

**МАГНЕТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОГЕННЫХ ФАЗ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ
(TlInS₂)_x(TlMnS₂)_{1-x} И (TlGaSe₂)_x(TlMnSe₂)_{1-x}**

**Р.Г. ВЕЛИЕВ, Г.Ю. СЕИДОВ, Р.З. САДЫХОВ,
Ф.М. СЕИДОВ, Э.М. КЕРИМОВА, А.И. ДЖАББАРОВ**

Институт Физики

Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

В интервале температур 80÷300К исследованы диэлектрические свойства TlInS₂, TlGaSe₂, а также магнитные и электрические свойства TlMnS₂, TlMnSe₂. Экспериментальные результаты показали, что TlInS₂, TlGaSe₂ являются сегнетоэлектриками, а TlMnS₂, TlMnSe₂ антиферромагнетиками-полупроводниками. Изучено взаимодействие в квазибинарных системах TlInS₂-TlMnS₂ и TlGaSe₂-TlMnSe₂. Предположено сосуществование магнитного и полярного упорядочений в кристаллах (TlInS₂)_x(TlMnS₂)_{1-x} и (TlGaSe₂)_x(TlMnSe₂)_{1-x}.

In the temperature range 80÷300K the dielectric properties of TlInS₂, TlGaSe₂ and magnetic and electric properties TlMnS₂, TlMnSe₂ have been investigated. The experimental results showed, that TlInS₂, TlGaSe₂ are ferroelectrics, TlMnS₂, TlMnSe₂ are antiferromagnetic – semiconductors. The interaction in the quasi-binary systems TlInS₂-TlMnS₂ and TlGaSe₂-TlMnSe₂ has been studied. The co-existence of polar and magnetic orderings in the crystals of (TlInS₂)_x(TlMnS₂)_{1-x} and (TlGaSe₂)_x(TlMnSe₂)_{1-x} is proposed.

ВВЕДЕНИЕ

Тройные дисульфиды Tl(In,Cr,Mn, Fe, Co)S₂ и диселениды Tl(Ga,Cr,Mn,Fe,Co)Se₂ представляют собой обширный класс сильноанизотропных (слоистых, цепочечных) соединений с физическими свойствами, охватывающими весьма, широкий диапазон исследований в современной физике твердого тела. В частности, среди них имеются сегнетоэлектрики-полупроводники (TlInS₂, TlGaSe₂) [1-4], ферромагнетики [5-7], ферримагнетики [8], антиферромагнетики-полупроводники (TlFeS₂, TlFeSe₂, TlMnS₂, TlMnSe₂) [9-12], разупорядоченные структуры (несоизмеримость в TlInS₂, TlGaSe₂) [1-4,13], низкоразмерные магнитные структуры (TlCrS₂, TlCrSe₂, TlFeS₂, TlFeSe₂) [6,7,9] и т.д.

В зависимости от температуры, магнитного и электрического полей, гидростатического давления или степени дефектности, каждое из отмеченных соединений может находиться в различных фазовых состояниях и переходить из одного фазового состояния в другое [6,7,9,14-17], так как их структурные особенности, прежде всего низкосимметричность кристаллической решетки, предполагают такие превращения.

Однако, наиболее интересным и важным с научной точки зрения является возможность целенаправленного варьирования фактического химического состава вышеуказанных соединений с целью получения в одном кристалле состояния сосуществования магнитного и полярного (дипольного) упорядочений (магнетоэлектрики), ибо еще исторически сложилось так, что вся существующая на сегодняшний день, совокупность механизмов полярного (дипольного) упорядочения (например: сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики, несобственные сегнетоэлектрики, собственные и несобственные сегнетоэлектрики с промежуточной несоизмеримой фазой, сегнетоэлектрики) была спрогнозирована, а затем нашла свое воплощение в конкретных кристаллах, на основе аналогии явления с механизмами магнитного (спинового) упорядочения в магнетиках.

СИНТЕЗ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Для исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости – $\epsilon(T)$ слоистых кристаллов TlInS₂, TlGaSe₂ были использованы образцы в форме пластин полярного среза, вырезанные из монокристаллических слитков обоих соединений. Монокристаллические слитки TlInS₂, TlGaSe₂ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера, при этом скорость передвижения фронта кристаллизации составляла 2 мм в час. $\epsilon(T)$ TlInS₂ и TlGaSe₂ измерялась с помощью моста переменного тока на частоте 1 кГц. В качестве электродов применялась серебряная паста.

Кристаллы TlMnS₂, TlMnSe₂ были синтезированы твердофазным методом, в эвакуированных до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па в кварцевых ампулах, при температуре ~ 1100 К из химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении. Для предотвращения взрыва ампул температура электропечи повышалась до температуры плавления серы (391К), селена (493К) и поддерживалась в течение трех часов. После этого температура печи повышалась со скоростью 100К/час до температуры ~ 1100 К, при которой ампулы выдерживались в течение 120 часов. Затем продукт реакции измельчался и синтез повторялся. После чего TlMnS₂, TlMnSe₂ приводились в порошкообразное состояние, спрессовывались и, в эвакуированных кварцевых ампулах, подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре ~ 600 К, в течение 480 часов.

Рентгенографический анализ образцов TlMnS₂ и TlMnSe₂, специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре (~ 300 К) на дифрактометре ДРОН -3М (CuK α - излучение; $\lambda=1,5418$ Å; Ni-фильтр; режим-35кВ, 10 мА). Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0,1^\circ$. Использовался режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определены методом измерений по максимуму интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала $\Delta\theta=\pm 0,2^\circ$.

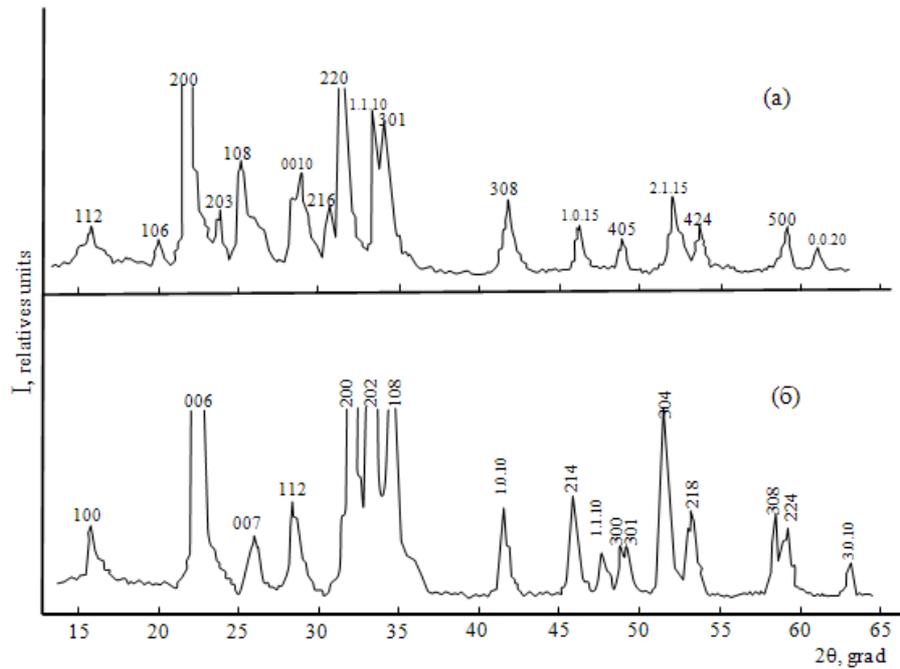


Рис.1. Дифрактограммы кристаллов TiMnS₂(a), TiMnSe₂(b).

На рис.1 представлены дифрактограммы кристаллов TiMnS₂ (a) и TiMnSe₂ (b).

В интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ были зафиксированы дифракционные отражения от образцов TiMnS₂ и TiMnSe₂, которые индексируются на основе тетрагональной (TiMnS₂) и гексагональной (TiMnSe₂) сингоний, с параметрами кристаллической решетки: $a=7,74 \text{ \AA}$; $c=30,60 \text{ \AA}$, $z=20$; $\rho_x=6,40 \text{ г/см}^3$ и $a=6,53 \text{ \AA}$; $c=23,96 \text{ \AA}$; $z=8$; $\rho_x=6,71 \text{ г/см}^3$, соответственно.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости - $\chi^{-1}(T)$ соединений TiMnS₂, TiMnSe₂ исследовалась методом Фарадея на магнито-электрических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами: $h \approx 3 \text{ мм}$; $d \approx 2,5 \text{ мм}$.

Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ TiMnS₂, TiMnSe₂ исследовалась компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами $4,20 \text{ мм} \times 5,84 \text{ мм} \times 1,37 \text{ мм}$ (TiMnS₂) и $12,47 \text{ мм} \times 5,65 \text{ мм} \times 2,87 \text{ мм}$ (TiMnSe₂). Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцах образцов.

Исследования проводились в температурном интервале $80 \div 300 \text{ К}$ в квазистатическом режиме, при этом скорость изменения температуры составляла $0,2 \text{ К/мин}$. Во время измерений образцы находились внутри азотного криостата и в качестве датчика температуры применялась дифференциальная медь-константановая термопара, спай которой стационарно закреплялся на кристаллодержателе вблизи образца. Опорный спай термопары стабилизировался при температуре тающего льда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2. приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости TiInS₂, измеренная при атмосферном давлении. Как видно из рисунка, кривая $\epsilon(T)$ характеризуется рядом аномалий в виде максимум-

мов при $\sim 206,3 \text{ К}$ и $\sim 202,4 \text{ К}$, а также наличием небольшого “перегиба” в окрестности 201 К . Как известно, слоистый кристалл TiInS₂ с понижением температуры при атмосферном давлении испытывает сложную последовательность структурных фазовых переходов (ФП), включая ФП в несоизмеримую (НС) и соизмеримую (С) сегнетоэлектрическую фазы [1-4]. Исходная параэлектрическая фаза TiInS₂ характеризуется пространственной группой симметрии (ПГС) C_{2h}^6 . ФП в НС-фазу связан с конденсацией (при $T_i \approx 216 \text{ К}$) мягкой моды в точке бриллюэновской зоны с волновым вектором $\vec{K}_i = (\delta; \delta; 0,25)$, где δ -параметр несоизмеримости [13]. При $T_c \approx 201 \text{ К}$ величина δ скачком обращается в нуль и кристалл TiInS₂ переходит в несобственную сегнетоэлектрическую (вектор спонтанной поляризации расположен в плоскости слоя) С-фазу с волновым вектором $\vec{K}_c = (0; 0; 0,25)$ [13-17].

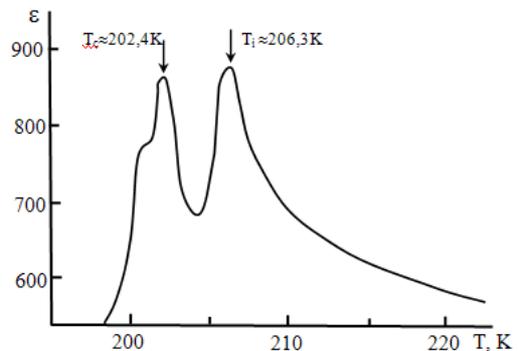


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости TiInS₂.

Сопоставляя наши результаты с данными, представленными в [1-4,17] можно заключить, что кривая $\epsilon(T)$ исследуемого кристалла резко отличается от аналогич-

ных кривых, представленных в литературе, как числом аномалий, так и их температурным положением. Отметим также, что цвет исследуемого образца $TlInS_2$, отличался оранжевым оттенком, тогда как кристаллы $TlInS_2$, выбранные из разных партий и исследуемые в [1-4] по цветовой гамме обладали различными оттенками желтого цвета. Опираясь на данные [15-16], в которых установлена сильная чувствительность физических свойств (в том числе и температур ФП) слоистого кристалла $TlInS_2$ к количеству примесей в образце и к степени дефектности его кристаллической структуры, можно предположить, что наблюдаемая нами на кривой $\varepsilon(T)$ аномалия при $\sim 206,3K$ связана с ФП в НС-фазу, а при $\sim 202,4$ – с ФП в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу. При этом “перегиб” в окрестности $201K$ представляет собой температурный интервал сосуществования остатков не распавшихся солитонов НС-фазы и доменов низкотемпературной С-фазы [1].

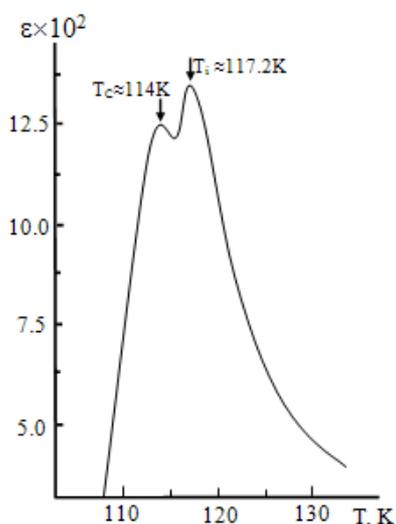


Рис.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $TlGaSe_2$.

На рис.3 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ $TlGaSe_2$, измеренная при атмосферном давлении. Как видно из рисунка, ход зависимости $\varepsilon(T)$ $TlGaSe_2$ характеризуется аномалиями в виде максимумов, связанных с точками фазового перехода в несоизмерную фазу при $T_i \approx 117,2K$ и соразмерную сегнетоэлектрическую фазу при $T_c \approx 114K$. В обоих кристаллах температурный ход ε в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах хорошо аппроксимируется законом Кюри-Вейса с величиной константы Кюри $\sim 10^3 K$. Отметим, что температурное положение аномалий на кривой $\varepsilon(T)$, а также величина константы Кюри $TlGaSe_2$ удовлетворительно согласуется с [3,18-20].

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ соединений $TlMnS_2$ и $TlMnSe_2$ представлена на рис.4. Как видно из рисунка, зависимость $\chi^{-1}(T)$ для обоих соединений имеет вид характерный для антиферромагнитного упорядочения спиновой системы.

На рис.5,6 приведена температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ антиферромагнетиков

$TlMnS_2$ и $TlMnSe_2$. Как видно из рисунков кривая зависимости $\sigma(T)$ для обоих соединений имеет полупроводниковый характер.

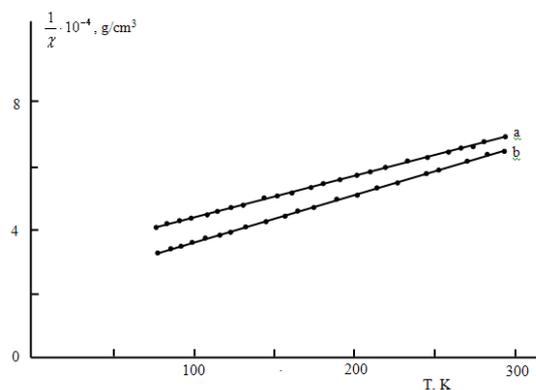


Рис.4. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $TlMnS_2$ (a), $TlMnSe_2$ (b).

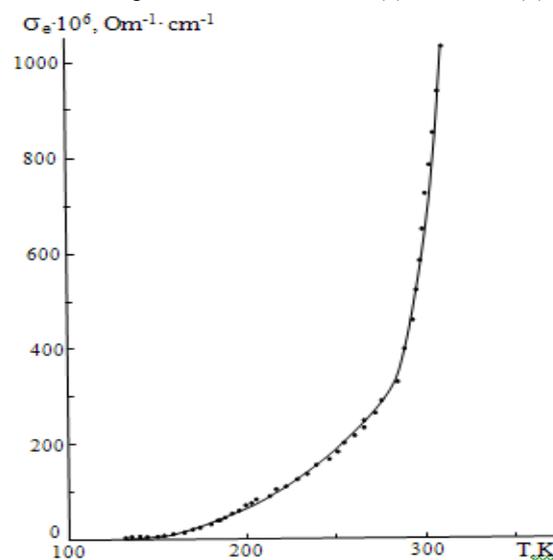


Рис.5. Температурная зависимость электропроводности $TlMnS_2$.

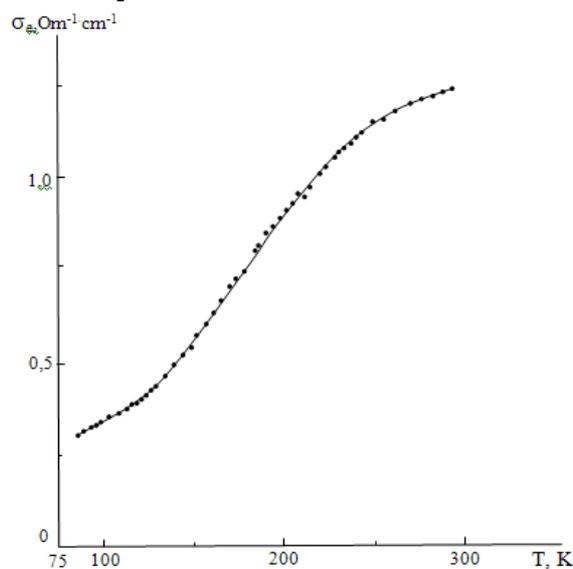


Рис.6. Температурная зависимость электропроводности $TlMnSe_2$.

Для решения поставленной в начале статьи физической задачи необходимо определить интервалы растворимости в сегнетоэлектриках $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ вышеперечисленных во введении магнетиков. Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) были исследованы, прежде всего, политермические сечения $TlInS_2$ - $TlMnS_2$ и $TlGaSe_2$ - $TlMnSe_2$. Исходные гомогенные фазы $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ и $TlMnS_2$, $TlMnSe_2$ были синтезированы ранее для исследования соответственно их диэлектрических и магнитных свойств.

С целью построения диаграммы состояния системы $TlInS_2$ - $TlMnS_2$ было приготовлено 14 составов. Режим синтеза составов, взвешенных в эквимолекулярном соотношении на основе исходных тройных соединений, предварительно приведенных в мелкодисперсное состояние, выбирали, ориентируясь на температуры плавления $TlInS_2$ (1050K) и $TlMnS_2$ (1280K). Каждый состав помещался в кварцевую ампулу, которая эвакуировалась до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па. После чего ампулу с составом нагревали в электропечи выше температуры плавления исходных соединений и выдерживали при этой температуре в течение 9-11 часов, затем температуру печи понижали со скоростью ~ 100 K/час до комнатной температуры (~ 300 K). Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течении 24 суток при ~ 700 K в случае сплавов богатых $TlInS_2$, и в течении 27 суток при ~ 850 K в случае сплавов богатых $TlMnS_2$. После отжига сплавы исследовали методом ДТА на установке НТР-64, позволяющей фиксировать температуру фазовых превращений с точностью ± 10 K. Скорость нагревания составляла 2-4 K/мин. Температуру контролировали Pt-Pt/Rh термопарой, проградуированной по реперным веществам в интервале 430-1560 K.

Построенная по результатам дифференциально-термического анализа диаграмма состояния системы $TlInS_2$ - $TlMnS_2$ представлена на рис.7. Эта система является квазибинарной эвтектического типа с ограниченной областью твердого раствора на основе $TlMnS_2$, достигающим до 8 мол.% $TlInS_2$ при комнатной температуре.

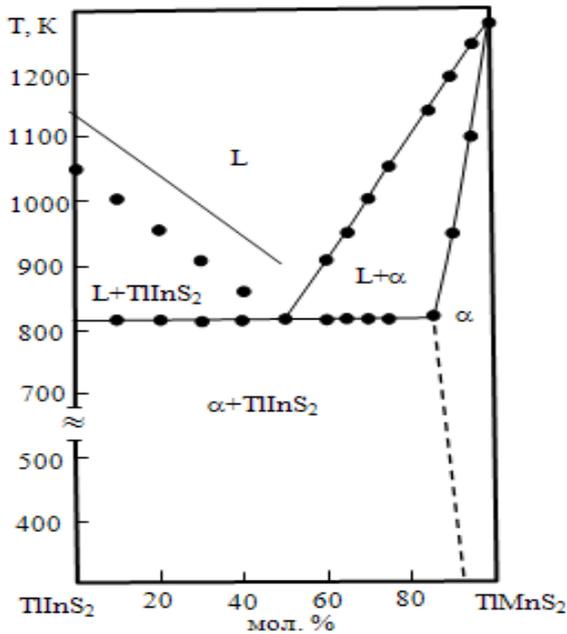


Рис.7. Диаграмма состояния системы $TlInS_2$ - $TlMnS_2$.

С целью построения диаграммы состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlMnSe_2$ было приготовлено 15 составов. Режим синтеза составов, взвешенных в эквимолекулярном соотношении на основе исходных тройных соединений, предварительно приведенных в мелкодисперсное состояние, выбирали, ориентируясь на температуры плавления $TlGaSe_2$ (1080K) и $TlMnSe_2$ (1110K). Кварцевые ампулы с составами эвакуировались до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па и поочередно помещались в электропечь, после чего каждый состав нагревали выше температуры плавления исходных соединений и выдерживали при этой температуре в течение 6-8 часов. Затем температуру в печи понижали со скоростью ~ 100 K/час до комнатной температуры (~ 300 K). Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течении 19 суток при ~ 720 K в случае сплавов, богатых $TlGaSe_2$ и в течении 17 суток при 740K в случае сплавов, богатых $TlMnSe_2$.

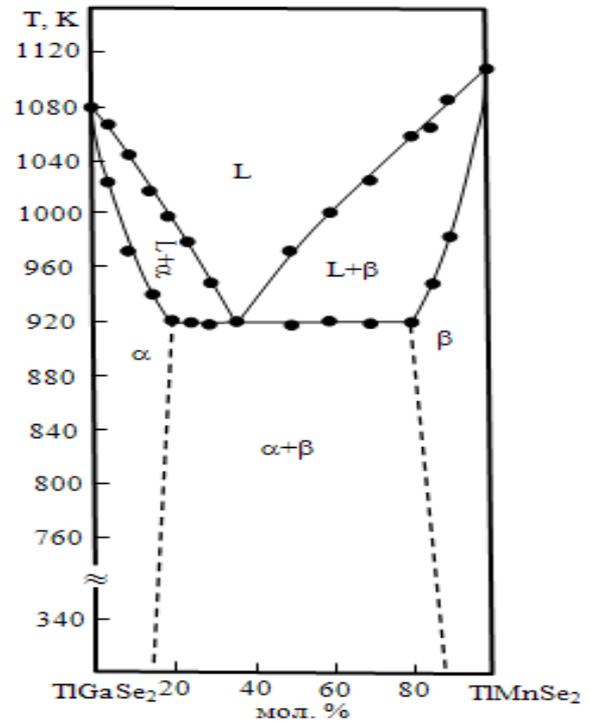


Рис.8 Диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlMnSe_2$.

Построенная по результатам дифференциально-термического анализа диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlMnSe_2$ представлена на рис 8. Эта система является квазибинарной эвтектического типа. Нонвариантная эвтектическая точка отвечает составу $(TlGaSe_2)_{0,64}(TlMnSe_2)_{0,36}$ и температуре 920K. На основе $TlGaSe_2$ образуется твердый раствор до 14 мол.%, а на основе $TlMnSe_2$ образуется твердый раствор до 12 мол.% $TlGaSe_2$ при ~ 300 K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основываясь на проведенных исследованиях можно утверждать, что в кристаллах $(TlInS_2)_x(TlMnS_2)_{1-x}$ и $(TlGaSe_2)_x(TlMnSe_2)_{1-x}$ возможно сосуществование полярного и магнитного упорядочений, т.е. возможно изменение диэлектрической и магнитной проницаемостей гомогенных фаз в зависимости от приложенных электрических и магнитных полей.

- [1]. *F.M.Salayev, K.R. Allahverdiev, F.A. Mikailov.* J.Ferroelectrici, 1992, 131, 1-4, 163
- [2]. *R.A. Suleymanov, M.Yu.Seidov, F.M. Salayev, F.A. Mikailov.* FTT,1993,35,2,348 (in Russian)
- [3]. *K.R.Allahverdiev, N.D. Akhmed-zade, T.G.Mamedov, T.S.Mamedov, M.Yu. Seidov.* FNT,2000,26,1,76 (in Russian)
- [4]. *F.A.Mikailov,T.Basaran,T.G.Mamedov,M.Yu.Seyidov,E. Senturk.*J.Phizika B,2003,334,1-2,13
- [5]. *M.Rosenberg, A.Knulle,H.Sabrowsky.* C.Platte. J.Phys. Chem.Solids,1982,43,2,87
- [6]. *M.A.Aljanov,A.A.Abdurragimov,S.G.Sultanova,M.D.Na djafzade.*FTT,2007,49,2,309 (in Russian)
- [7]. *M.Aljanov,M.Nadjafzade,Z.Seidov,M.Gasumov.*Turkish Journal of Physics, 1996,20,9,1071
- [8]. *R.Z.Sadikhov,E.M.Kerimova,Yu.G.Asadov, R.K.Veliyev.* FTT,2000,42,8,1449 (in Russian)
- [9]. *Z.Seidov, H.Krug von Nidda, J.Hemberger, A.Loidl, G.Sultanov, E.Kerimova, A.Panfilov.* J.Phys.Rev. B, 2001,65,014433
- [10]. *S.N.Mustafayeva, E.M.Kerimova, A.I.Jabbarli.* FTT, 2000,42,12,2132 (in Russian)
- [11]. *R.Z.Sadikhov, E.M.Kerimova,Yu.G.Asadov, R.K.Veliyev.* Fizika,2001, 7, 4, 45
- [12]. *R.Z. Sadikhov, E.M. Kerimova, R.K.Veliyev, A.I.Jabbarov.* 13 th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Book of abstracts, 2002, P1-12.
- [13]. *S.B.Vakhrushev.V.V. Dzhdanova, B.E. Kvatkovskiy, N.M.Okuneva, K.R.Allakhverdiyev, R.A. Aliyev, R.M.Sardarli.* Pisma v JETF,1984,39,6,245 (in Russian)
- [14]. *K.R.Allakhverdiyev, A.I.Baranov, T.G.Mamedov, V.A.Sandler, Ya.N.Sharifov.* FTT,1988,30,6,1751 (in Russian)
- [15]. *S.Ozdemir, R.A. Suleymanov, E.Civan.* Solid State. Comm.,1995,96,10,757
- [16]. *S.Ozdemir, R.A. Suleymanov, E.Civan, T.Firat.* Solid State Comm.,1996,98,5,385
- [17]. *R.A. Aliyev, K.R. Allakhverdiyev, A.I.Baranov, N.R. Ivanov, R.M.Sardarli.* FTT, 1984,26,5, 1271 (in Russian)
- [18]. *H.Hochheimer, E.Gmelin, W.Bauhofer.* Z.Phys. B:Condens. Matter., 1988,73,2,257
- [19]. *R.M.Sardarly, O.A. Samedov, I.Sh.Sadyhov.* Solid State Comm., 1991,77,6,453
- [20]. *A.K. Abiyev, N.A. Bakhishov, A.E. Bakhishov, M.S. Gadzhiev.* Izv. Vuzov. Fizika, 1989,12,84 (in Russian)

Received: 10.02.2007