

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ $TlInS_2$ - $TlFeS_2$, $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$

Р.Г. ВЕЛИЕВ, Э.М. КЕРИМОВА, Ф.М. СЕИДОВ, Р.З. САДЫХОВ

Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

Национальной Академии Наук Азербайджана

Az-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33

$TlInS_2$ - $TlFeS_2$, $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ sistemlərinin hal diaqramları öyrənilmişdir və müəyyən edilmişdir ki, başlanğıc birləşmələrin əsasında bərk məhlullar əmələ gəlir. Əmələ gələn bərk məhlullarda polyar və maqnit nizamlanmasının mövcudluğu ehtimal olunur. $TlFeS_2$ və $TlFeSe_2$ -in maqnit xassələri üzrə qısa xülasədə nəticə çıxarılır ki, göstərilən birləşmələr antiferromaqnetik dirlər və $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$ –in paramaqnit oblastında geniş temperatur intervalında ($T_{N1D} \gg T_{N3D}$) kvazibirölcülü (güclü zəncirvari) maqnit nizamlanması müşahidə olunur.

Исследована диаграмма состояния систем $TlInS_2$ - $TlFeS_2$, $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$, в которой определены интервалы гомогенной растворимости на основе исходных соединений. Предполагается, что в образующихся твердых растворах возможно сосуществование полярного и магнитного упорядочений. В кратком обзоре работ по магнитным свойствам $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$ делается вывод, что данные соединения являются антиферромагнетиками, при этом в парамагнитной области $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$ в широком температурном интервале ($T_{N1D} \gg T_{N3D}$) наблюдается квазиодномерное (сильноцепочечное) магнитное упорядочение.

The state diagram of $TlInS_2$ - $TlFeS_2$ and $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ systems has been investigated, in which intervals of homogen soluble were established on the base of initial compounds. It is supposed that the existence of polar and magnetic orderings in the forming solid solutions is possible. In short survey of works on the magnetic properties of $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$ become conclusion that given compounds were antiferromagnetics, at this in paramagnetic region of $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$ in the wide temperature range ($T_{N1D} \gg T_{N3D}$) observed quazi-one-dimensional (strongly chain) magnetic ordering.

Поиск полупроводниковых сегнетомагнитоактивных слоистых, цепочечных кристаллов является актуальной задачей физики твердого тела, так как физико-технические параметры таких кристаллов будут варьироваться в широком диапазоне, вследствие того, что к традиционным управляемым факторам, таким как температура, электрическое и магнитное поле будет добавляться зависимость их физических свойств от основных кристаллографических направлений [1-3].

Слоистые соединения $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ являются сегнетоэлектриками-полупроводниками, т.е. данные соединения ниже определенной температуры (T_C) находятся в полярном (электрическом) упорядочении [4-8], а в параэлектрической области обладают полупроводниковыми свойствами [9,10].

В работе [11] в интервале температур 1,5÷400К методом Фарадея была исследована магнитная восприимчивость полупроводниковых соединений $TlFeS_2$ и $TlFeSe_2$ [12], обладающих цепочечной кристаллической структурой [13,14].

На рис.1 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ $TlFeS_2$ и $TlFeSe_2$. Видно, что при температурах ~8 и ~10К наблюдаются аномалии, соответствующие трехмерному антиферромагнитному переходу. Однако это обстоятельство осталось не замеченным авторами работы [11]. Трехмерные температуры Нееля, определенные ранее в работе [15], для $TlFeS_2$ и $TlFeSe_2$ соответственно оказались равными ~10 и ~12К. Что касается широких минимумов на зависимости $\chi^{-1}(T)$ [11] при $T_{N1D}=196K$ ($TlFeS_2$) и $T_{N1D}=290K$ ($TlFeSe_2$) то, как отмечается в работе [16], магнитная восприимчивость в парамагнитной области сильноанизотропного антиферромагнетика характеризуется наличием широкого максимума в случае $\chi(T)$ или широкого минимума -

случай $\chi^{-1}(T)$, который характеризует сильноразвитый ближний магнитный порядок при $T_{N1D} \gg T_{N3D}$, т.е. исходя из этого утверждения, можно сделать вывод, что в парамагнитной области $TlFeS_2$ в интервале температур 8÷196К существует квазиодномерное магнитное упорядочение, а для $TlFeSe_2$ квазиодномерное магнитное упорядочение ограничивается температурным интервалом в 10÷290К.

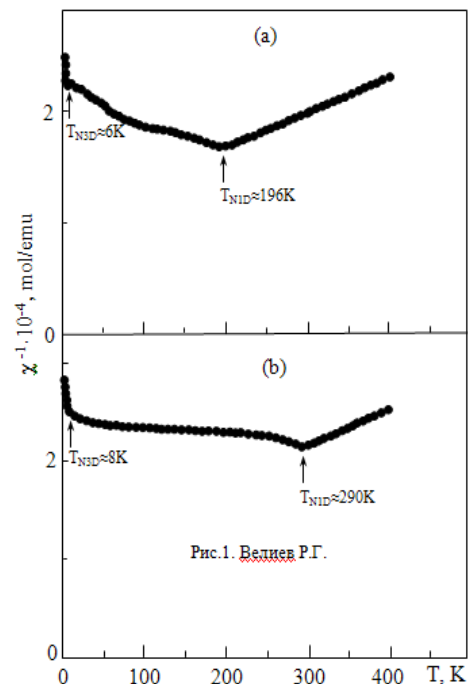


Рис.1. Велиев Р.Г.

Рис.1. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $TlFeS_2$ (a), $TlFeSe_2$ (b). Рисунок соответствует публикации [11]

Кстати, в работе [15] на зависимости χ (Т) для $TlFeS_2$ при $T \approx 200K$ замечен широкий максимум, т.е, согласно [16], в антиферромагнетике $TlFeS_2$ существует квазиодномерное магнитное упорядочение, ограниченное температурным интервалом $10 \div 200K$.

Для решения поставленной в начале статьи физической задачи, необходимо определить интервалы гомогенной растворимости слоистых сегнетоэлектриков $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ и сильноцепочечных (квазиодномерных) антиферромагнетиков $TlFeS_2$, $TlFeSe_2$. Нами методом дифференциально-термического анализа (ДТА) были исследованы политермические сечения $TlInS_2$ - $TlFeS_2$ и $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$. Для построения диаграммы состояния системы $TlInS_2$ - $TlFeS_2$ было приготовлено 17 составов, взвешенных из исходных фаз в эквимолекулярном соотношении. Предварительно исходные фазы $TlInS_2$ и $TlFeS_2$, взвешенные в стехиометрическом соотношении из химических элементов, помещались в кварцевые ампулы, которые эвакуировались до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па. После чего $TlInS_2$ и $TlFeS_2$ синтезировали в электропечи, основываясь на режиме синтеза, описанного в работах [9,14]. Режим синтеза составов, взвешенных в эквимолекулярном соотношении на основе исходных тройных соединений ($TlInS_2$, $TlFeS_2$) предварительно приведенных в мелкодисперсное состояние, выбирали ориентируясь на температуры плавления $TlInS_2$ (1050K) и $TlFeS_2$ (925K). Кварцевые ампулы с составами эвакуировались до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, после чего помещались в печь нагретую выше температур плавления исходных соединений и выдерживали при этой температуре в течение 7-9 часов. Затем температуру печи со скоростью 100K/час снижали до комнатной температуры ($\sim 300K$). Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течение 15 суток при $\sim 700K$ в случае сплавов, богатых индием и в течение 28 суток при $\sim 620K$, в случае сплавов, богатых железом. Отожженные сплавы исследовали методом ДТА, который проводили на установке НТР-64, позволяющей фиксировать температуры фазовых превращений с точностью $\pm 10K$. Скорость нагревания составляла 2-4K/мин. Температуру контролировали Pt-Pt/Rh – термопарой, проградуированной по реперным веществам в интервале 430-1560K.

Построенная по результатам ДТА диаграмма состояния системы $TlInS_2$ - $TlFeS_2$ представлена на рис.2. Как следует из диаграммы, система $TlInS_2$ - $TlFeS_2$ является квазибинарным сечением. В ней образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом при температуре 640K и 70 мол% $TlFeS_2$.

Для построения диаграммы состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ было приготовлено 14 составов, взвешенных из исходных фаз в эквимолекулярном соотношении.

Предварительно исходные фазы $TlGaSe_2$ и $TlFeSe_2$ были синтезированы в электропечи основываясь на режиме синтеза, описанного в работах [10,14]. Режим синтеза составов, взвешенных в эквимолекулярном соотношении на основе исходных тройных соединений ($TlGaSe_2$, $TlFeSe_2$), предварительно приведенных в мелкодисперсное состояние, выбирали ориентируясь на температуры плавления $TlGaSe_2$ (1085K) и $TlFeSe_2$ (870K).

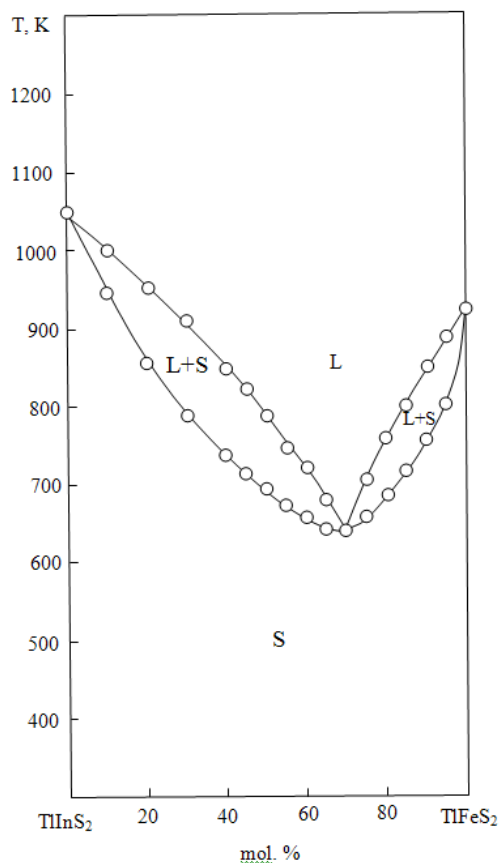


Рис.2. Диаграмма состояния системы $TlInS_2$ - $TlFeS_2$

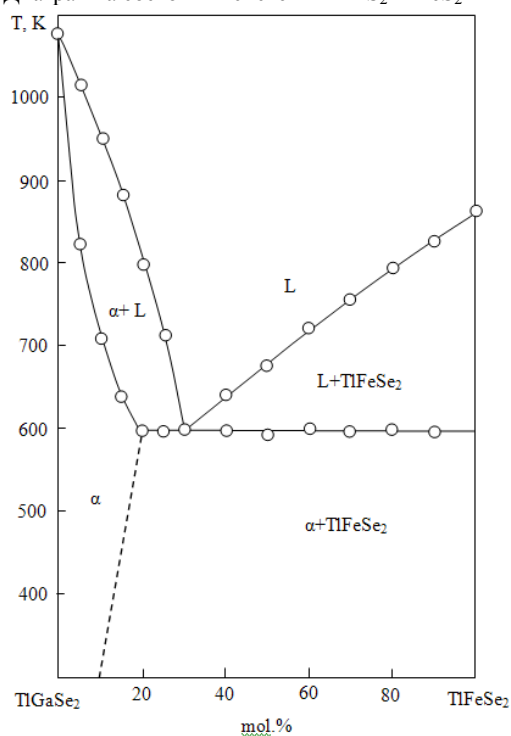


Рис.3. Диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$

Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течение 28 суток при $\sim 750K$ в случае сплавов, богатых галлием, и в течение 26 суток при $\sim 580K$ в случае сплавов, богатых железом.

Построенная по результатам ДТА диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ представлена на

рис.3. Эта система является квазибинарной эвтектического типа. Эвтектика плавится при температуре 600К и имеет состав $(\text{TlGaSe}_2)_{0,69}(\text{TlFeSe}_2)_{0,31}$. В левой части диаграммы между эвтектической точкой и TlGaSe_2 при 300К образуются твердые растворы на основе TlGaSe_2 с растворением в нем до 10 мол% TlFeSe_2 . В правой части диаграммы между эвтектической точкой и TlFeSe_2 образуется простая эвтектика.

Таким образом, основываясь на проведенных исследованиях, можно утверждать, что в кристаллах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ и $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ возможно сосуществование полярного и магнитного упорядочений, т.е. возможны изменения диэлектрической и магнитной проницаемостей сегнетоэлектриков TlInS_2 , TlGaSe_2 от приложенных электрического и магнитного поля по мере гомогенного растворения в них антиферромагнетиков TlFeS_2 , TlFeSe_2 .

-
- [1]. *Р.К. Велиев, Мир-Гасан Ю. Сеидов, Ф.М. Сеидов, Э.М. Керимова, Т.Г. Мамедов.* Неорган. материалы, 39(7), 805(2003)
- [2]. *R.K.Veliyev, Mir-Gasan Yu.Seyidov, E.M.Kerimova, F.M.Seyidov, R.Z.Sadikhov, A.I.Jabbarov.* Fizika, X(1-2), 62 (2004)
- [3]. *Р.Г.Велиев, Г.Ю.Сеидов, Р.З.Садыхов, Ф.М. Сеидов, Э.М. Керимова, А.И. Джаббаров.* . Fizika, XIII(1-2), 238(2007)
- [4]. *F.M. Salayev, K.R. Allahverdiev, F.A. Mikailov.* J.Ferroelectrici, 131(1-4), 163 (1992)
- [5]. *Р.А. Сулейманов, М.-Г.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев, Ф.А. Микаилов.* ФТТ, 35(2), 348 (1993)
- [6]. *К.Р. Алахвердиев, Н.Д. Ахмед-заде, Т.Г. Мамедов, Т.С. Мамедов, М.Ю. Сеидов.* ФНТ, 26(1), 76(2000)
- [7]. *F.A.Mikailov, T.Basaran, T.G.Mamedov, M.-G.Yu.Seyidov, E.Senturk.* J.Phizika B, 334(1-2), 13(2003)
- [8]. *А.И.Наджафов, О.З. Алекперов, Г.Г. Гусейнов.* Неорган.материалы, 41(2), 138 (2005)
- [9]. *Э.М.Керимова.* Автореферат канд.дисс. Баку, 1970, 15с
- [10]. *Ф.М.Сеидов.* Автореферат канд.дисс. Баку, 1976, 18с
- [11]. *Z.Seidov, H.Krug von Nidda, J.Hemberger, A.Loidl, G.Sultanov, E.Kerimova, A.Panfilov.* Phys. Rev.B, 65, 014433(2001)
- [12]. *С.Н. Мустафаева, Э.М.Керимова, А.И. Джаббарлы.* ФТТ, 42(12), 2132(2000)
- [13]. *M.Zabel, K.J.Range.* Z.Naturforsch. B, 34(1), 1(1979)
- [14]. *Г.И.Маковецкий, Е.И. Касинский.* Неорган. материалы, 20(10), 1752(1984)
- [15]. *М.А. Aldzhanov, N.G.Guseinov, G.D.Sultanov, M.D.Nadzafzade.* Phys.Stat.Sol.(b), 159, K107 (1990)
- [16]. *К.С.Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спешакова.* Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах. Новосибирск, Наука, 1983, 192с