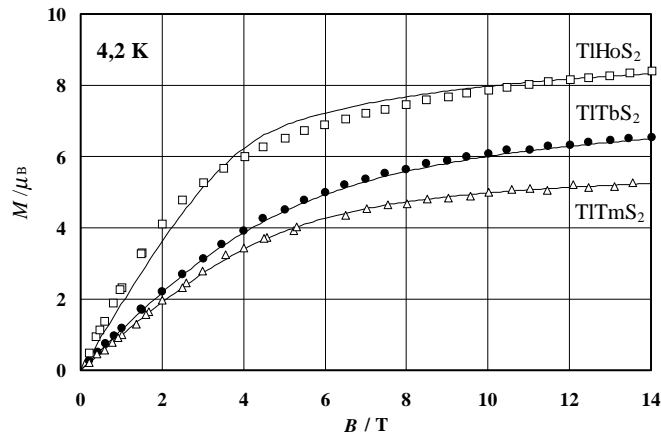
nym tylko parametrem B_2 . Nie można też wykluczyć występowania niewielkiej domieszki innej fazy krystalograficznej (np. typu TlSe jak w związkach przewodnym lub NaCl jak w disiarczku i diselenku lekkich lantanowców i litu oraz sodu [26]).



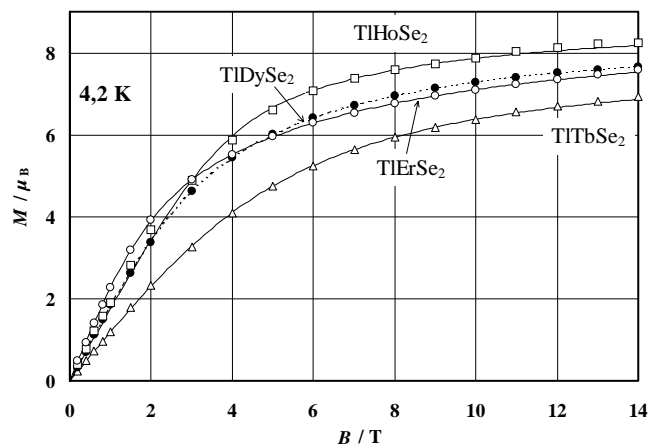
Rys. 7. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlDyS₂ i TlErS₂ w zależności od indukcji magnetycznej
 Fig. 7. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlDyS₂ and TlErS₂ vs magnetic flux density



Rys. 8. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linia) przebiegi namagnesowania TlNdS₂ i TlYbS₂ w zależności od indukcji magnetycznej
 Fig. 8. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlNdS₂ and TlYbS₂ vs magnetic flux density



Rys. 9. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlTbS_2 , TlHoS_2 i TlTmS_2 w zależności od indukcji magnetycznej
 Fig. 9. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlTbS_2 , TlHoS_2 and TlTmS_2 vs magnetic flux density

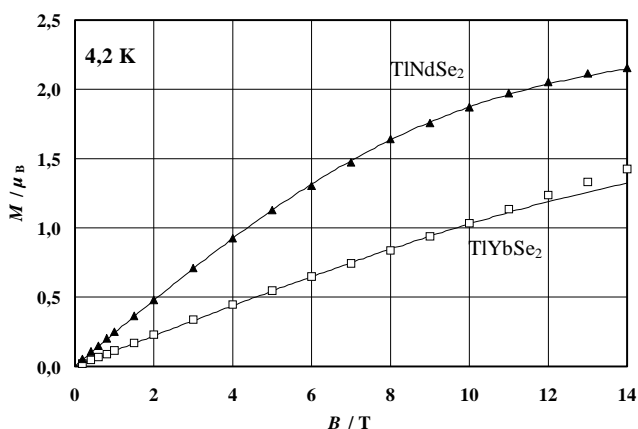


Rys. 10. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlTbSe_2 , TlDySe_2 , TlHoSe_2 i TlErSe_2 w zależności od indukcji magnetycznej
 Fig. 10. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlTbSe_2 , TlDySe_2 , TlHoSe_2 and TlErSe_2 vs magnetic flux density

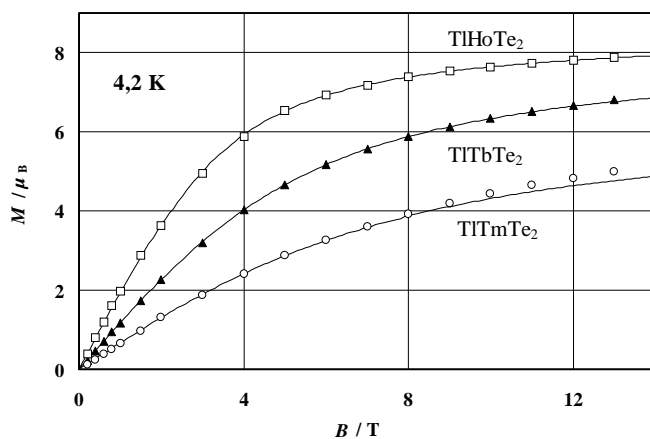
Ostatnio zwrócono uwagę na fakt, że podatność magnetyczna i widma EPR związków neodymu(III) trudno poddają się obróbce teoretycznej [87]. Właściwości te zależą od symetrii punktowej jonów Nd^{3+} , ta zaś od pola krystalicznego. Funkcje falowe

poziomów termu podstawowego $^4I_{9/2}$ (tzn. współczynniki kombinacji liniowych M_{Ji}) bywają skrajnie wrażliwe na niewielkie zmiany parametrów pola (w [87] podano przykład, kiedy zmiana udziału konkretnej wartości M_J o 8% powoduje zmianę wartości g poziomu o 150%).

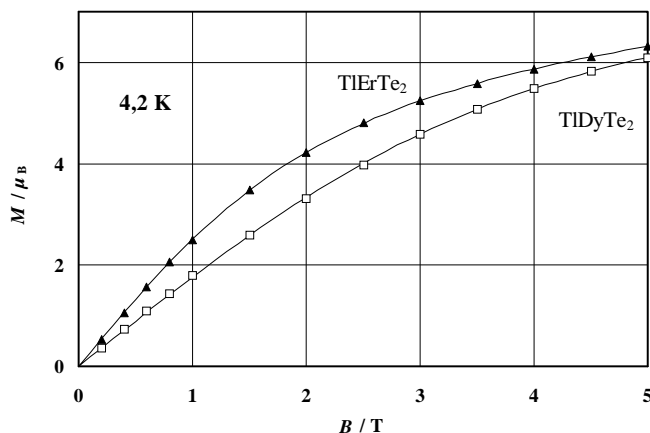
Wszystkie wspomniane wyżej związki (TlNdS₂, TlHoS₂, TlHoSe₂, TlHoTe₂ i TlTmS₂) zostały wykluczone z dalszych analiz.



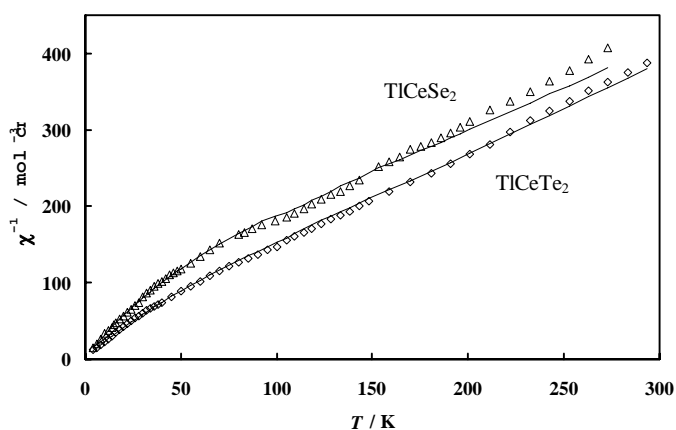
Rys. 11. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlNdSe₂ i TlYbSe₂ w zależności od indukcji magnetycznej
Fig. 11. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlNdSe₂ and TlYbSe₂ vs magnetic flux density



Rys. 12. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlTbTe₂, TlHoTe₂ i TlTmTe₂ w zależności od indukcji magnetycznej
Fig. 12. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlTbTe₂, TlHoTe₂ and TlTmTe₂ vs magnetic flux density



Rys. 13. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 4 (linie) przebiegi namagnesowania TlDyTe₂ i TlErTe₂ w zależności od indukcji magnetycznej
 Fig. 13. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 4 (lines) magnetizations of TlDyTe₂ and TlErTe₂ vs magnetic flux density



Rys. 14. Eksperymentalne (punkty) i obliczone na podstawie parametrów z tabeli 5 (linie) przebiegi odwrotności podatności magnetycznej TlCeSe₂ i TlCeTe₂ w zależności od temperatury
 Fig. 14. Experimental (points) and calculated with the parameters shown in Table 5 (lines) reciprocal magnetic susceptibilities of TlCeSe₂ and TlCeTe₂ vs temperature

Pole krystaliczne w dichalkogenkach ceru i talu wyznaczono z zależności podatności magnetycznej od temperatury [35]. W tym akurat wypadku (uwaga ta dotyczy także związków iterbu) metoda ta wydaje się być nie gorsza od analizy namagnesowania w wysokich polach, ponieważ przebiegi $\chi^{-1}(T)$ są nieliniowe poniżej około 200 K (rys. 14). Liczba parametrów pola krystalicznego dla tetragonalnej symetrii otoczenia

jonów Ce^{3+} wynosi 3, ponieważ parametry szóstego rzędu nie wpływają na rozszczepienie termu z $J = 5/2$. Wyniki obliczeń przedstawione są w tabeli 5.

Tabela 5

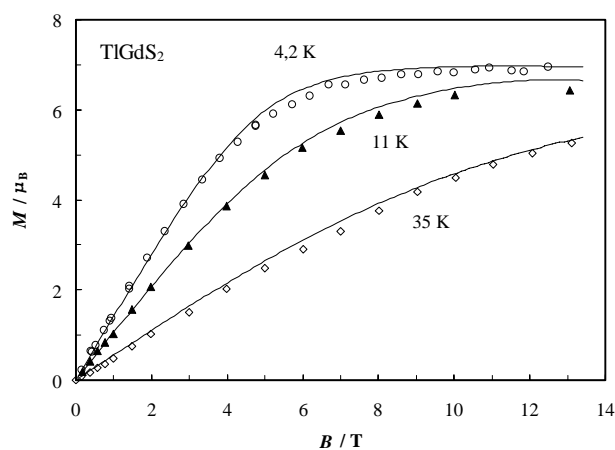
Parametry pola krystalicznego (B_2^0, B_4^0, B_4^4), parametr wymiany (λ) oraz rozszczepienie termu podstawowego jonu Ce^{3+} (Δ_{GT}), wyznaczone z dopasowania wartości obliczonych do eksperymentalnych przebiegów $\chi(T)$ dla $TiCeSe_2$ i $TiCeTe_2$

Związek	B_2^0	B_4^0	B_4^4	λ	Δ_{GT}
	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	$mol \cdot cm^{-3}$	cm^{-1}
$TiCeSe_2$	-10,2	-0,26	2,6	-3,24	380
$TiCeTe_2$	-4,8	-0,27	6,8	-2,83	240

2.4.3. Namagnesowania związków $TiGdX_2$ (niezdegenerowany orbitalnie term podstawowy)

Termem podstawowym jonu Gd^{3+} jest $^8S_{7/2}$. Term ten, posiadając symetrię sferyczną, teoretycznie nie jest rozszczepiany przez pole krystaliczne. W rzeczywistości, na skutek oddziaływania spin-orbita, term podstawowy jest mieszaniną różnych termów z $J = 7/2$

$$|T_{7/2}\rangle = s|^8S_{7/2}\rangle + p|^6P_{7/2}\rangle + d|^6D_{7/2}\rangle + \text{mniejsze udziały}. \quad (8)$$



Rys. 15. Zależność namagnesowania od indukcji magnetycznej dla $TiGdS_2$.

Linie ciągłe – przebiegi obliczone jako funkcje Brillouina $B_{7/2}$ (tabela 6)

Fig. 15. Magnetization of $TiGdS_2$ vs magnetic flux density.

The lines are calculated from the Brillouin function $B_{7/2}$ (Table 6)

Wzbudzone termy (P, D, ...) leżą bardzo wysoko (tabela 3), tak że $s \approx 0,99$. W efekcie rozszczepienie termu $T_{7/2}$ (dalej oznaczanego ${}^8S_{7/2}$) wynosi około $0,2 \text{ cm}^{-1}$ [88]. Dla temperatur, w których prowadzone były pomiary magnetyczne, można przyjąć, że term podstawowy Gd^{3+} w sieci krystalicznej jest orbitalnie niezdegenerowany ($L = 0$).

Namagnesowanie obu związków gadolinu (TlGdS_2 i TlGdSe_2) obliczano [89], stosując funkcję Brillouina B_J jako:

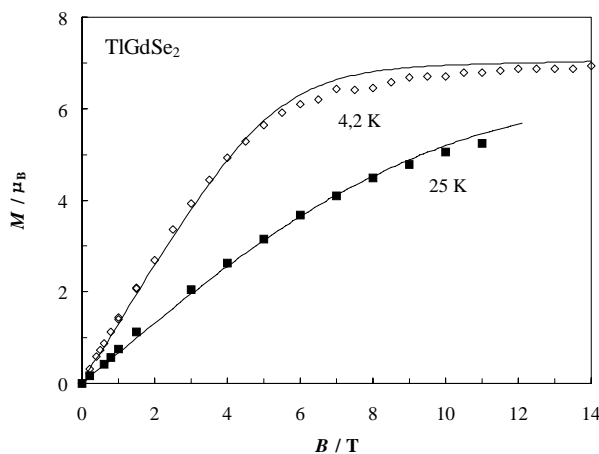
$$M(B, T) = Ng\mu_B J B_{7/2}(x), \quad (9)$$

gdzie $x = g\mu_B J (B + \lambda M(B, T)) / (k_B T)$, przy czym λ jest parametrem pola molekularnego, k_B – stałą Boltzmanna, $g = 2,00$ i $J = 7/2$ dla Gd^{3+} . Wyniki obliczeń przedstawione są w tabeli 6 i na rys. 15 i 16.

Tabela 6

Momenty magnetyczne i stałe Weissa otrzymane z pomiarów podatności magnetycznej oraz stałe pola molekularnego obliczone z dopasowania funkcji Brillouina $B_{7/2}$ do eksperymentalnych przebiegów $M(B)$ dla związków gadolinu

Związek	μ	θ	λ
	μ_B	K	T/μ_B
TlGdS₂	7,85	-1,8	-0,55
TlGdSe₂	7,75	-2,7	-0,61

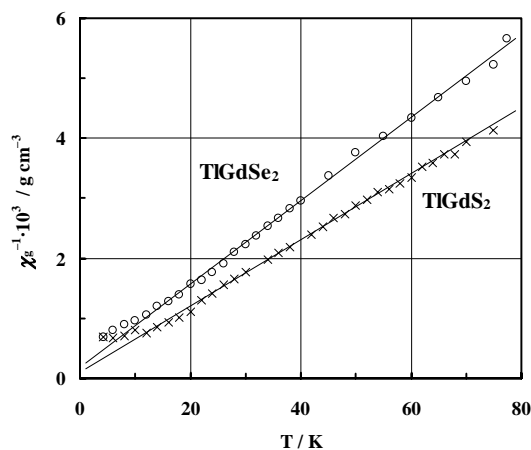
Rys. 16. Zależność namagnesowania od indukcji magnetycznej dla TlGdSe_2 .

Linie ciągłe – przebiegi obliczone jako funkcje Brillouina $B_{7/2}$ (tabela 6)

Fig. 16. Magnetization of TlGdSe_2 vs magnetic flux density.

The lines are calculated from the Brillouin function $B_{7/2}$ (Table 6)

Rysunek 17 przedstawia wykresy zależności odwrotności podatności magnetycznej TlGdS_2 i TlGdSe_2 od temperatury (4,2–77 K).



Rys. 17. Zależność odwrotności podatności magnetycznej TlGdS_2 i TlGdSe_2 od temperatury.

Linie proste przedstawiają dopasowania do prawa Curie–Weissa (tabela 6)

Fig. 17. Reciprocal magnetic susceptibilities of TlGdS_2 and TlGdSe_2 vs temperature.

The lines represent the Curie-Weiss behavior (Table 6)

2.5. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR)

2.5.1. Pomiary EPR

Elektronowy rezonans paramagnetyczny jest ważną metodą stosowaną w badaniach właściwości fizykochemicznych związków lantanowców. Zdecydowana większość prac dotyczy co prawda jednego tylko jonu (Gd^{3+}), ale i dla pozostałych (paramagnetycznych) jonów lantanowców metoda EPR bywa nieoceniona przy wyznaczaniu najniższych poziomów energetycznych. Specjalna pozycja jonu gadolinu wynika z jego konfiguracji elektronowej – ma on w połowie zapełnioną powłokę f . Term podstawowy konfiguracji f^7 ($^8S_{7/2}$) rozszczepia się bardzo słabo pod wpływem pola krystalicznego (mechanizm został przedstawiony w poprzednim punkcie). Rozszczepienie to bada się metodą EPR w próbkach, w których stężenie jonów Gd^{3+} wynosi zwykle poniżej 0,2% at., a szerokość linii rezonansowej jest mniejsza niż 10 mT [88].

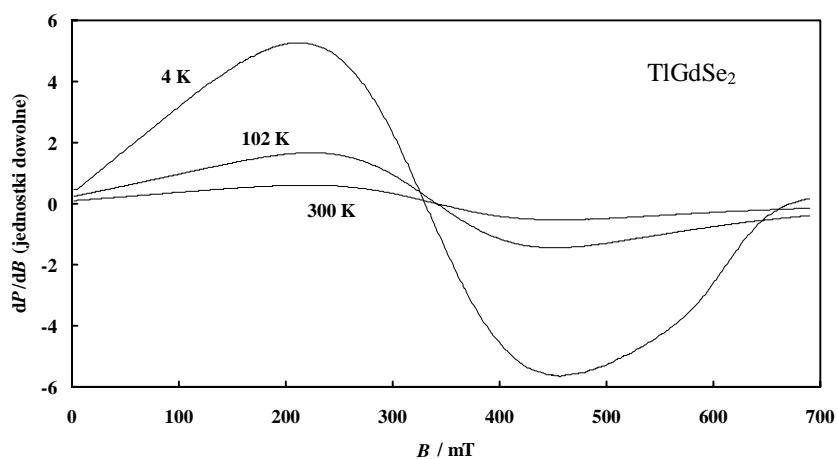
Klasyczne widmo EPR rozcieńczonego magnetycznie Gd^{3+} składa się z siedmiu linii ($J = 7/2$, dozwolone przejścia z $\Delta M_J = \pm 1$). Momenty jądrowe nuklidów ^{155}Gd i ^{157}Gd (zawartość obu tych izotopów wynosi po około 15%) równe są $3/2$, a więc

w wypadku czystej struktury nadsubtelnej obserwować się powinno 4, a przy wysokiej rozdzielczości 8 linii, gdyż wartości momentów jądrowych obu nuklidów są różne. Jednakże rozszczepienie nadsubtelne w gadolinie jest słabe i często, nawet w rozcieńczonych magnetycznie kryształach, jest maskowane przez silniejsze efekty pola krystalicznego [88]. W magnetycznie stężonych (z punktu widzenia pomiarów EPR) związkach gadolinu pojawia się tylko jedna linia. Na przykład dla Gd^{3+} podstawionego w związkach z singletowym stanem podstawowym PrY (Y = P, As, Sb, Bi) obserwowana jest pojedyncza, szeroka linia już przy stężeniu gadolinu 0,05% [90].

W związkach $TlGdX_2$, podobnie jak w innych półprzewodnikowych i semimetalicznych związkach gadolinu, szerokość linii jest porównywalna z wartością pola rezonansowego (np. $GdYO_3$ [91], $GdSb$ [92], Gd_2Se_3 [93, 94], $CdGd_2Se_4$ [95]). Z tego typu pomiarów EPR nie można więc wyciągnąć wniosków dotyczących pola krystalicznego, można natomiast analizować zmiany szerokości linii wynikające z oddziaływań wymiennych i dipolowych.

Widma elektronowego rezonansu magnetycznego wykonane zostały w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie [96]. Pomiaru prowadzono w pasmie X (9,45 GHz) w zakresie temperatury od 4 do 300 K. Spośród opisywanych w tej pracy związków wykonano widma EPR $TlGdS_2$, $TlGdSe_2$ i $TlTbSe_2$. Widma związków gadolinu charakteryzowały się dużymi szerokościami linii (200–300 mT “peak to peak”), co nie budzi zdziwienia w stężonych magnetycznie próbkach. Podczas opracowywania wyników pomiarów posługiwano się programem EPRFT [97].

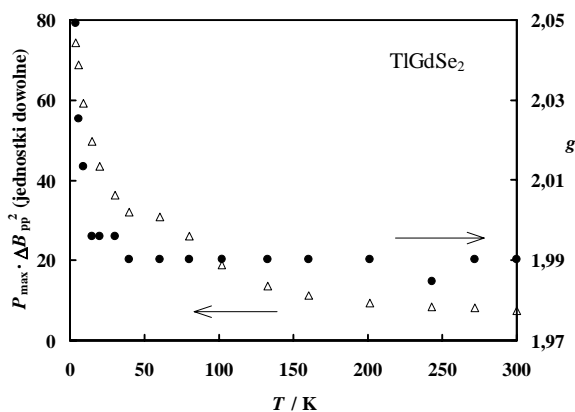
Wyniki pomiarów EPR $TlGdSe_2$ przedstawiono w tabeli 7, przykładowe widma – na rys. 18. Na rysunku 19 przedstawiono zależność czynnika g oraz intensywności linii $TlGdSe_2$ od temperatury.



Rys. 18. Przykładowe widma EPR $TlGdSe_2$
Fig. 18. EPR spectra of $TlGdSe_2$ at several temperatures

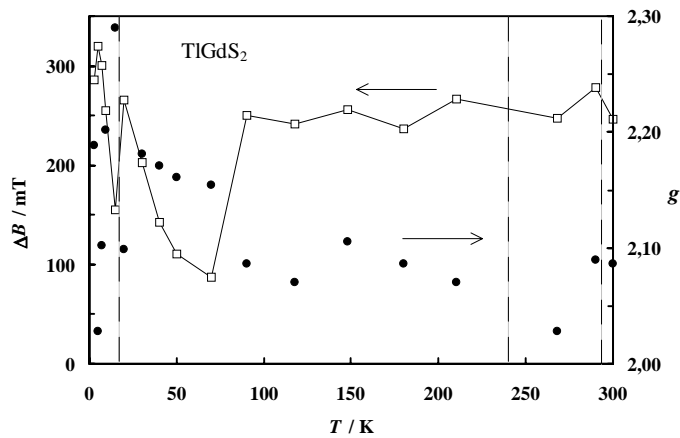
Parametry widm EPR TlGdSe₂. W tabeli podano szerokość linii ΔB (“the full width at the half maximum”), szerokość ΔB_{pp} (“peak to peak”), stosunek obu tych szerokości, indukcję rezonansową B_r , czynnik g , maksymalną absorpcję P_{max} oraz intensywność linii obliczoną jako $(\Delta B_{pp})^2 P_{max}$. Wartość $\Delta B/\Delta B_{pp}$ dla linii o kształcie gaussowskim wynosi $\sqrt{2 \ln 2} = 1,177$ a dla linii lorentzowskiej $\sqrt{3} = 1,732$

T	ΔB	ΔB_{pp}	$\Delta B/\Delta B_{pp}$	B_r	g	P_{max}	I_{int}
K	mT	mT		mT		j. dow.	j. dow.
4	281,9	247,9	1,137	330,5	2,049	12,1	74,4
6	297,5	240,0	1,239	334,4	2,025	11,9	68,8
9	303,1	236,9	1,280	336,4	2,014	10,5	59,2
15	311,9	235,4	1,325	339,3	1,996	9,0	49,8
20	311,1	233,0	1,335	339,3	1,996	8,0	43,5
30	311,0	231,3	1,345	339,3	1,996	6,8	36,4
40	312,7	231,0	1,353	340,3	1,990	6,0	32,0
60	310,2	231,0	1,343	340,3	1,990	5,8	30,9
80	310,8	229,3	1,355	340,3	1,990	4,9	26,0
102	310,2	228,3	1,359	340,3	1,990	3,6	18,8
133	311,7	229,8	1,357	340,3	1,990	2,6	13,5
160	311,8	231,0	1,350	340,3	1,990	2,1	11,2
201	312,6	232,5	1,345	340,3	1,990	1,7	9,4
243	313,4	233,2	1,344	341,3	1,985	1,5	8,4
272	314,2	234,4	1,340	340,3	1,990	1,5	8,0
300	315,1	235,2	1,340	340,3	1,990	1,4	7,5



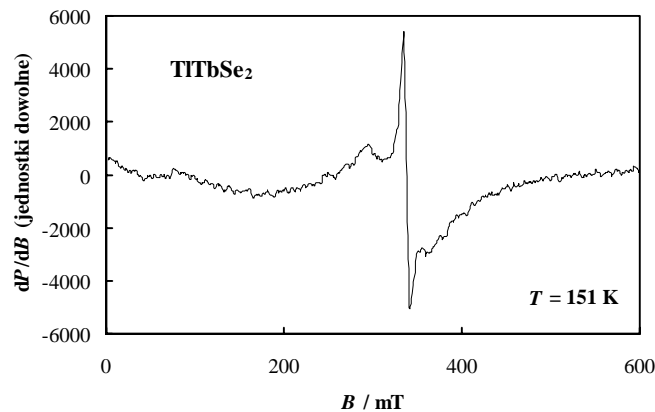
Rys. 19. Intensywność linii EPR TlGdSe₂ (trójkąty) oraz czynnik g (kółka) w zależności od temperatury (dane z tabeli 7)

Fig. 19. EPR line intensity (triangles) and g factor (circles) vs temperature for TlGdSe₂ (Table 7)



Rys. 20. Szerokość linii EPR (kwadraty) oraz czynnik g (kółka) TIGdS₂ w zależności od temperatury. Liniami pionowymi zaznaczono temperatury, w których zmieniły się parametry pomiarowe

Fig. 20. EPR linewidth (squares) and g factor (circles) vs temperature for TIGdS₂. The vertical lines are drawn at the temperatures where parameters of measurement were changed



Rys. 21. Widmo EPR TlTbSe₂ w 151 K.

Ostra linia pochodzi najprawdopodobniej od Gd³⁺.

Fig. 21. EPR spectrum of TlTbSe₂ at 151 K.

The sharp line arises most likely from the Gd³⁺ admixture

Pomiary próbki TIGdS₂ wykonane zostały dla różnych mocy mikrofalowych, gdyż wystąpiły trudności z dopasowaniem parametrów pomiaru do próbki. Ponieważ sygnał EPR nie jest w prosty sposób związany z mocą, nie dało się porównać parametrów linii w całym zakresie temperatury. Temperaturowa zależność szerokości linii przedstawiona na rysunku 20 sugeruje ponadto, że zmiana parametrów pomiarowych

nie jest jedyną przyczyną nieregularności. Trudno jest wskazać źródło tych kłopotów. Jakość próbek, oceniana na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich, nie budziła zastrzeżeń. W grę może wchodzić zmiana charakteru związku na metaliczny, co nie jest rzadkim zjawiskiem w siarczkach metali [98], jednak ewentualne potwierdzenie takiej hipotezy wymagałoby dalszych badań.

Czystość używanych do syntez lantanowców wynosiła co najmniej 99,9%. Można się spodziewać, że większość zanieczyszczeń metalicznych stanowią w nich sąsiednie lantanowce, dlatego w próbkach terbu może być obecny gadolin w ilości do kilku setnych procentu. Ponieważ analiza widm EPR jonów Gd^{3+} w związkach lantanowców z singletowym stanem podstawowym (Pr^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}) może dostarczyć wiele informacji o polu krystalicznym i oddziaływaniach wymiennych [90, 92], wykonano więc widma EPR $TlTbSe_2$. W zakresie temperatur od 100 do 200 K zaobserwowano (rys. 21) wąską linię przy $g \approx 2,0$ oraz słabsze linie po obu stronach linii głównej (nie można wykluczyć nałożenia dwóch tylko linii o zbliżonym g). Charakteru linii skrajnych (głównie ich zależności temperaturowych) nie udało się jednak wyjaśnić.

2.5.2. Obliczanie momentów i szerokości linii rezonansowej

Wysokotemperaturową granicę szerokości linii EPR dla $TlGdSe_2$ obliczono metodą momentów, podaną przez Van Vlecka [99, 100]. Założywszy, że jedynymi oddziaływaniami pomiędzy spinami są sprzężenia dipolowe i wymienne (zaniedbując m. in. oddziaływanie pola krystalicznego, co jest usprawiedliwione dla związków Gd^{3+}), wprowadził on hamiltonian

$$\mathcal{H} = g\mu_B H \sum_j S_{zj} + \sum_{k>j} A_{jk} S_j S_k + \sum_{k>j} B_{jk} [S_j S_k - 3r_{jk}^{-2} (\mathbf{r}_{jk} S_j)(\mathbf{r}_{jk} S_k)], \quad (10)$$

$$A_{jk} = -2z^2 J_{jk}, \quad B_{jk} = g^2 \mu_B^2 / r_{jk}^3,$$

gdzie z oznacza liczbę elektronów walencyjnych ($z = 7$ dla Gd^{3+}), J_{jk} konwencjonalną całkę wymiany, r_{jk} – odległość między jonami magnetycznymi, μ_B – magneton Bohra.

Zakładając izotropowy charakter oddziaływań wymiennych, co wydaje się być usprawiedliwione w wypadku jonu Gd^{3+} , otrzymujemy wyrażenie na drugi moment linii, zależne tylko od oddziaływań dipolowych B_{jk} . Dla anizotropowych oddziaływań wymiennych drugi moment zależy także od całek wymiany A_{jk} [101]. Czwarty moment linii w sposób bardzo skomplikowany zależy od kosinusów kierunkowych. Często oblicza się go, pomijając część wyrazów w rozwinięciu hamiltonianu (10) [99]. Dla $TlGdSe_2$ wyrazy te nie są zanedbywalnie małe, toteż czwarty moment obliczano, stosując pełny wzór Van Vlecka. Jednakże dysproporcja między wyrażeniami zawierającymi parzyste i nieparzyste potęgi A powoduje, że zastosowany model nie pozwala odróżnić ferro- od antyferromagnetyku (zmiana znaków całek wymiany nieznacznie wpływa na wyniki obliczeń).

Momenty linii TIGdSe₂ obliczono przyjmując następujące założenia:

- (i) jako komórkę elementarną sieci wybrano prymitywną komórkę trygonalną ($a = 0,8063$ nm, $\alpha = 30,07^\circ$),
- (ii) oddziaływania dipolowe liczono wewnątrz sfery o promieniu 7 nm, a oddziaływania wymienne tylko z sześcioma najbliższymi sąsiadami w warstwie jonów Gd³⁺ (J_1) i z sześcioma następnymi najbliższymi sąsiadami (J_2),
- (iii) przyjęto czynnik $g = 2,00$.

Do obliczenia szerokości linii rezonansowej potrzebny jest model opisujący zależność ΔB od momentów linii. Dokładny opis zależności kształtu linii od różnych parametrów podany jest np. w książce Stankowskiego i Grai [102]. Dla linii typu Gaussa można pokazać, że $M_4 = 3M_2^2$ (M_4 – czwarty moment linii, M_2 – drugi moment). Dla linii typu Lorentza $M_4 = \infty$. Kształty linii rezonansowych TIGdSe₂ nie są ani czysto gaussowskie, ani lorentzowskie (rys. 28). Dla układów wykazujących bardzo silne oddziaływania wymienne ($M_4/M_2^2 \gg 3$) można stosować podejście wprowadzone przez Andersona i Weissa [103] oraz Kubo i Tomitę [104]: linia rezonansowa ma kształt lorentzowski w środku i gaussowski na brzegach, co zapewnia skończoność czwartego momentu. Jednakże dla niezbyt silnych oddziaływań wymiennych, z jakimi mamy do czynienia w wypadku TIGdSe₂, z modelu tego wynikają nienaturalnie duże lub nieskończone szerokości linii.

Aby uwzględnić mieszany charakter linii EPR, zastosowano podejście takie jak w analizie rozpraszania neutronów [105]. Rozwijając funkcję absorpcji w szereg Grama-Charliera i uwzględniając jej symetrię otrzymujemy

$$P(B) = P_G(B)[1 + \alpha/8H_4(h)], \quad (11)$$

gdzie $P_G(B)$ jest zwykłym rozkładem Gaussa, $H_4(h)$ jest wielomianem Czebyszewa-Hermite'a czwartego stopnia, $h = (B - B_{rez})/\sqrt{M_2}$, a α określa charakter linii

$$\alpha = M_4/(3M_2^2) - 1. \quad (12)$$

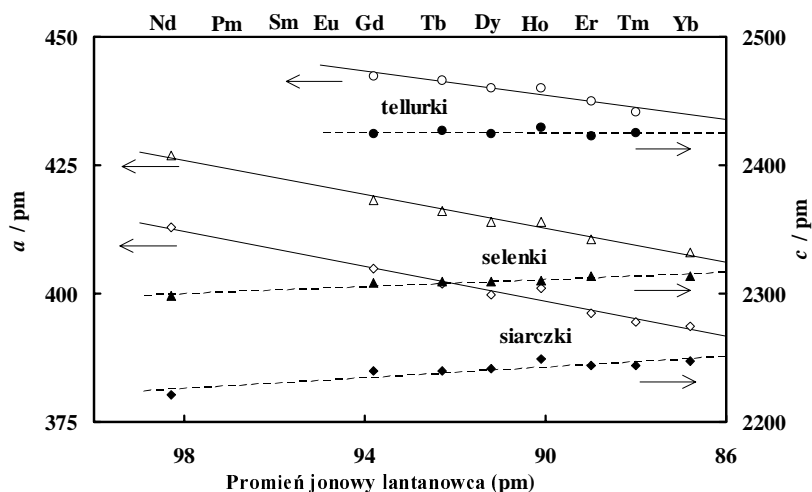
Dla linii czysto gaussowskiej α wynosi zero, a dla lorentzowskiej jest nieskończona.

Wyniki obliczeń dla różnych modeli oddziaływań wymiennych przedstawione są w tabeli 13.

3. Wyniki badań – dyskusja

3.1. Deformacje sieci krystalicznej i pole krystaliczne w związkach $TlLnX_2$ o strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Badania rentgenowskie związków $TlLnX_2$ ($Ln = Nd \dots Yb$) potwierdziły występowanie trygonalnej struktury typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (tabela 1). Dla lżejszych lantanowców udało się otrzymać tylko $TlCeSe_2$ i $TlCeTe_2$ o strukturze tetragonalnej. Analizując intensywności linii rentgenowskich dla związków trygonalnych wyznaczono parametr anionowy z , co w połączeniu z parametrami komórki sieciowej pozwoliło określić położenia wszystkich jonów w komórce elementarnej: trzy jony lantanowca w pozycji $3a$ ($0\ 0\ 0$), trzy jony talu w pozycji $3b$ ($0\ 0\ 1/2$) i sześć jonów siarki w pozycji $6c$ ($0\ 0\ \pm z$) (tabele 8–10).



Rys. 22. Parametry komórki elementarnej a (punkty niewypełnione) i c (punkty wypełnione) związków $TlLnX_2$ o strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$
Fig. 22. Lattice parameters a (empty points) and c (full points) for $TlLnX_2$ compounds with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type structure

Jak można było się spodziewać, objętość komórki sieciowej w szeregach poszczególnych chalcogenków maleje ze wzrostem liczby atomowej lantanowca. W bardzo charakterystyczny sposób zmieniają się natomiast parametry komórek elementarnych: o ile parametr a maleje wraz z malejącym promieniem jonowym lantanowca, o tyle parametr c praktycznie się nie zmienia (rys. 22).

Ponieważ jednym z głównych celów pracy było zbadanie wpływu deformacji sieci krystalicznej na wyznaczone z pomiarów magnetycznych pole krystaliczne, konieczne było określenie miary tej deformacji.

Jak już wspomniano wcześniej, zarówno jony Ln^{3+} jak i Ti^+ mają zdeformowane otoczenia oktaedryczne, przy czym poliedry LnX_6 są nieznacznie spłaszczone wzdłuż osi trójkrotnej, a poliedry TiX_6 – mocno rozciągnięte wzdłuż tej samej osi. Deformacje te są związane z parametrem anionowym z , a raczej z odchyleniem tego parametru od wartości idealnej ($z = 1/4$). Odchylenie to (ε) można obliczyć, traktując jony w sieci jako sztywne kule [106]:

$$\varepsilon = [1 - 2(r_{3+} + r_{2-}) / (r_{3+} + r_+ + 2r_{2-})] / 4, \quad (13)$$

gdzie symbole r_{3+} , r_{2-} i r_+ oznaczają kolejno promienie jonowe Ln^{3+} , X^{2-} i Ti^+ . W zależności od tego, czy w pozycji 0 0 0 umieścimy jon Ti^+ czy Ln^{3+} , z równe jest odpowiednio $1/4 - \varepsilon$ lub $1/4 + \varepsilon$. W dalszej części pracy założono, że w początku układu znajduje się jon lantanowca ($z > 0,25$).

Odchylenie parametru anionowego z od wartości idealnej dla sieci NaCl nie jest dobrą miarą deformacji poliedru koordynacyjnego jonu lantanowca, gdyż wzrostowi z , a więc także deformacji sieci, towarzyszy zmniejszenie deformacji oktaedru LnX_6 (patrz np. tabele 8–10 oraz [44]).

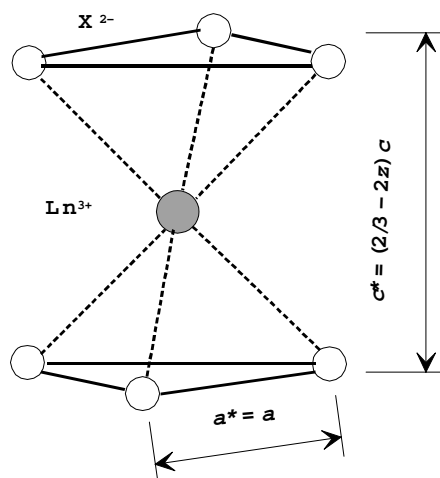
Deformacja otoczenia jonów Ln^{3+} jest jedną z kluczowych wielkości w tej pracy, gdyż z nią związane są zmiany pola krystalicznego. Jako miarę tej deformacji w strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$ wybrano zredukowany stosunek c^*/a^* , gdzie c^* oznacza odległość dwóch ścian oktaedru prostopadłych do osi trójkrotnej (jest to równocześnie odległość dwóch płaszczyzn anionowych bezpośrednio sąsiadujących z płaszczyzną złożoną z jonów metalu), zaś a^* jest odległością anion–anion w gęsto upakowanej płaszczyźnie anionowej, równą parametrowi sieciowemu a (rys. 23) [107]. Dla czysto oktaedrycznego otoczenia jonu metalu $(c^*/a^*)_{\text{okt}} = \sqrt{2/3} = 0,8165$. W wypadku zdeformowanych trygonalnie oktaedrów w związkach TiLnX_2 , dla LnX_6

$$c^*/a^* = (2/3 - 2z)(c/a), \quad (14)$$

a dla TiX_6 :

$$c^*/a^* = (-1/3 + 2z)(c/a), \quad (15)$$

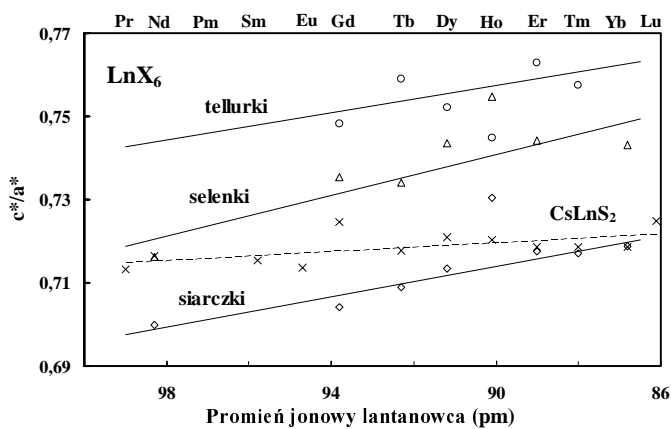
gdzie a i c są parametrami sieciowymi komórki heksagonalnej.



Rys. 23. Kształt pierwszej sfery koordynacyjnej jonu Ln^{3+} w związkach TlLnX_2 o strukturze $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Na rysunku zaznaczone są zredukowane parametry c^* i a^* , których stosunek jest miarą deformacji poliedru LnX_6

Fig. 23. The shape of the first coordination sphere of Ln^{3+} ion in the rhombohedral TlLnX_2 compounds.

The reduced parameters c^* and a^* are shown, their ratio is the measure of deformation of LnX_6 polyhedron



Rys. 24. Stopień deformacji poliedru koordynacyjnego LnX_6 dla różnych lantanowców i anionów, wyrażony jako zredukowany stosunek c^*/a^* (definicje c^* i a^* – patrz rys. 23).

Dla porównania wykreślono także odpowiednie wartości dla siarczków CsLnS_2 [44].

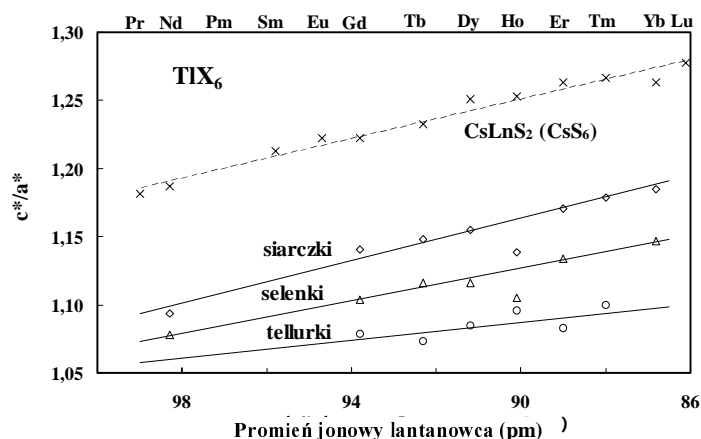
Linie obrazują równania regresji liniowej

Fig. 24. Deformations of LnX_6 coordination polyhedra for various lanthanides and anions, given as the reduced ratio c^*/a^* (the definitions of c^* and a^* – see Fig. 23).

For comparison the analogical values for CsLnS_2 [44] are shown

The lines represent the linear regression equations

Wartości ilorazów c^*/a^* dla poliedrów LnX_6 i TlX_6 (tabele 8–10 oraz rys. 24 i 25) zmieniają się w różny sposób przy przejściu od lekkich do ciężkich lantanowców: odpowiadająca im deformacja najbliższego otoczenia jonu lantanowca maleje, jonu talu zaś – rośnie.



Rys. 25. Stopień deformacji poliedru koordynacyjnego TlX_6 dla różnych lantanowców i anionów, wyrażony jako zredukowany stosunek c^*/a^* (definicje c^* i a^* – patrz rys. 23).

Dla porównania wykreślono także odpowiednie wartości dla poliedru CsS_6 w związkach CsLnS_2 [44]. Linie obrazują równania regresji liniowej

Fig. 25. Deformations of TlX_6 coordination polyhedra for various lanthanides and anions, given as the reduced ratio c^*/a^* (the definitions of c^* and a^* – see Fig. 23).

For comparison the analogical values for CsS_6 polyhedron in CsLnS_2 [44] are shown.

The lines represent the linear regression equations

Możliwe jest zastosowanie jeszcze innej miary deformacji oktaedrów MX_6 , a mianowicie kąta θ między osią trójrotną (heksagonalna oś c) a kierunkiem wiązania M-X (w regularnym oktaedrze jest to kierunek osi czterokrotnej). Związek między tym parametrem dla poliedru LnX_6 i parametrem z wyraża równanie: $\text{tg } \theta_{\text{Ln-X}} = (a/c)\sqrt{3}/(1 - 3z)$. Dla idealnego oktaedru $\theta = 54,74^\circ$. Taka parametryzacja jest w naturalny sposób związana z układem współrzędnych biegunowych i jest wygodna wtedy, kiedy rozpatrujemy zmiany położenia ligandów. Została ona zastosowana np. przez Gerlocha i Mackey'a do analizy podatności magnetycznej kompleksów lantanowców $\text{Ln}[(\text{antypiryryna})_6\text{I}_3]$ [108].

W tabelach 8–10 zestawiono wyznaczone eksperymentalnie i obliczone odległości Ln-X i Tl-X . Obliczone wielkości są sumami efektywnych promieni jonowych wziętych z pracy Shannona [109]. Widać, że różnice pomiędzy obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami $d_{\text{M-X}}$ są małe dla siarczków i rosną po przejściu do selenków i tellurków. Szczególnie wyraźnie efekt ten jest widoczny w wypadku wiązań Tl-X . Główną przyczyną tego zjawiska jest wzrost kowalencyjnego charakteru wiązań podczas

przejścia od siarczków do tellurków. Nie można jednak zaniedbać czynnika geometrycznego, który zwiększa deformację poliedru LnX_6 : gdyby nie on, tellurki zawierające ciężkie lantanowce mogłyby zawierać jony Ln^{3+} w idealnie oktaedrycznym otoczeniu, gdyż promień luki oktaedrycznej w gęsto upakowanej sieci zbudowanej z jonów Te^{2-} wynosi $(\sqrt{2} - 1)221,0 = 91,5$ pm (odpowiada to mniej więcej promieniowi jonu Dy^{3+}). W podwójnych chalkogenkach ciężkich lantanowców Ln_2X_3 o strukturze typu Sc_2S_3 rzeczywiście obserwuje się takie zjawisko: otoczenia jonów Ln^{3+} w selenkach są zdeformowane, natomiast w tellurkach – prawie idealnie oktaedryczne [110, 111].

Tabela 8

Parametry strukturalne trygonalnych siarczków TlLnS_2 . z jest parametrem anionowym, c^*/a^* opisuje deformację odpowiedniego poliedru koordynacyjnego (rys. 23), a d oznacza odległość metal-anion

Związek	z		c^*/a^* ^a		$d^{\text{obl}} - d^{\text{eksp}}$ (pm)	
	eksperymentalne	obliczone ^b	TlX_6	LnX_6	Tl-X	Ln-X
TlNdS₂	0,268	0,2710	1,094	0,700	5,7	3,6
TlGdS₂	0,270	0,2730	1,140	0,704	5,5	4,1
TlTbS₂	0,270	0,2736	1,148	0,709	6,7	3,9
TlDyS₂	0,270	0,2741	1,155	0,714	7,5	3,9
TlHoS₂	0,268	0,2746	1,139	0,731	8,8	0,1
TlErS₂	0,270	0,2751	1,171	0,718	8,3	3,8
TlTmS₂	0,270	0,2756	1,179	0,717	8,5	3,9
TlYbS₂	0,270	0,2761	1,185	0,719	8,5	3,2
Średnia dla siarczków			1,151	0,714	7,4	3,3

^a 0,8165 w idealnym oktaedrze.

^b Przybliżenie twardych kul.

Tabela 9

Parametry strukturalne trygonalnych selenków TlLnSe_2 . Oznaczenia jak w tabeli 8

Związek	z		c^*/a^* ^a		$d^{\text{obl}} - d^{\text{eksp}}$ (pm)	
	eksperymentalne	obliczone ^b	TlX_6	LnX_6	Tl-X	Ln-X
TlNdSe₂	0,267	0,2701	1,078	0,716	10,8	6,2
TlGdSe₂	0,267	0,2720	1,104	0,735	13,9	5,5
TlTbSe₂	0,267	0,2726	1,116	0,734	13,9	5,6
TlDySe₂	0,267	0,2731	1,116	0,744	15,6	5,0
TlHoSe₂	0,266	0,2735	1,105	0,755	17,1	2,5
TlErSe₂	0,267	0,2740	1,134	0,744	15,7	4,9
TlYbSe₂	0,268	0,2750	1,147	0,743	16,0	4,7
Średnia dla selenków			1,114	0,739	14,7	4,9

^a 0,8165 w idealnym oktaedrze.

^b Przybliżenie twardych kul.

Tabela 10

Parametry strukturalne romboedrycznych tellurków TlLnTe₂. Oznaczenia jak w tabeli 8

Związek	z		c*/a ^{*a}		d ^{obl} - d ^{eksp} (pm)	
	eksperymentalne	obliczone ^b	TlX ₆	LnX ₆	Tl-X	Ln-X
TlGdTe₂	0,265	0,2705	1,079	0,748	21,5	10,4
TlTbTe₂	0,264	0,2711	1,073	0,759	22,9	8,2
TlDyTe₂	0,265	0,2715	1,085	0,752	22,4	9,0
TlHoTe₂	0,266	0,2720	1,095	0,745	20,8	8,7
TlErTe₂	0,264	0,2724	1,083	0,763	24,7	7,2
TlTmTe₂	0,265	0,2728	1,100	0,758	24,0	8,4
Średnia dla tellurków			1,086	0,754	22,7	8,7

^a 0,8165 w idealnym oktaedrze.^b Przybliżenie twardych kul.

Tabela 11

Parametry pola krystalicznego (x , W , B_2), czynniki geometryczne pola krystalicznego drugiego, czwartego i szóstego rzędu ($A_n d^{n+1}$, jednostki dowolne, ale porównywalne dla ustalonego n) oraz rozszczepienie termu podstawowego jonu lantanowca (Δ_{GT}) w związkach TlLnX₂ o strukturze trygonalnej

Związek	x	W	B ₂	A ₂ ·d ³	A ₄ ·d ⁵	A ₆ ·d ⁷	Δ _{GT}
		cm ⁻¹	cm ⁻¹	jedn. dow.	jedn. dow.	jedn. dow.	cm ⁻¹
TlNdSe₂	0,79	-4,2	-0,14	696	19284	1523	236
TlTbS₂	-0,97	-1,4	-0,51	1776	23969	1148	339
TlTbSe₂	-0,93	-0,83	-0,15	576	16830	2249	187
TlTbTe₂	-0,82	-0,83	-0,043	212	21878	9336	177
TlDyS₂	-0,66	1,0	-0,53	2139	18418	4339	296
TlDySe₂	-0,70	0,64	-0,11	754	22426	4811	270
TlDyTe₂	-0,76	0,52	-0,027	217	27610	4846	233
TlErS₂	0,62	0,58	0,063	985	21969	2345	220
TlErSe₂	0,40	0,23	0,017	314	6864	2004	95
TlErTe₂	0,50	0,28	0,015	344	14934	3402	107
TlTmTe₂	-0,86	-0,90	0,042	198	23994	2123	195
TlYbS₂	-0,95	13,8	0,40	539	22948	1228	426
TlYbSe₂	-0,89	12,6	0,038	58	24534	3648	369

Efektem dużych różnic między eksperymentalnymi i czysto jonowymi odległościami M-X może być zmniejszenie zakresu egzystencji fazy typu α -NaFeO₂ w chalkogenkach talu (struktura ta jest stabilna dla małych wartości stosunku promieni M³⁺ do M⁺)

[106]). Najlżejsze lantanowce (La, Ce, częściowo Pr) krystalizują w strukturze tetragonalnej, podczas gdy analogiczne związki np. potasu są trygonalne. Dzieje się tak pomimo faktu, że promień jonu K^+ (138 pm) jest mniejszy od promienia Tl^+ (150 pm).

Dane strukturalne (tabele 8–10 oraz rys. 24) pokazują, że deformacja otoczenia jonu Ln^{3+} w związkach $TlLnX_2$ o strukturze α - $NaFeO_2$ nie jest stała – maleje podczas przejścia od lżejszych do cięższych lantanowców oraz od najmniejszych (S^{2-}) do największych (Te^{2-}) anionów. Zmiany te wpływają na geometrię pola krystalicznego i tym samym na właściwości magnetyczne związków. Parametry pola krystalicznego wyznaczone z dopasowania obliczonych i eksperymentalnych przebiegów $M(B)$ w silnych polach magnetycznych zamieszczone są w tabeli 11. Związki zgrupowano tak, aby widoczne były różnice pomiędzy siarczkami, selenkami i tellurkami.

Parametry pola krystalicznego ($B_n^m, A_n^m < r^n >$) dla różnych jonów trudno jest bezpośrednio porównywać nawet w szeregach izostrukuralnych związków, gdyż zawierają one czynniki specyficzne dla poszczególnych jonów. Na przykład

$$(B_4, A_4^0 < r^4 > \beta), \quad (16)$$

gdzie zarówno średnia wartości r^4 , jak i współczynnik Stevensa β są różne dla różnych jonów lantanowców. W modelu ładunków punktowych (EPCM) dla oktaedrycznej symetrii otoczenia (liczba koordynacji 6)

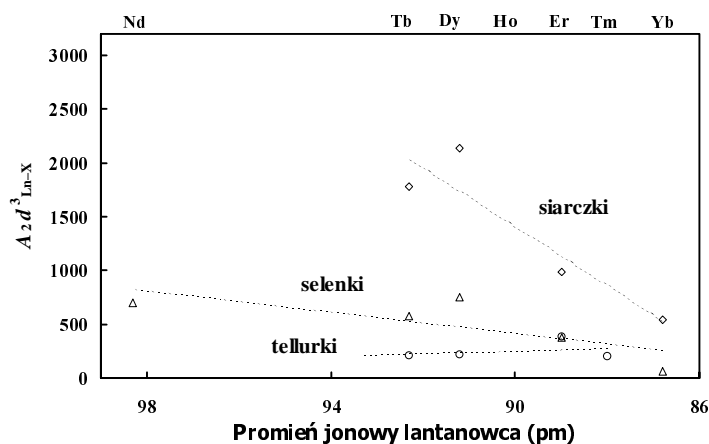
$$A_4^0 = -7/16 Ze^2/d_{M-L}^5, \quad (17)$$

Ze jest ładunkiem ligandu, d_{M-L} – odległością jon metalu–ligand. O ile parametry obliczone z modelu EPCM obarczone są zwykle dużymi błędami (obliczone B_2^m są zazwyczaj za duże, a B_4^m i B_6^m – za małe), to można przyjąć, że wielkości $A_n^m d_{M-L}^{n+1}$ reprezentują czynniki geometryczne i, dla związków izostrukuralnych, nie powinny się zmieniać.

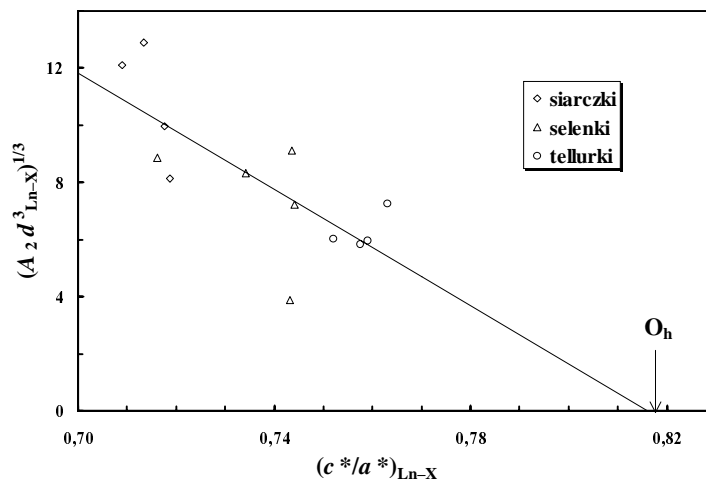
Warto zauważyć, że w zdecydowanej większości prac, w których analizowano pole krystaliczne w grupie lantanowców, wyznaczano parametry pola z badań spektroskopowych, po zarejestrowaniu widm jonów Ln^{3+} w określonej matrycy. Ze względu na małe stężenia, jony lantanowców powodują w tej sytuacji słabe deformacje sieci matrycy. Inna sytuacja jest w związkach „stężonych”, stosowanych najczęściej w badaniach magnetycznych, gdzie zmiana promienia jonu Ln^{3+} może wprowadzić znaczącą deformację sieci.

Przedstawione w tabeli 11 czynniki geometryczne dla parametru pola czwartego stopnia $A_4 d_{Ln-X}^5$ można w przybliżeniu uznać za stałe, nie ma także systematycznych różnic pomiędzy siarczkami, selenkami i tellurkami. Parametry szóstego stopnia są w związkach jonowych zwykle dużo mniejsze od parametrów stopnia czwartego, dlatego dokładność ich wyznaczania jest także mniejsza. Parametry $A_6 d_{Ln-X}^7$ w tabeli 11 trudno uznać za stałe. Ich wielkość rośnie podczas przejścia od siarczków do tellur-

ków. Może to mieć związek ze zmianą charakteru wiązania Ln–X, co wpływa na długość wiązań d_{Ln-X} . Parametry pola szóstego stopnia, które zależą od siódmej potęgi tej odległości, mogą najsilniej reagować na zmiany charakteru ligandów.



Rys. 26. Zależność czynnika geometrycznego pola krystalicznego drugiego rzędu od promienia jonowego lantanowca dla trygonalnych związków $TlLnX_2$
 Fig. 26. Geometrical factor of the second order crystal field parameter vs lanthanide ionic radii for the rhombohedral $TlLnX_2$ compounds



Rys. 27. Zależność deformacji pola krystalicznego w związkach $TlLnX_2$ typu α - $NaFeO_2$ od deformacji pierwszej sfery koordynacyjnej jonu Ln^{3+} . Linia prosta przedstawia równanie regresji liniowej.
 Wartość c^*/a^* dla niezdeformowanego oktaedru wynosi 0,8165
 Fig. 27. Dependence of the crystal field deformation in $TlLnX_2$ compounds with α - $NaFeO_2$ type structure on the deformation of the first coordination sphere of Ln^{3+} ions.
 The line shows the linear regression equation. c^*/a^* value for ideal octahedron equals to 0.8165

Wśród wszystkich przedstawionych w tabeli 11 czynników geometrycznych parametrów pola krystalicznego, najbardziej zmieniają się wyrazy drugiego rzędu $A_2 d_{\text{Ln-X}}^3$. Maleją one podczas przejścia od siarczków do selenków i tellurków (rys. 26). W tym samym kierunku maleją też deformacje otoczenia jonów lantanowców (tabele 8–10, rys. 24). Na rysunku 27 przedstawiono zależność trzeciego pierwiastka z $A_2 d_{\text{Ln-X}}^3$ od stosunku c^*/a^* , który, jak wiadomo, związany jest z deformacją poliedru koordynacyjnego LnX_6 . Linia na wykresie przedstawia równanie regresji liniowej. Zwraca uwagę fakt, że przecina ona oś odciętych przy $c^*/a^* \approx 0,81$, a więc bardzo blisko idealnej (oktaedrycznej) wartości tego parametru (0,8165). Tak idealną zbieżność obu wartości należy uznać oczywiście za zbieg okoliczności. Dodanie nowych punktów do wykresu zapewne pogorszyłoby nieco tę relację. Tym niemniej, wyraźna korelacja parametru pola krystalicznego drugiego rzędu, wyrażającego deformację otoczenia jonów Ln^{3+} oraz krystalograficznej deformacji sieci dowodzi, że przyjęty model pola krystalicznego okazał się słuszny dla chalkogenków ciężkich lantanowców typu TlLnX_2 .

Deformacje symetrii oktaedrycznej dla lekkich lantanowców, nawet gdyby udało się je otrzymać jako czyste fazowo związki typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$, byłyby prawdopodobnie za duże, by można było zastosować tak prosty model. Świadczy o tym przykład TlNdS_2 , w którym deformacja jest największa i którego nie udało się do tego modelu dopasować. Pouczający może być też przykład analogicznych selenków srebra AgLnSe_2 [112]. Krystalizują one w strukturze rombowej, grupa przestrzenna $P2_12_12_1$. Interpretacja ich właściwości magnetycznych, w podobnym duchu co związków talowych, nie jest tak jednoznaczna. Pierwsza sfera koordynacyjna jonu lantanowca (6 jonów Se^{2-}) jest tu co prawda nieznacznie zdeformowanym rombowo oktaedrem, ale dalsze otoczenie jest bardzo niskosymetryczne [113]. O ile czynniki geometryczne $A_4 d_{\text{Ln-X}}^5$ są porównywalne (przeważający wpływ najbliższego otoczenia), o tyle czynniki te dla parametrów drugiego rzędu $A_2 d_{\text{Ln-X}}^3$ nie zachowują nawet znaku [112].

3.2. Właściwości magnetyczne związków gadolinu

Oddziaływania wymienne pomiędzy jonami lantanowca w strukturze typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ są słabe. Najprostszy model oddziaływań pośrednich $-\text{M}^{3+}-\text{X}^{2-}-\text{M}^{3+}-$ faworyzuje metale d -elektronowe w porównaniu z f -elektronowymi, gdyż kąt M-X-M zbliżony jest do 90° .

Temperatury przejścia magnetycznego dla związków lantanowców są w przybliżeniu proporcjonalne do czynnika de Gennesa $(g - 1)^2 J(J + 1)$. Wyrażenie to osiąga

wartość maksymalną dla jonu Gd^{3+} (rys. 6), toteż związki tego pierwiastka powinny porządkować się magnetycznie w najwyższych wartościach temperatury.

Charakterystyczną cechą zależności temperaturowych odwrotności podatności magnetycznej $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$ jest odchylenie od przebiegu prostoliniowego w najniższych temperaturach (rys. 17). Jedną z przyczyn takiego zachowania może być występowanie silnych oddziaływań wymiennych bliskiego zasięgu w pobliżu temperatury uporządkowania magnetycznego. Dlatego zbadano także widma EPR związków gadolinu, gdyż oddziaływania wymienne bliskiego zasięgu silnie wpływają na szerokość linii absorpcyjnej [114]. Wyniki pomiarów EPR będą omawiane na przemian z wynikami pomiarów magnetycznych: analiza zmian szerokości linii $TlGdSe_2$ pozwoliła oszacować temperaturę przejścia magnetycznego, co pozwoliło wyznaczyć całki wymiany, a te z kolei umożliwiły obliczenie wysokotemperaturowej granicy szerokości linii rezonansowej.

Jedną z wyróżniających cech opisywanych związków typu $TlLnX_2$ jest ich warstwowa struktura. Wpływa ona tylko pośrednio na oddziaływania pola krystalicznego, natomiast bardzo silnie – na oddziaływania wymienne.

Jak wspomniano wcześniej, struktura typu $\alpha-NaFeO_2$ jest spokrewniona ze strukturą typu NaCl, w której płaszczyzny jedno- i trójwartościowych jonów są umieszczone na przemian pomiędzy gęsto upakowanymi płaszczyznami anionów. Wszystkie te płaszczyzny są prostopadłe do heksagonalnej osi c (kierunek $\langle 111 \rangle$ w strukturze NaCl, patrz rys. 2). Każdy jon magnetyczny (Ln^{3+}) otoczony jest przez sześć innych jonów Ln^{3+} leżących w odległości równej parametrowi sieciowemu a komórki heksagonalnej. Następnich sześć jonów leży w tej samej płaszczyźnie w odległości $a\sqrt{3}$ (rys. 30). Trzecia sfera koordynacyjna jonów magnetycznych składa się z sześciu (2×3) jonów, leżących w sąsiednich płaszczyznach zapełnionych przez jony Ln^{3+} , w odległości większej o około 10% od promienia drugiej sfery. Przykładowe odległości dla siarczku i selenku gadolinu i talu podane są w tabeli 12.

Tabela 12

Najkrótsze odległości $Gd^{3+}-Gd^{3+}$ w $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$: n.n. – najbliżsi sąsiedzi, n.n.n. – następni najbliżsi sąsiedzi, 3.n.n. – trzecia sfera koordynacyjna (najbliżsi sąsiedzi w następnych warstwach jonów magnetycznych).

W tabeli zamieszczono także całki wymiany otrzymane dla prostego modelu warstwowego [89]

Związek	n.n. (6)	n.n.n. (6)	3.n.n. (2×3)	J_1 (n.n.)	J_2 (3.n.n.)
	pm	pm	pm	cm^{-1}	cm^{-1}
$TlGdS_2$	405	701	782	0,035	-0,056
$TlGdSe_2$	418	742	808	0,035	-0,070

Magnetyzm niskowymiarowych struktur (1D i 2D) ma pewne cechy specyficzne. Jedną z nich jest brak uporządkowania dalekiego zasięgu w sieciach z jednowymiaro-

wymi oddziaływaniami wymiennymi oraz w sieciach z dwuwymiarowymi oddziaływaniami typu Heisenberga i XY [115]. Uporządkowanie takie może się pojawić dopiero jako efekt oddziaływania z sąsiednimi płaszczyznami magnetycznymi (przejście 2D→3D). Nawet jednak wystąpienie przejścia w stan uporządkowany (dalekiego zasięgu) nie zawsze znajduje odzwierciedlenie w zależności podatności magnetycznej od temperatury. Zarówno w wypadku uporządkowania ferromagnetycznego (K_2CuF_4 , $T_C = 6,25$ K [101]) jak i antyferromagnetycznego ($NaCrS_2$, $T_N = 17$ K [116]) obserwuje się w niskich temperaturach zakrzywienie krzywej $\chi^{-1}(T)$ o charakterze podobnym do analogicznych zależności dla $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$ (rys. 17).

Analiza teoretyczna szerokości linii EPR wymaga znajomości kształtu linii. Zwykle linia rezonansowa ma kształt krzywej Gaussa

$$P(B) = P(B_r) \exp [-\ln 2(B_r - B)/(\Delta B/2)], \quad (18)$$

lub krzywej Lorentza

$$P(B) = P(B_r)/[1 + (B_r - B)^2/(\Delta B/2)^2], \quad (19)$$

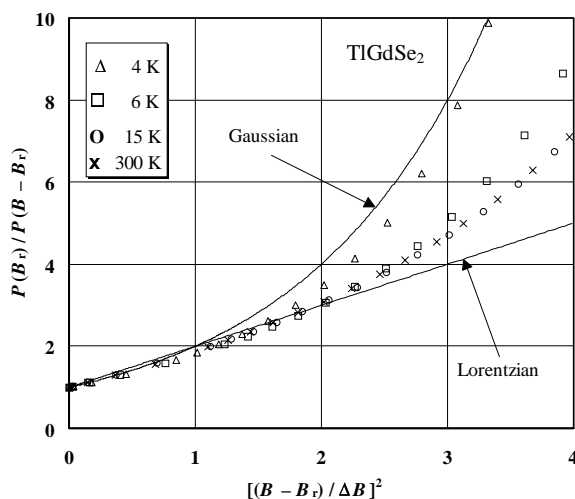
gdzie P – moc absorbowana,

B – indukcja magnetyczna,

B_r – indukcja rezonansowa,

ΔB – szerokość połówkowa (szerokości linii ΔB tutaj i dalej są podawane jako “the full width at half maximum”) [102].

Na rysunku 28 przedstawiono zależność $P(B_r)/P(B - B_r)$ od $[(B_r - B)/(\Delta B/2)]^2$ dla $TlGdSe_2$ (powinno to być prosta dla linii typu Lorentza).



Rys. 28. Kształt linii EPR $TlGdSe_2$ w różnych temperaturach [96]

Fig. 28. EPR lineshape of $TlGdSe_2$ at various temperatures [96]

Jak widać, kształt linii rezonansowej nie jest ani czysto gaussowski, ani lorentzowski. Stosunek szerokości linii do szerokości “peak-to-peak” (ΔB_{pp}) dla linii zarejestrowanych w temperaturze powyżej 10 K wynosi $1,345 \pm 0,007$, a więc zawiera się pomiędzy $\Delta B/\Delta B_{pp}$ dla linii typu Gaussa (1,177) i Lorentza (1,732).

W wypadku, kiedy szerokość linii jest porównywalna z wartością indukcji rezonansowej, należy zachować ostrożność podczas wyznaczania parametrów linii EPR. W tej sytuacji, oprócz absorpcji rezonansowej (w $B = B_r$), trzeba także uwzględnić absorpcję w $-B_r$ (tzn. człon antyrezonansowy w funkcji określającej kształt linii). Moc mikrofalowa absorbowana przez próbkę wyraża się wtedy, przy założeniu lorentzowskiego kształtu linii, wzorem [92]

$$P(B)\alpha \left\{ \frac{B/\delta B}{1 + [(B + B_r)/\delta B]^2} + \frac{B/\delta B}{1 + [(B - B_r)/\delta B]^2} \right\} + b_0 \left\{ \frac{B + B_r}{\delta B} + \frac{B/\delta B}{1 + [(B + B_r)/\delta B]^2} - \frac{B - B_r}{\delta B} + \frac{B/\delta B}{1 + [(B - B_r)/\delta B]^2} \right\}, \quad (20)$$

gdzie $\alpha = (B/\delta B)/\{1 + [(B - B_r)/\delta B]^2\}$,
 $\beta = (B/\delta B)/\{1 + [(B + B_r)/\delta B]^2\}$,
 $\delta B = \Delta B/2$,

b_0 – udziały absorpcyjnej i dyspersyjnej części dynamicznej podatności; trudno jest go ocenić teoretycznie, gdyż zależy od natury próbki i od warunków eksperymentalnych.

Próby opisanego kształtu linii TlGdSe₂ powyższymi wzorami nie powiodły się – krzywe obliczone z dopasowanymi parametrami ΔB , B_r i b_0 bardzo różniły się od eksperymentalnych nawet w wysokich temperaturach, gdzie kształt linii jest najbardziej zbliżony do lorentzowskiego (rys. 28). Praktyczną konsekwencją stosowania wzoru (20) jest fakt, że indukcja rezonansowa nie pokrywa się z punktem, w którym dP/dB osiąga wartość zero. Ponieważ w dalszej części pracy dyskutowana jest wyłącznie szerokość linii, fakt nieuwzględnienia części dyspersyjnej podatności dynamicznej nie powinien mieć większego wpływu na wyniki.

Szerokość linii EPR w ferro- i antyferromagnetykach wykazuje anomalne zachowanie w pobliżu temperatury przejścia magnetycznego. Gdy stopniowo ochładzamy antyferromagnetyk, w pobliżu temperatury Néela obserwuje się krytyczne poszerzenie linii [117]. Zachowanie substancji ferromagnetycznych jest bardziej skomplikowane, gdyż w przeciwieństwie do antyferromagnetyków, zjawiska krytyczne silnie zależą tu od pola magnetycznego. W polu zerowym szybkość relaksacji spinowej (a więc i szerokość linii) ferromagnetyka Heisenberga wzrasta proporcjonalnie do $\chi^{3/4}$, gdy osiągamy T_C od strony wysokich temperatur [118]. Przyczyną jest stopniowy wzrost oddziaływań bliskiego zasięgu, które zmniejszają wymienne zwięźlenie linii. Bardzo blisko T_C oddziaływania dipolowe stają się anizotropowe, co wydłuża czas relaksacji

[119, 120]. W rezultacie w temperaturze $T_m \approx T_C$ następuje szybki spadek szerokości linii (K_2CuF_4 [101, 121], $CrBr_3$ [119], $CdCr_2Se_4$ [122]).

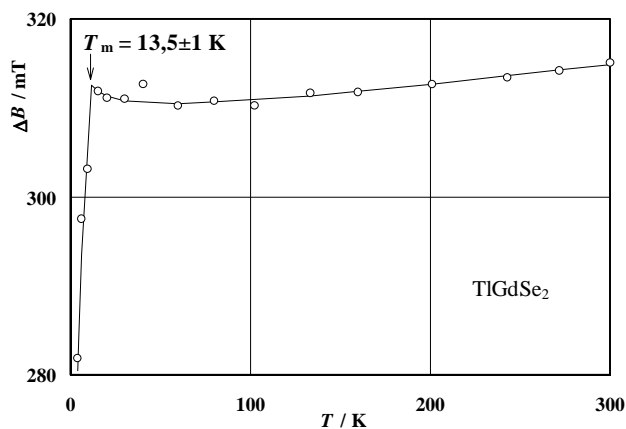
Pomiary EPR wykonywane są zwykle przy dużych gęstościach strumienia magnetycznego (około 300 mT dla pasma X), co wyraźnie zmniejsza zasięg oddziaływań wymiennych. Wpływ pola na szerokość linii jest dwojaki: T_m przesuwają się w stronę wyższych temperatur, a maksimum ΔB szybko maleje ze wzrostem indukcji magnetycznej, często aż do zaniku [123].

Zmiany szerokości linii $TlGdSe_2$ w pobliżu temperatury krytycznej (rys. 29), zwłaszcza spadek ΔB w najniższych temperaturach, pozwalają wysunąć hipotezę, że jest to wynik uporządkowania ferromagnetycznego w tym związku. Trudno jest wskazać inną przyczynę takiego zachowania się zależności $\Delta B(T)$. Ponadto przemawiają za tym inne przesłanki:

(i) nieliniowy przebieg zależności $\chi^{-1}(T)$ w obszarze krytycznym (rys. 17), spotykany w ferromagnetykach, gdzie przyłożone pole magnetyczne tłumi podatność i poszerza obszar przejścia magnetycznego [124]; podobny przebieg zarejestrowano dla K_2CuF_4 ($T_C = 6,25$ K), gdzie temperaturę Curie określono dopiero na podstawie pomiarów niskotemperaturowego ciepła właściwego [101];

(ii) kształt linii EPR w obszarze krytycznym (rys. 28) stopniowo odchyła się od kształtu lorentzowskiego; znów jest to zachowanie bardzo podobne do K_2CuF_4 [101];

(iii) analogiczne związki chromu $TlCrS_2$ i $TlCrSe_2$ o podobnej strukturze warstwowej są ferromagnetykami o wysokich temperaturach Curie, odpowiednio 125 i 140 K [10].



Rys. 29. Zależność szerokości linii EPR $TlGdSe_2$ od temperatury
Fig. 29. Temperature dependence of the $TlGdSe_2$ EPR linewidth

W niezerowym polu magnetycznym temperatura T_m , w której rejestruje się maksimum szerokości linii, jest różna od T_C . Wartość T_m w $TlGdSe_2$ oszacowano na

13,5±1 K (rys. 29). W dwuwymiarowym ferromagnetyku K_2CuF_4 znaleziono empiryczną zależność $T_m - T_C = A\omega^{3/5}$, gdzie $A \approx 1$, a ω jest częstotliwością mikrofalową w GHz [101]. Zakładając, że podobna zależność ma miejsce w wypadku $TlGdSe_2$, oszacowano wartość $T_C = 9,5 \pm 1$ K. Następnie, stosując prosty model pola molekularnego, obliczono wysokotemperaturową granicę szerokości linii $\Delta B(\infty)$, która dosyć dobrze zgadza się z wartością eksperymentalną.

Właściwości magnetyczne $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$ próbowano na wstępie interpretować, zakładając ferromagnetyczne oddziaływania z sześcioma najbliższymi jonami Gd^{3+} (całka wymiany J_1) i antyferromagnetyczne z sześcioma (2×3) najbliższymi jonami Gd^{3+} leżącymi w przyległych warstwach (całka wymiany J_2) [89]. Podobny mechanizm wymiany przyjęto dla $NaCrS_2$ [50] otrzymując całkę wymiany $J_1 = 2,2 \text{ cm}^{-1}$ (3,1 K) i stosunek $|J_2/J_1| \approx 1/6$. Tymczasem dla chalcogenków gadolinu i talu otrzymano wartości $|J_2| > |J_1|$ (patrz tabela 12). Takie wartości całek wymiany dla $TlGdSe_2$ użyte do obliczenia wysokotemperaturowej granicy szerokości linii EPR dawały mierną zgodność z eksperymentem (tabela 13, model warstwowy).

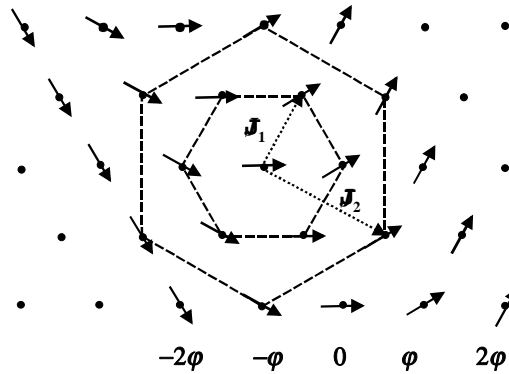
Tabela 13

Wysokotemperaturowa granica szerokości linii $\Delta B(\infty)$ $TlGdSe_2$ obliczona dla różnych modeli oddziaływań magnetycznych [89, 96].
Wartość eksperymentalna wynosi 314 mT

φ	J_1	J_2	$\Delta B(\infty)$	
deg	cm^{-1}	cm^{-1}	mT	
–	0	0	481	oddziaływanie czysto dipolowe (bez wymiany)
–	0,035	–0,070	367	model warstwowy
57	0,21	–0,18	257	model helikoidalny
122	–0,050	0,080	341	model helikoidalny
122	–0,050	0,080	332	model helikoidalny + preferowana orientacja

Warto tu przypomnieć cytowaną we wstępie pracę o właściwościach magnetycznych $AgCrSe_2$ [52], gdzie z przebiegu $\chi(T)$ wyznaczono całki wymiany $J_1 = 6,5$ K i $J_2 = -10$ K (odpowiednio 4,5 i –6,9 cm^{-1}), stosując analogiczny do opisywanego model wymiany. Pomijając różnice w rzędach wielkości, oczywiste dla jonów d - i f -elektronowych, znaki i stosunek tych całek są podobne do odpowiednich wielkości dla $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$. Co ciekawe, obliczona struktura elektronowa $AgCrSe_2$ wykazywała ferromagnetyczny, a nie antyferromagnetyczny stan podstawowy [52]. Fakt ten wydaje się wzmacniać argumenty sugerujące ferromagnetyczny stan podstawowy w badanych związkach gadolinu.

Jak już wspomniano wcześniej (rozdział 1.3), struktury magnetyczne wielu izo-strukturalnych chalcogenków chromu(III) są niekolinearne. Można je rozpatrywać jako struktury helikoidalne, w których okres modulacji momentów nie jest współmierny z wartościami parametrów sieciowych. Schemat ułożenia spinów w trygonalnej płaszczyźnie (111), która odpowiada heksagonalnej płaszczyźnie (001), przedstawiony jest na rys. 30.



Rys. 30. Helikoidalna struktura magnetyczna wykryta w związkach chromu(III) o strukturze typu α - NaFeO_2 [9]. Punkty reprezentują jony Cr^{3+} (Gd^{3+}) leżące w heksagonalnej płaszczyźnie (001). Spiny leżące w prostopadłych płaszczyznach (110) są kolinearne i tworzą kąty φ i $-\varphi$ ze spinami leżącymi w sąsiednich płaszczyznach (110)
 Fig. 30. Helimagnetic structure discovered in chromium(III) compounds with the rhombohedral α - NaFeO_2 type structure [9]. Points represent Cr^{3+} (Gd^{3+}) ions in hexagonal (001) layer. Spins in perpendicular (110) layers are collinear and form the angles φ and $-\varphi$ with spins in adjacent (110) layers

Definiując, zgodnie z Rosenbergiem i wsp. [10], stosunek całki wymiany z sześcioma najbliższymi sąsiadami (J_1) do całki wymiany z sześcioma następnymi najbliższymi sąsiadami (J_2) jako x (wszystkie jony leżą w heksagonalnej płaszczyźnie (001)), otrzymujemy zależność od kąta φ

$$x = J_2/J_1 = 1 + 2(1 - \sin^2 \varphi)^{1/2}/(12 \sin^2 \varphi - 9). \quad (21)$$

Temperatura uporządkowania wynosi

$$T_C = 2S(S+1)2J_1 y / (3k_B), \quad (22)$$

$$y = (2\cos \varphi + \cos 2\varphi) + x(1 + 2\cos 3\varphi). \quad (23)$$

(Czynnik 2 przed x , znajdujący się w tym wzorze w pracy Rosenberga [10], jest niepotrzebny.)

Stała Weissa wynosi wtedy

$$\theta = 2S(S+1)(6J_1 + 6J_2)/(3k_B). \quad (24)$$

Po podstawieniu w powyższych wzorach $T_C = 9,5$ K i $\theta = -2,7$ K [89] otrzymujemy dwa rozwiązania: $\varphi = 57^\circ$, $J_1 = 0,21$ cm⁻¹, $J_2 = -0,18$ cm⁻¹ oraz $\varphi = 122^\circ$, $J_1 = -0,050$ cm⁻¹, $J_2 = 0,080$ cm⁻¹. Te całki wymiany posłużyły dalej do obliczenia wysokotemperaturowej granicy szerokości linii $\Delta B(\infty)$ dla TlGdSe₂. Wyniki obliczeń dla obu par J_1 , J_2 oraz dla analizowanego wcześniej modelu wymiany przedstawiono w tabeli 13.

Porównując wyniki zamieszczone w tej tabeli łatwo zauważyć, że uwzględnienie oddziaływań wymiennych bardzo poprawia zgodność obliczonych i eksperymentalnych wartości wysokotemperaturowej granicy szerokości linii. Przewagę ma tu model helikoidalnego ułożenia spinów. Dalszą, niewielką poprawę wyników obliczonych uzyskujemy po uwzględnieniu uprzywilejowanej orientacji krystalitów (patrz rozdział 2.2). Zakładając, że wpływ tego zjawiska na widma EPR jest identyczny jak na widma rentgenowskie i przyjmując parametr tekstury $\tau = 0,32$ wyznaczony eksperymentalnie (tabela 1), otrzymano wartość $\Delta B(\infty)$ jeszcze bardziej zbliżoną do eksperymentalnej. Preferowana orientacja krystalitów była już wspomniana jako potencjalne źródło błędów w analizie widm EPR CrBr₃ [119], ale nie dokonano żadnej próby ilościowej oceny tego zjawiska.

4. Podsumowanie

Praca zawiera wyniki badań dużej grupy chalcogenków lantanowców i talu o ogólnym wzorze $TlLnX_2$ (Ln = lantanowiec, X = S, Se lub Te). Wszystkie one (poza związkami ceru) krystalizują w trygonalnej strukturze typu α - $NaFeO_2$. Wyraźnie zaznaczony charakter warstwowy tej struktury powoduje, że podobne związki z metalami d -elektronowymi mają bardzo ciekawe właściwości magnetyczne. Pokonując trudności eksperymentalne (duża lotność chalcogenków talu powoduje, że fazy te mogą się rozkładać już podczas długotrwałego ogrzewania w temperaturze powyżej 670 K) otrzymano ponad 20 związków. Badania rentgenowskie pokazały, że $TlCeSe_2$ i $TlCeTe_2$ mają strukturę tetragonalną. Chalcogenków prazeodymu nie udało się otrzymać w postaci czystych faz – zawsze powstawała mieszanina fazy tetragonalnej i trygonalnej.

W celu oszacowania pola krystalicznego działającego na jony lantanowców zmierzono namagnesowania związków dla dużych gęstości strumienia magnetycznego (na ogół do 14 T). $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$ badano także metodą EPR.

Jony Ln^{3+} w strukturze α - $NaFeO_2$ występują w otoczeniu sześciu jonów X^{2-} w pozycji o symetrii $D_{3d}(\bar{3}m)$. Ponieważ z badań rentgenowskich wynika, że otoczenie to ma kształt oktaedru nieznacznie spłaszczonego wzdłuż osi trójrotacyjnej, więc do interpretacji właściwości magnetycznych założono model pola krystalicznego oktaedrycznego, którego deformacja wyraża się osiowym parametrem pola drugiego rzędu B_2^0 . Parametry pola krystalicznego wyznaczano z analizy zależności namagnesowania od pola magnetycznego. Jest to metoda stosunkowo rzadko stosowana, raz ze względu na dostępność laboratoriów dysponujących wysokimi polami, dwa – z powodu trudności obliczeniowych. Obliczenie namagnesowania wymaga równoczesnej diagonalizacji oddziaływania pola krystalicznego i pola magnetycznego (efekt Zeemana), podczas gdy do obliczenia podatności magnetycznej wystarcza na ogół wzór Van Vlecka.

Oktaedryczna część Hamiltonianu (reprezentowana przez czynniki geometryczne $A_n d_{Ln-X}^{n+1}$, gdzie $n = 4$ lub 6) zmienia się nieznacznie dla siarczków, selenków i tellurków. Tymczasem czynnik geometryczny parametrów drugiego rzędu maleje wyraźnie podczas przejścia od lżejszych do cięższych lantanowców, zgodnie ze zmniejszaniem się deformacji poliedrów koordynacyjnych LnX_6 . Fakt ten dowodzi, że prosty model

pola krystalicznego, zastosowany do interpretacji właściwości magnetycznych trygonalnych związków $TlLnX_2$, zadowalająco wyjaśnia związek dystorsji krystalograficznej i deformacji pola krystalicznego działającego na jon Ln^{3+} .

Pomiary podatności magnetycznej w temperaturach powyżej 4,2 K nie potwierdziły bezpośrednio występowania uporządkowania magnetycznego w żadnym ze związków $TlLnX_2$. Zgodnie z regułą de Gennesa, w najwyższych temperaturach powinny się porządkować związki gadolinu. Rzeczywiście, odwrotności podatności magnetycznej $TlGdS_2$ i $TlGdSe_2$ poniżej 20 K odchylają się od przebiegu prostoliniowego. Struktura α - $NaFeO_2$ jest klasyczną strukturą warstwową, uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu może się więc w niej nie pojawić pomimo istnienia stosunkowo silnych oddziaływań wymiennych. Ponieważ oddziaływania te wpływają na kształt linii rezonansowej, zbadano zależność szerokości linii EPR związków gadolinu od temperatury. Ze względu na bardzo nieregularny przebieg tej zależności w $TlGdS_2$ nie udało się zinterpretować w całym zakresie temperatury wyników otrzymanych dla tego związku.

Szerokość linii rezonansowej $TlGdSe_2$ maleje poniżej 15 K w sposób charakterystyczny dla niemetalicznych ferromagnetyków warstwowych (K_2CuF_4 , $CrBr_3$, $CdCr_2Se_4$). Z przebiegu $\Delta B(T)$ oszacowano temperaturę przemiany magnetycznej, a następnie obliczono wysokotemperaturową granicę szerokości linii EPR, stosując klasyczne podejście Van Vlecka uwzględniające wpływ oddziaływań wymiennych i dipolowych. Zastosowano tu dwa możliwe modele: (i) trójwymiarowy, z całką wymiany J_1 pomiędzy najbliższymi sąsiadami w warstwie jonów Gd^{3+} i całką J_2 pomiędzy sąsiadami w następnych najbliższych warstwach oraz (ii) przez analogię z izostrukturnymi związkami chromu – model, w którym obie całki wymiany opisują oddziaływania w płaszczyźnie najgęstszego upakowania jonów gadolinu, przy czym spiny tych jonów są modulowane helikoidalnie z okresem modulacji niewspółmierzonym z parametrami sieciowymi. Lepszą zgodność obliczonych wielkości otrzymano dla modelu drugiego. Nieznaczne polepszenie rezultatów obliczeń osiągnięto, uwzględniając (stwierdzoną rentgenograficznie) uprzywilejowaną orientację krystalitów w próbkach.

Summary

A large group of the ternary lanthanides and thallium dichalcogenides TlLnX_2 (Ln = lanthanide, X = S, Se, or Te) were investigated. Because of the high volatility of thallium chalcogenides (the compounds can decompose during a long heating above 670 K) the unique methods of synthesis were elaborated. TlCeSe_2 and TlCeTe_2 are tetragonal, whereas the compounds containing neodymium and the heavier lanthanides crystallize in the rhombohedral structure of the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type. Praseodymium compounds were not obtained as a pure phase – all experiments gave a mixture of rhombohedral and tetragonal phases.

The high field magnetization of the compounds (up to 14 T) was measured. From the magnetic induction dependence of magnetization the crystal field acting on the lanthanide ions were estimated. The gadolinium compounds TlGdS_2 and TlGdSe_2 were investigated by the EPR method.

The first coordination sphere of Ln^{3+} ions in $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type structure contains six chalcogenide ions X^{2-} . It was proved by X-ray analysis that they form an octahedron only slightly shrunk along the threefold axis. Thus, the octahedral crystal field model was assumed with the additional parameter B_2^0 containing the entire deformation. The parameters of crystal field were calculated from the magnetic field dependence of magnetization. Such a method is rarely used because high fields are hardly available and the calculations are much more laborious than e.g. magnetic susceptibility calculations. This requires a simultaneous diagonalization of the crystal field and magnetic field (Zeeman effect) interactions, whereas Van Vleck formula is usually sufficient for calculating the magnetic susceptibility.

The octahedral part of the Hamiltonian (described by the geometrical coefficients $A_n d_{\text{Ln-X}}^{n+1}$, where $n = 4$ or 6) changes rather little for sulfides, selenides and tellurides. On the other hand, the geometrical coefficients of the second order crystal field parameters decrease markedly on going from the light to heavy lanthanides, along with diminishing the deformation of LnX_6 polyhedra. This proves that the simple crystal field model, employed to interpret the magnetic properties of the rhombohedral TlLnX_2 compounds, explains satisfactorily the relationship of the crystallographic distortion and the deformation of the octahedral crystal field influencing the Ln^{3+} ions.

The magnetic susceptibility measurements did not reveal directly a magnetic order in TlLnX_2 compounds. According to de Gennes rule, the gadolinium compounds should have the highest ordering temperatures. In fact, the temperature dependences of reciprocal susceptibility of TlGdS_2 and TlGdSe_2 deviate from straight lines below 20 K. The $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure is a typical layer structure and a long-range magnetic order may not appear despite a relatively strong exchange interactions. On the other hand, these interactions strongly influence the EPR lineshape. The temperature dependence of the EPR linewidth was measured for TlGdS_2 and TlGdSe_2 , but the interpretation of the results for the sulfide failed because of irregularities in TlGdS_2 spectra.

The TlGdSe_2 resonance linewidth decreases below 15 K likewise in nonmetallic layer ferromagnets (K_2CuF_4 , CrBr_3 , CdCr_2Se_4). From the $\Delta B(T)$ dependence the temperature of magnetic ordering was estimated. Then the high-temperature limit of the EPR linewidth was calculated, using the classical Van Vleck method, taking into account magnetic exchange and dipole interactions. Two possible models were considered: (i) three-dimensional, with the exchange integral J_1 between the nearest neighbours in the Gd^{3+} layer and J_2 with the nearest neighbours in adjoint layers, and (ii) by analogy to the isostructural chromium compounds – the model of a helicoidal spins arrangement with the modulation period noncommensurate with the lattice constants. The second model gave the better agreement of the calculated and the experimental TlGdSe_2 linewidths. The results may be improved after taking into account the preferred orientation of the sample (confirmed by the X-ray measurements).

Literatura

- [1] *Nomenklatura chemii nieorganicznej. Zalecenia 1990.*, Stasicka Z. (red.), Wrocław 1998, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, s. 55.
- [2] LOMBARDI J.R., DAVIS B., *Periodic Properties of Force Constants of Small Transition-Metal and Lanthanide Clusters*, Chem. Rev. 102 (2002) 2431.
- [3] HERBST J.F., WILKINS J.W., *Calculation of 4f excitation energies in the metals and relevance to mixed valence systems*, Gschneidner K.A. Jr. and Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 10, Amsterdam 1979, Elsevier, s. 323.
- [4] JAYARAMAN A., *Valence Changes in Compounds*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 2, Amsterdam 1987, North-Holland, s. 575.
- [5] MOLANDER G.A., HARRIS CH.R., *Sequencing Reactions with Samarium(II) Iodide*, Chem. Rev. 99 (1996) 307.
- [6] KABRÉ S., JULIEN-POUZOL M., GUITTARD M., *Étude cristallographique des combinaisons ternaires formées par le thallium, les terres rares et le soufre, le sélénium ou le tellure, le long des binaires $Tl_2X-L_2X_3$* , Bull. Soc. Chim. France 9–10 (1974) 1881.
- [7] ELISEEV A.A., KUZMICHYEVA G.M., *Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 13, Amsterdam 1990, Elsevier, s. 191.
- [8] MITCHELL K., IBERS J.A., *Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides*, Chem. Rev. 102 (2002) 1929.
- [9] ENGELSMAN F.M.R., WIEGERS G.A., JELLINEK F., VAN LAAR B., *Crystal Structures and Magnetic Structures of Some Metal(I) Chromium(III) Sulfides and Selenides*, J. Solid State Chem. 6 (1973) 574.
- [10] ROSENBERG M., KNÜLLE A., SABROVSKY H., PLATTE CHR., *Magnetic properties and structure of some ternary chromium chalcogenides with thallium and silver*, J. Phys. Chem. Solids 43 (1982) 87.
- [11] MULAK J., GAJEK Z., *The Effective Crystal Field Potential*, Elsevier 2000, Amsterdam.
- [12] GÖRLER-WALRAND C., BINNEMANS K., *Rationalization of crystal-field parametrization*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23, Amsterdam 1996, Elsevier, s. 121.
- [13] GARCIA D., FAUCHER M., *Crystal field in non-metallic (rare earth) compounds*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 21, Amsterdam 1995, Elsevier, s. 263.
- [14] JUDD B.R., *Atomic theory and optical spectroscopy*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 11, Amsterdam 1988, Elsevier, s. 81.
- [15] FULDE P.: *Crystal Fields*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 2, Amsterdam 1979, North-Holland, s. 295.
- [16] HUTCHINGS M.T., *Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields*, Solid State Physics, F. Seitz, D. Turnbull (eds.), Vol. 16, Academic Press, New York, 1964, s. 227.

- [17] EBISU S., MORITA H., NAGATA S., *Influence of cubic crystal field on the magnetic susceptibility of defect-perovskite RTa_3O_9 ($R = \text{rare earth}$)*, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 45.
- [18] PALEWSKI T., SUSKI W., *Pnictides and Chalcogenides II (Lanthanide Monochalcogenides)*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, III/27b2: Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements, H.P.J. Wijn (ed.), Berlin 1998, Springer.
- [19] PALEWSKI T., SUSKI W., *Pnictides and Chalcogenides II (Binary Lanthanide Polypnictides and Polychalcogenides)*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, III/27b3: Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements, H.P.J. Wijn (ed.), Berlin 2000, Springer.
- [20] VOGT A., MATTENBERGER K., *Magnetic measurements on rare earth and actinide monopycnitides and monochalcogenides*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L., Lander G.H., Choppin G.R. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 17, Amsterdam 1993, Elsevier, s. 301.
- [21] AMINOV L.K., MALKIN B.Z., TEPOV M.A., *Magnetic properties of nonmetallic lanthanide compounds*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 22, Amsterdam 1996, Elsevier, s. 295.
- [22] WELLS A.F., *Strukturalna chemia nieorganiczna*, Warszawa 1993, PWN, tenki – s. 511, siarczki – s. 683.
- [23] RUSTAMOV P.G., ALIEV O.M., KURBANOV T.KH., *Troinye khalkogenidy redkozemelnykh elementov*, Baku 1981, Elm.
- [24] EISENMANN B., SCHÄFER H., *Sulfides, Selenides, Tellurides*, Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, III/14b: Structure Data of Elements and Intermetallic Phases, K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (eds.), Berlin 1986, Springer.
- [25] HULLIGER F., *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, F. Lévy (ed.), Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Dordrecht 1976, D. Reidel Publ. Company.
- [26] OTHANI T., HONJO H., WADA H., *Synthesis, order-disorder transition and magnetic properties of $LiLnS_2$, $LiLnSe_2$, $NaLnS_2$ and $NaLnSe_2$ ($Ln = \text{lanthanides}$)*, Mat. Res. Bull. 22 (1987) 829.
- [27] BALLESTRACCI R., BERTAUT E.F., *Étude cristallographique de sulfures de terres rares et de sodium*, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 87 (1964) 512.
- [28] SCHLEID T., LISSNER F., *Single crystals of $NaMS_2$ ($M = Ho-Lu$) from reactions of the lanthanides with sulfur in the presence of $NaCl$* , Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 30 (1993) 829.
- [29] MASUDA H., FUJINO T., SATO N., YAMADA K., WAKESHIMA M., *Synthesis and crystal structure of alkali metal uranium sulfides, Li_2US_3 and Na_2US_3* , J. Alloys Comp. 284 (1999) 117.
- [30] BONGERS P.F., VAN BRUGGEN C.F., KOOPSTRA J., OMLoo W.P.F.A.M., WIEGERS G.A., JELLINEK F., *Structures and magnetic properties of some metal(I) chromium(III) sulfides and selenides*, J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 977.
- [31] VAN LAAR B., ENGELSMAN F.M.R., *The Magnetic Structure of $KCrS_2$* , J. Solid State Chem. 6 (1973) 384.
- [32] GODZHAEV E.M., MAMEDOV W.A., ORUDZHEV K.D., ADILOV A.A., GUSEINOV G.D., MAMEDOV Z.F., *Sistema $TlInSe_2-TlCeS_2$* , Zh. Neorg. Khim. 23 (1978) 160.
- [33] GUSEINOV G.D., MOOSER E., KERIMOVA E.M., GAMIDOV R.S., ALEKSEEV I.V., ISMAILOV M.Z., *On Some Properties of $TlInS_2$ (Se_2, Te_2) Single Crystals*, Phys. Stat. Sol. 34 (1969) 33.
- [34] KETELAAR J.A.A., T'HART W.H., MOEREL M., POLDER D., *The Crystal Structure of $TlSe$, Thallous Thallic or Thallosic Selenide*, Z. Krist. 101 (1939) 396.
- [35] DUCZMAL M., PAWLAK L., *The crystal field influence on magnetic susceptibilities of $TlCeSe_2$ and $TlCeTe_2$* , J. Magn. Magn. Mat. 76-77 (1988)195.
- [36] GODZHAEV E.M., RUSTAMOV P.G., MAMEDOV V.A., NAGEV A.B., *Rentgenograficeskoie issledovanie i elektricheskie svoystva tviordykh rastvorov sistem $TlInTe_2-TlLnTe_2$ ($Ln-La, Ce, Pr$)*, Neorg. Mater. 22 (1986) 934.

- [37] GODZHAEV E.M., NAZAROV A.M., *Svoistva splavov sistem TlInX₂-TlPrX₂ (X-S, Se, Te)*, Neorg. Mater. 28 (1992) 1844.
- [38] GODZHAEV E.M., NAZAROV A.M., MAMEDOVA S.I., DZHANGIROV A.IU., *Tverdye rastvory v sisteme TlInS₂-TlCeS₂*, Neorg. Mater. 37 (2001) 653.
- [39] GODZHAEV E.M., ALLAKHAROV E.A., *O nekotorykh osobennostiakh elektrofizicheskikh svoistv soedinenii TlLnX₂ i Tl₂InLnX₄, gde Ln-La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; X-S, Se, Te*, Neorg. Mater. 32 (1996) 1338.
- [40] ZEINALOV G.I., ZARBALIEV M.M., SARDAROVA N.S., *Elektrofizicheskie svoistva splavov sistemy TlInS₂-TlDyS₂*, Neorg. Mater. 35 (1999) 913.
- [41] GODZHAEV E.M., ALIEV F.G., ZEIMANOV G.I., LIALIAKIN S.W., *Elektrofizicheskie svoistva splavov sistemy TlInS₂-TlEuS₂*, Neorg. Mater. 26 (1990) 40.
- [42] GODZHAYEV E.M., GULIEV L.A., SULEIMANOV A.M., *Elektrofizicheskie svoistva soedineniya TlSmS₂*, Neorg. Mater. 26 (1990) 2655.
- [43] BRONGER W., ELTER R., MAUS E., SCHMITT T., *Ueber ternäre Sulfide mit Lanthanoiden und den Alkalimetallen Rubidium oder Cäsium*, Rev. Chim. Minér. 10 (1973) 147.
- [44] BRONGER W., BRÜGGEMANN W., VON DER AHE M., SCHMITZ D., *Zur Synthese und Struktur ternärer Chalcogenide der Saltenen Erden ALnX₂ mit A = Alkalimetall und X = Schwefel, Selen oder Tellur*, J. Alloys Comp. 200 (1993) 205.
- [45] PROKOFIEV A.V., SHELYKH A.I., MELEKH B.T., *Periodicity in the band gap variation of Ln₂X₃ (X = O, S, Se) in the lanthanide series*, J. Alloys Comp. 242 (1996) 41.
- [46] LUEKEN H., BRÜGGEMANN W., BRONGER W., FLEISCHHAUER J., *Magnetic properties of NaCeS₂ between 3.7 and 297 K*, J. Less-Common Met. 65 (1979) 79.
- [47] MASUDA H., FUJINO T., SATO N., YAMADA K., *Electrical properties of Na₂US₃, NaGdS₂ and NaLaS₂*, Mat. Res. Bull. 34 (1999) 1291.
- [48] ELLISTON P.R., *Electron paramagnetic resonance in NaCrS₂*, J. Phys. C7 (1974) 425.
- [49] RICHARDS P.M., MÜLLER K.A., BOESCH H.R., WALDNER F., *Electron spin resonance in a two-dimensional compound with appreciable interplane coupling: NaCrS₂*, Phys. Rev. B10 (1974) 4531.
- [50] RICHARDS P.M., SALAMON M.B., *Exchange narrowing of electron spin resonance in a two-dimensional system*, Phys. Rev. B9 (1974) 32.
- [51] VAN LAAR B., IJDO D.J.W., *Preparation, crystal structure, and magnetic structure of LiCrS₂ and LiVS₂*, J. Solid State Chem. 3 (1971) 590.
- [52] GAUTAM U.K., SESHADRI R., VASUDEVAN S., MAIGNAN A., *Magnetic and transport properties, and electronic structure of the layered chalcogenide AgCrSe₂*, Solid State Commun. 122 (2002) 607.
- [53] RUSHBROOKE G.S., WOOD P.J., *On the Curie points and high temperature susceptibilities of Heisenberg model ferromagnetics*, Mol. Phys. 1 (1958) 257.
- [54] WELZ D., NISHI M., *Spin, exchange, and anisotropy in the covalent-chain antiferromagnet TlFeS₂*, Phys. Rev. B45 (1992) 9806.
- [55] SEIDOV Z., KRUG VON NIDDA H.-A., HEMBERGER J., LOIDL A., SULTANOV G., KERIMOVA E., PANFILOV A., *Magnetic susceptibility and ESR study of the covalent-chain antiferromagnets TlFeS₂ and TlFeSe₂*, Phys. Rev. B65 (2001) 14433.
- [56] GONDRAND M., BRUNEL M., DE BERGEVIN F., *Mise en Évidence d'un Nouveau Type de Surstructure NaCl; Structure des Composés TNaO₂ (T = Dy, Ho, Y, Er)*, Acta Cryst. B28 (1972) 722.
- [57] ALDZANOV M.A., NADZAFZADE M.D., *Magnitnyj fazovyi perekhod w TlFeTe₂*, Fiz. Tv. Tela 32 (1990) 2494.
- [58] KERIMOVA E.M., SADYKHOV R.Z., VELIEV R.K., *Phase Relations in the TlSe-CoSe System and Magnetic Properties of TlCoSe₂*, Neorg. Mater. 37 (2001) 180.

- [59] GUSEINOV G.D., KERIMOVA E.M., AGAMALIEV D.G., NADZHAFOV A.I., *Diagramma sostojanija sistemy TlSe–TbSe*, Neorg. Mater. 23 (1987) 1632.
- [60] ABDULLAYEVA S.G., ALIEV V.A., *Structural diagram of the TlSe–DySe system*, Mat. Res. Bull. 16 (1981) 1219.
- [61] POLTMANN F.E., HAHN H., *Zu den Systemen Thallium–Lanthan–Chalkogen*, Naturwiss. 58 (1971) 54.
- [62] HUANG, F.Q., MITCHELL, K., IBERS, J.A., *Properties of CsGdZnSe₃, CsZrCuSe₃, CsUCuSe₃, and BaGdCuSe₃*, Inorg. Chem. 40 (2001) 5123.
- [63] STÖWE K., *Die Kristallstrukturen von ErSeI und NaErSe₂*, Z. anorg. allg. Chem. 623 (1997) 1639.
- [64] DUCZMAL M., PAWLAK L., *Magnetic properties of TlLnS₂ compounds (Ln = Nd, Gd, Dy, Er and Yb)*, J. Alloys Comp. 209 (1994) 271.
- [65] DUCZMAL M., PAWLAK L., *Magnetic properties of TlLnS₂ compounds (Ln = Tb, Ho and Tm)*, J. Alloys Comp. 219 (1995) 189.
- [66] DUCZMAL M., PAWLAK L., *Magnetic and structural characterization of TlLnSe₂ compounds (Ln = Nd to Yb)*, J. Alloys Comp. 225 (1995) 181.
- [67] DUCZMAL M., PAWLAK L., *Magnetic properties and crystal field effects in TlLnX₂ compounds (X = S, Se, Te)*, J. Alloys Comp. 262–263 (1997) 316.
- [68] SATO M., ADACHI G., SHIOKAWA J., *Preparation and structure of sodium rare-earth sulfides, NaLnS₂ (Ln: rare earth elements)*, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1215.
- [69] PIECHARSKII V.K., AKSELRUD L.G., ZAVALII P.YU., *O metode učeta vlijanija preimuščestvennoj orientacii (tekstury) v poroškovom obrazce pri issledovanii atomnoj struktury vieščestva*, Kristallografia 32 (1987) 874.
- [70] VOGT O., *Preparation and crystal growth of rare earth and actinide intermetallics*, Physica B 130 (1985) 491.
- [71] MORRISON C.A., LEAVITT R.P., *Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 5, Amsterdam 1982, North-Holland, s. 461.
- [72] JØRGENSEN C.K., *Influence of rare earths on chemical understanding and classification*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 11, Amsterdam 1988, Elsevier, s. 197.
- [73] HENRY W.E., *Some Magnetization Studies of Cr⁺⁺⁺, Gd⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, and Cu⁺⁺ in Low Temperatures and in Strong Magnetic Fields*, Phys. Rev. 25 (1953) 163.
- [74] COOPER B.R., *Magnetic Properties of Compounds with Singlet Ground State: Exchange Correlation Effects*, Phys. Rev. 163 (1967) 444.
- [75] KIRCHMAYR H.R., POLDY C.A., *Magnetic properties of intermetallic compounds of rare earth metals*, Gschneidner K.A. Jr., Eyring L. (eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 2, Amsterdam 1979, North-Holland, s. 69.
- [76] ANDRÉ G., BOURÉE F., KOLENDA M., LEŚNIEWSKA B., OLEŚ A., SZYTUŁA A., *Magnetic structures of RAgSb₂ compounds*, Physica B 292 (2000) 176.
- [77] METHFESSEL S., MATTIS D.C., *Magnetic Semiconductors*, Wijn H.P.J. (ed.), Handbuch der Physik, Vol. XVIII/1, Berlin 1968, Springer, s. 526.
- [78] LEA K.R., LEASK M.J.M., WOLF W.P., *The Raising of Angular Momentum Degeneracy of f-electron Terms by Cubic Crystal Fields*, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1381.
- [79] AMORETTI G., BLAISE A., BOGÉ M., BONNISSEAU D., BURLET P., COLLARD J.M., FOURNIER J.M., QUÉZEL S., ROSSAT-MIGNOD J., LARROQUE L., *Magnetic properties of the neptunium oxychalcogenides NpOZ (Z = S, Se)*, J. Magn. Magn. Mat. 79 (1989) 207.
- [80] GAJEK Z., *First-principles estimation of electronic structure of uranium oxychalcogenides UOY, Y = S, Se, Te. Application to the INS spectra of UOS*, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 415.

- [81] GINGRAS M.J.P., DEN HERTOGE B.C., FAUCHER M., GARDNER J.S., DUNSIGER S.R., CHANG L.J., GAULIN B.D., RAJU N.P., GREEDAN J.E., *Thermodynamic and single-ion properties of Tb^{3+} within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$* , Phys. Rev. B62 (2000) 6496.
- [82] AYANT Y., BELORIZKY E., GUILLOT M., ROSSET J., *Interprétation de l'aimantation du gallate d'erbium en champ fort et a basse température*, J. Physique 26 (1965) 385.
- [83] CLAD R., BOUTON J.M., *Magnetic properties of $TbBe_{13}$* , J. Phys. F11 (1981) 207.
- [84] GERLOCH M., *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge 1983, Cambridge University Press, s. 321.
- [85] RUDOWICZ CZ., *Transformation relations for the conventional O_k^q and normalised $O'_k{}^q$ Stevens operator equivalents with $k = 1$ to 6 and $-k \leq q \leq k$* , J. Phys. C18 (1985) 1415.
- [86] GERLOCH M., *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge 1983, Cambridge University Press, s. 577.
- [87] DEROUET J., BEAURY L., PORCHER P., *Simulation of optical and magnetic properties of neodymium ($4f^3$) in the solid state: extreme sensitivity to the wave vector's composition*, J. Alloys Comp. 323–324 (2001) 460.
- [88] BUCKMASTER H.A., SHING Y.H., *A Survey of the EPR Spectra of Gd^{3+} in Single Crystals*, Phys. Stat. Sol. A12 (1972) 325.
- [89] DUCZMAL M., PAWLAK L., POKRZYWNICKI S., *Magnetic properties of layer-type compounds $TlGdS_2$ and $TlGdSe_2$* , Acta Phys. Polon. 97 (2000) 839.
- [90] SUGAWARA K., HUANG C.Y., COOPER B.R., *Paramagnetic resonance as a probe of exchange and crystal-field effects in singlet-ground-state systems*, Phys. Rev. B11 (1975) 4455.
- [91] BARAN M., NOVOTORTSEV V.M., SZYMCZAK H., *The magnetic resonance in yttrium and gadolinium orthochromites near the phase transitions and up to 700 K*, Acta Phys. Polon. A57 (1980) 43.
- [92] SUGAWARA K., HUANG C.Y., COOPER B.R., *Paramagnetic resonance of Gd^{3+} as a probe of exchange and crystal-field effects in rare-earth-metal pnictides: Antiferromagnetic and diluted materials*, Phys. Rev. B28 (1983) 4955.
- [93] POKRZYWNICKI S., SOLIK E., *The Magnetic Resonance of Gd^{3+} in Gd_2Se_3 Near the Phase Transition and up to 300 K*, Phys. Stat. Sol. A88 (1985) 619.
- [94] POKRZYWNICKI S., MACHOWSKA E., DUCZMAL M., *Gd^{3+} EPR study of the magnetic system $Gd_2Se_3 + xGdSe$* , Mat. Sc. Forum 182–184 (1995) 747.
- [95] MACHOWSKA E., POKRZYWNICKI S., DUCZMAL M., *Magnetic properties and electron paramagnetic resonance spectra of $CdGd_2Se_4$* , J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 5339.
- [96] DUCZMAL M., MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA E., POKRZYWNICKI S., *Electron Paramagnetic Resonance of Gd^{3+} in $TlGdSe_2$* , przyjęte do druku w Phys. Stat. Sol. (2003).
- [97] KIRSTE B., *Least-Squares fitting of EPR Spectra by Monte Carlo Methods*, J. Magn. Reson. 73 (1987) 213.
- [98] WELLS A.F., *Strukturalna chemia nieorganiczna*, Warszawa 1993, PWN, s. 683.
- [99] VAN VLECK J.H., *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*, Phys. Rev. 74 (1948) 1168.
- [100] VAN VLECK J.H., *Line-Breadths and the Theory of Magnetism*, Suppl. Nuovo Cimento 6 (1957) 993.
- [101] YAMADA I., IKEBE M., *Temperature and Frequency Dependence of the ESR Line Width in Two-Dimensional Ferromagnet K_2CuF_4* , J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 1334.
- [102] STANKOWSKI J., GRAJA A., *Wstęp do elektroniki kwantowej*, Warszawa 1972, Wyd. Komunikacji i Łączności, s. 221.
- [103] ANDERSON P.W., WEISS P.R., *Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance*, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 269.

- [104] KUBO R., TOMITA K., *General theory of magnetic resonance absorption*, J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888.
- [105] COLLINS M.F., MARSHALL W., *Neutron scattering from paramagnets*, Proc. Phys. Soc. 92 (1967) 390.
- [106] BRUNEL M., DE BERGEVIN F., GONDRAND M., *Determination theorique et domaines d'existence des differentes surstructures dans les composés $A^{3+}B^{1+}X_2^{2-}$ de type NaCl*, J. Phys. Chem. Solids 33 (1972) 1927.
- [107] PLUG C.M., VERSCHOOR, *The Crystal Structure of $KCeS_2$* , Acta Cryst. B32 (1976) 1856.
- [108] GERLOCH M., MACKAY D.J., *Single-crystal Magnetic Properties of Lanthanide Complexes. Part I. Tri-iodohexakis(antipyrine)ytterbium*, J. Chem. Soc. (A) (1970) 3030.
- [109] SHANNON R.D., *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [110] DISMUKES J.P., WHITE J.G., *Rare Earth Sesquiselenides and Sesquitellurides with the Sc_2S_3 Structure*, Inorg. Chem. 4 (1965) 970.
- [111] STÖWE K., *Kristallstruktur, Leitfähigkeit und magnetische Suszeptibilität von Er_2Te_3* , Z. anorg. allg. Chem. 624 (1998) 872.
- [112] DUCZMAL M., POKRZYWNICKI S., *Magnetic properties of $AgLnSe_2$ compounds ($Ln = Ho, Er, Tm$ and Yb)*, J. Alloys Comp. 323-324 (2001) 513.
- [113] JULIEN-POUZOL M., LARUELLE P., *Structure Cristalline de $ErAgSe_2$* , Acta Cryst. B33 (1977) 1510.
- [114] BENNER H., BOUCHER J.P., *Spin Dynamics in the Paramagnetic Regime: NMR and EPR in Two-Dimensional Magnets*, de Jongh L.J. (ed.), Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds, Dordrecht 1990, Kluwer, s. 323.
- [115] DE JONGH L.J., *Introduction to Low-Dimensional Magnetic Systems*, de Jongh L.J. (ed.), Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds, Dordrecht 1990, Kluwer, s. 1.
- [116] BLAZEY K.W., ROHRER H., *Antiferromagnetic Phase Diagram and Magnetic Band Gap Shift of $NaCrS_2$* , Phys. Rev. 185 (1969) 712.
- [117] HUBER D.L., *Critical-Point Anomalies in the Electron-Paramagnetic-Resonance Linewidth and in the Zero-Field Relaxation Time of Antiferromagnets*, Phys. Rev. B6 (1972) 3180.
- [118] HUBER D.L., *Spin-spin relaxation near the Curie point*, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 2145.
- [119] KÖTZLER J., SCHEITHE W., *Field and temperature dependence of critical magnetic relaxation in the anisotropic ferromagnet $CrBr_3$* , Phys. Rev. B18 (1978) 1306.
- [120] KÖTZLER J., *Universality of the dipolar dynamic crossover of cubic ferromagnets above T_C* , Phys. Rev. B38 (1988) 12027.
- [121] YAMADA I., MORISHITA I., TOKUYAMA T., *EPR experiments on the two-dimensional Heisenberg ferromagnet K_2CuF_4* , Physica B115 (1983) 179.
- [122] KÖTZLER J., VON PHILIPSBORN H., *Critical Speeding-Up of Spin-Relaxation in $CdCr_2Se_4$* , Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 790.
- [123] SEEHRA M.S., GUPTA R.P., *Temperature dependence of the EPR linewidth of $CrBr_3$ near T_C* , Phys. Rev. B9 (1974) 197.
- [124] FLAX L., *Thermodynamics of the Heisenberg Ferromagnet in an Applied Magnetic Field*, Phys. Rev. B5 (1972) 977.