

## О магнитном фазовом переходе в сильноцепочечных полупроводниковых соединениях $\text{TlFeS}_2$ , $\text{TlFeSe}_2$

© Р.Г. Велиев<sup>¶</sup>

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 14 июля 2010 г. Принята к печати 26 июля 2010 г.)

Проведенный анализ опубликованных работ по магнитным свойствам сильноцепочечных полупроводниковых соединений  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  позволяет заключить, что эти полупроводники являются квазиодномерными антиферромагнетиками. При этом каждый из них обладает двумя температурами Нееля, характеризующими соответственно дальний ( $T_{N3D}$ ) и ближний ( $T_{N1D}$ ) магнитный порядок.

В литературе наряду со структурными исследованиями [1–4] имеются и экспериментальные работы по магнитным свойствам соединений  $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$  [5–8]. Однако выводы о характере магнитного обменного взаимодействия в них достаточно противоречивы. Соединения  $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$  обладают моноклинной структурой, в которой имеются цепочечные построения ( $\beta$ -модификация, пространственная группа симметрии  $C2/m-C_{2h}^3$ ) [2–4].

Низкосимметричность кристаллической структуры магнитных соединений типа  $\text{TlMeX}_2$  ( $\text{Me} = 3d$ -металл;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [1–4,9,10] предопределяет зависимость их магнитных свойств от основных кристаллографических направлений, в некоторых случаях (структура содержит плоскостные или цепочечные построения) — вплоть до возникновения низкоразмерного эффекта, когда спиновая система (магнитная структура) магнетика в парамагнитной области в определенном температурном интервале находится в состоянии квазидвумерного или квазиодномерного магнитного упорядочения (модель Изинга–Гейзенберга) [11]. По этой модели поведение низкоразмерных спиновых систем в области высоких температур (парамагнитная область) в окрестности фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние и в области низких температур имеет специфические особенности, резко отличающие их от трехмерных спиновых систем. Например, температурная зависимость магнитной восприимчивости низкомерного антиферромагнетика в парамагнитной области при температурах  $T \gg T_N$  ( $T_N$  — трехмерная температура Нееля, характеризующая дальний магнитный порядок) отличается наличием широкого максимума, который связан с сильно развитым ближним магнитным порядком. Кроме того, на температурной зависимости теплоемкости низкомерных магнетиков наблюдается аномалия с явным отклонением от  $\lambda$ -типа [6,11–13].

В работе [5] в интервале температур  $T = 1.5\text{--}400$  К методом Фарадея была исследована температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости,  $\chi^{-1}(T)$ , соединений  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ . Зависимость  $\chi^{-1}(T)$  исследовалась как в произвольном кристаллографическом направлении, так и в направлениях основных кристал-

лографических осей (с и а). На рис. 1 представлены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$   $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$  (рисунок с нашими комментариями соответствует публикации [5];  $\mathbf{H}$  — магнитное поле). Как видно из рисунка, магнитные свойства  $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$  существенно зависят от кристаллографического направления. Авторы работы [5] принимают температуру широкого минимума, имею-

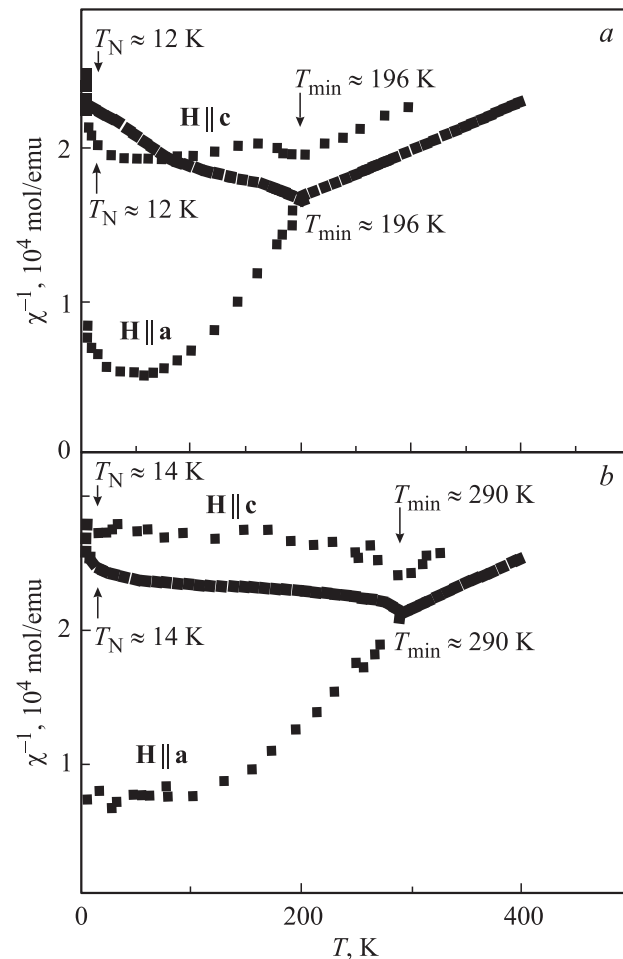
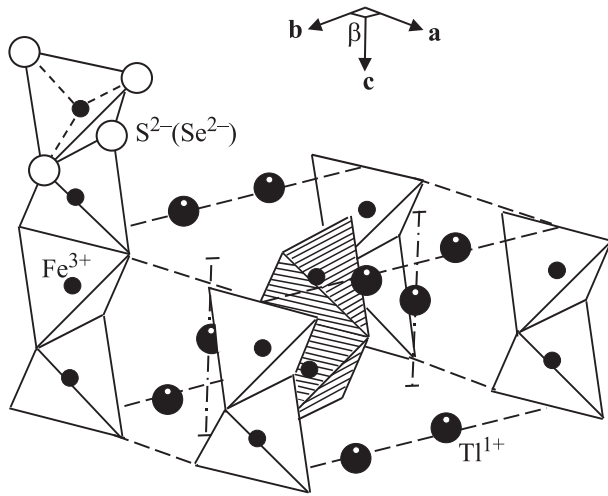


Рис. 1. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\text{TlFeS}_2$  (a),  $\text{TlFeSe}_2$  (b). Рисунок с нашими комментариями соответствует публикации [5].

<sup>¶</sup> E-mail: ramizveliyev@gmail.com



**Рис. 2.** Кристаллическая структура соединений  $TiFeS_2$ ,  $TiFeSe_2$  ( $\beta$ -модификация, пространственная группа симметрии  $C2/m - C_{2h}^3$ ).

шегося на зависимостях  $\chi^{-1}(T)$ ,  $T_{min} \approx 196$  К ( $TiFeS_2$ ) и  $T_{min} \approx 290$  К ( $TiFeSe_2$ ), за температуру Нееля  $T_N$ , характеризующую дальний магнитный порядок. Выше этих температур, как считают авторы [5], формируется квазиодномерное антиферромагнитное упорядочение в магнитной структуре соединений  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ . По нашему мнению, такой вывод является ошибочным, так как авторы [5] не учли особенности кристаллической структуры  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ . Известно, что спиновая система (магнитная структура) магнетика формируется его кристаллической структурой.

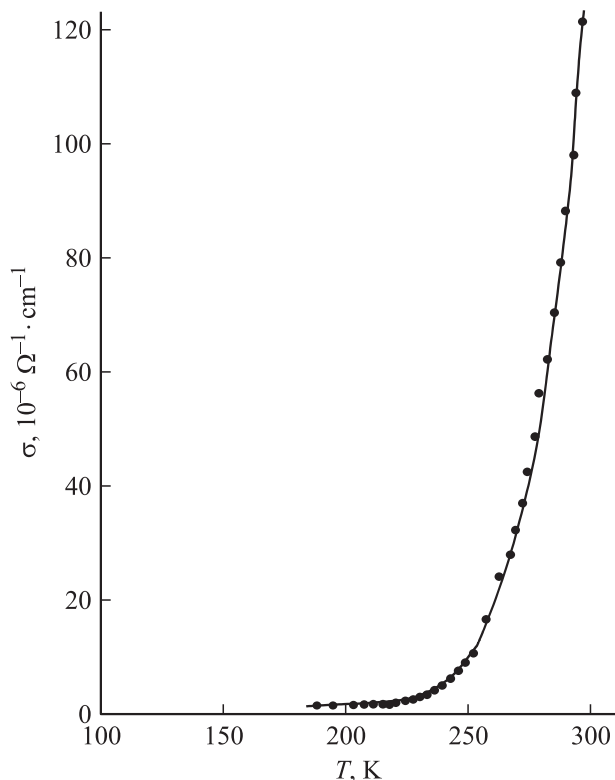
Соединения  $TiFeS_2$ ,  $TiFeSe_2$  обладают моноклинной структурой, в которой имеются цепочечные построения из тетраэдров  $FeX_4$  ( $X$  — халькоген) с общими ребрами [2–4]. В центре тетраэдров находятся ионы железа  $Fe^{3+}$ , а в вершинах расположены ионы халькогена  $S^{2-}$  или  $Se^{2-}$  (рис. 2). Ионы  $Ti^{1+}$  находятся в призматических пустотах кристаллической структуры  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ . Тетраэдры  $FeX_4$  соединены в линейные цепи и параллельны кристаллографической (базисной) оси  $c$ . Обменное магнитное взаимодействие между ионами железа вдоль цепи тетраэдров осуществляется по цепочке атомов  $-Fe-X-Fe-$ , образующих определенный угол. Взаимодействие между ионами железа в направлении кристаллографической (базисной) оси  $a$ , перпендикулярной цепи тетраэдров  $FeX_4$ , будет осуществляться по цепочке атомов  $-Fe-X-Ti-X-Fe-$ . Известно, что если два магнитных иона разделены двумя анионами, то энергия такого катион-анион-анион-катионного взаимодействия на порядок меньше энергии катион-анион-катионного взаимодействия [14]. Из этого следует, что энергия „сверхобмена“ по цепочке  $-Fe-X-Ti-X-Fe-$  должна быть на 2 порядка меньше энергии взаимодействия  $-Fe-X-Fe-$ , имеющего место вдоль цепи тетраэдров. Тогда можно предположить, что магнитные свойства соединений  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  будут определяться главным обра-

зом обменным взаимодействием между ионами железа, расположенными внутри цепочки тетраэдров, которая параллельна кристаллографической оси  $c$ , т.е. в этом направлении соединения  $TiFeS_2$ ,  $TiFeSe_2$  можно рассматривать как квазиодномерные магнитные системы.

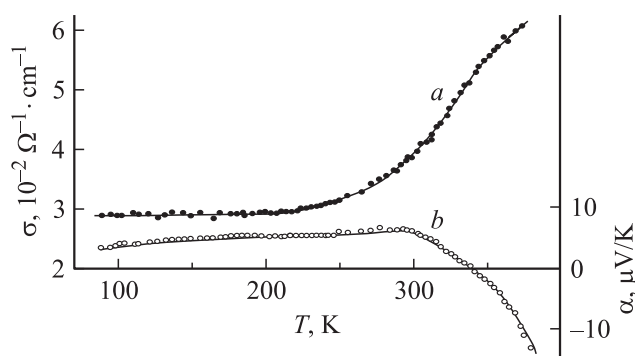
Авторы работы [5] на зависимостях  $\chi^{-1}(T)$  для  $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$  (рис. 1), измеренных как в произвольном кристаллографическом направлении (сливающиеся точки), так и в направлении оси  $c$ , не заметили при температурах соответственно  $\sim 12$  и  $\sim 14$  К аномалий, указывающих на трехмерный антиферромагнитный переход (дальний магнитный порядок). Некоторая размытость трехмерного фазового перехода антиферромагнетиков  $TiFeS_2$ ,  $TiFeSe_2$  указывает на то, что ниже трехмерной температуры Нееля в них существует неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение. Температуры Нееля, определенные в [6] из температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$   $TiFeS_2$  и  $TiFeSe_2$ , оказались равными соответственно  $\sim 10$  и  $\sim 12$  К. При этом на зависимости  $\chi(T)$  для  $TiFeS_2$  [6] в парамагнитной области при температуре  $\sim 200$  К имеется широкий максимум, который удовлетворяет условию  $T \gg T_N$ , вытекающему из модели Изинга–Гейзенберга.

Проведенные в работе [7] нейтронографические исследования обнаружили для  $TiFeS_2$  ниже 16 К антиферромагнитное упорядочение (дальний магнитный порядок с  $T_N \approx 16$  К). В [8] на зависимости  $\chi(T)$  для  $TiFeS_2$  при  $T \approx 13$  К наблюдается аномалия, указывающая на трехмерный антиферромагнитный переход. Однако авторы [8] эту аномалию не замечают и за температуру Нееля принимают аномалию при  $T \approx 190$  К, которая наблюдалась ими в мёссбауэровском исследовании, т.е. делают такой же ошибочный вывод, что и авторы работы [5]. Относительно широких минимумов при температурах  $T_{min} \approx 196$  ( $TiFeS_2$ ) и  $\sim 290$  К ( $TiFeSe_2$ ), которые видны на зависимостях  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 1), измеренных как в произвольном кристаллографическом направлении (сливающиеся точки), так и в направлении оси  $c$  [5], можно сказать следующее: как отмечается в [11], температурная зависимость магнитной восприимчивости низкоразмерного антиферромагнетика при  $T \gg T_N$  (парамагнитная область) отличается наличием широкого максимума в координатах  $\chi(T)$  или широкого минимума в координатах  $\chi^{-1}(T)$ , характеризующего сильно развитый ближний магнитный порядок. Исходя из этого утверждения можно сделать вывод, что в парамагнитной области  $TiFeS_2$  выше температуры 12 К формируется квазиодномерное антиферромагнитное упорядочение, сохраняющееся до 196 К, после чего наступает разупорядочение магнитной структуры сильноцепочечного антиферромагнетика  $TiFeS$ , а для  $TiFeSe_2$  выше температуры 14 К формируется квазиодномерное антиферромагнитное упорядочение, сохраняющееся до 290 К, после чего наступает разупорядочение магнитной структуры сильноцепочечного антиферромагнетика  $TiFeSe_2$ .

В работе [15] в интервале температур 85–400 К были исследованы в постоянном электрическом поле электри-



**Рис. 3.** Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$   $\text{TlFeS}_2$ . Рисунок соответствует публикации [15].



**Рис. 4.** Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  (a) и коэффициента термоэдс  $\alpha$  (b)  $\text{TlFeS}_2$ . Рисунок соответствует публикации [15].

ческие свойства антиферромагнетиков  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  (рис. 3 и 4 соответствуют публикации [15]). Как видно из рис. 3 и 4 (кривая a), температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  поликристаллических образцов обоих соединений имеет полупроводниковый характер. Ниже температуры 205 К проводимость  $\text{TlFeS}_2$  не зависит от температуры (рис. 3) вследствие локализации валентных  $3d$ -электронов в условиях квазиодномерного антиферромагнитного упорядочения. Как видно из рис. 4, электропроводность  $\text{TlFeS}_2$  в интервале 85–220 К не зависит от температуры, а коэффициент термоэдс  $\alpha$  (рис. 4, кри-

вая b) слабо возрастает в интервале  $T = 85\text{--}290$  К, достигая при  $T \approx 290$  К своего максимального значения, т. е. до этой температуры в  $\text{TlFeSe}_2$  доминирует дырочная проводимость, так как  $3d$ -электроны локализованы в состоянии квазиодномерного антиферромагнитного упорядочения. Выше температуры 290 К положительные значения коэффициента термоэдс  $\text{TlFeSe}_2$  начинают спадать до нуля, и при  $T \approx 340$  К имеет место инверсия знака  $\alpha$  (рис. 4). Это обстоятельство говорит о том, что спиновая система (магнитная структура)  $\text{TlFeSe}_2$  выше температуры 290 К разупорядочивается и из состояния квазиодномерного антиферромагнитного упорядочения переходит в парамагнитное состояние, т. е. валентные  $3d$ -электроны, делокализуясь, начинают принимать участие в переносе заряда в полупроводнике  $\text{TlFeSe}_2$  и процесс переноса заряда в нем принимает дырочно-электронный характер. Знаменателен и тот экспериментальный факт, что температуры, при которых имеют место аномалии на температурных зависимостях обратной магнитной восприимчивости и коэффициента термоэдс  $\text{TlFeSe}_2$ , практически совпадают, т. е. наблюдается влияние ближнего магнитного порядка на перенос заряда в полупроводниковом квазиодномерном антиферромагнетике  $\text{TlFeSe}_2$ .

Таким образом, исследования электрических свойств  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ , проделанные в работе [15], косвенно подтверждают наш вывод о том, что в антиферромагнетиках  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  выше температур соответственно 200 и 290 К отсутствует квазиодномерное антиферромагнитное упорядочение. Оно существует ниже этих температур. В дальнейшем нами планируются исследования температурных зависимостей электрических параметров квазиодномерных антиферромагнетиков  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  в интервале температур 2–400 К с целью установления влияния дальнего и ближнего магнитного порядка на перенос заряда в них.

В заключение отметим, что анализ публикаций по магнитным свойствам полупроводниковых соединений  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  позволил нам заключить, что эти соединения являются квазиодномерными антиферромагнетиками, при этом каждое из них обладает двумя температурами Нееля, характеризующими соответственно дальний ( $T_{\text{N3D}}$ ) и ближний ( $T_{\text{N1D}}$ ) магнитный порядок.

## Список литературы

- [1] A. Kutoglu. Naturwissenschaften B, **61** (3), 125 (1974).
- [2] K. Klepp, H. Boller. Monatsh. Chem. B, **110** (5), 1045 (1979).
- [3] M. Zabel, K. Range. Naturforsch. B, **34** (1), 1 (1979).
- [4] Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский. Неорг. матер., **20** (10), 1752 (1984).
- [5] Z. Seidov, H.A. Krug von Nidda, J. Hemberger, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova, A. Panfilov. Phys. Rev. B, **65** (1), 014433 (2001).
- [6] M.A. Aldzhanov, N.G. Guseinov, G.D. Sultanov, M.D. Nadzafzade. Phys. Status Solidi. B, **159** (2), K107 (1990).

- [7] H. Sabrowsky, M. Rosenberg, D. Welz, P. Deppe, W. Schafer. J. Magn. Magn. Mater., **54–57**, 1497 (1986).
- [8] D. Welz, P. Deppe, W. Schafer, H. Sabrowsky, M. Rosenberg. Phys. Chem. Sol., **50** (3), 297 (1989).
- [9] M. Rosenberg, A. Knulle, H. Sabrowsky, C. Platte. Phys. Chem. Sol., **43** (2), 87 (1982).
- [10] Р.Г. Велиев, Р.З. Садыхов, Ю.Г. Асадов, Э.М. Керимова, А.И. Джаббаров. Кристаллография, **53** (1), 131 (2008).
- [11] К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спевачова. *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах* (Новосибирск, Наука, 1983) гл. 2, § 4, с. 48.
- [12] М.А. Алджанов, А.А. Абдуррагимов, С.Г. Султанова, М.Д. Наджафзаде. ФТТ, **49** (2), 309 (2007).
- [13] M. Aljanov, M. Nadjafzade, Z. Seidov, M. Gasumov. Tr. J. Physics, **20** (9), 1071 (1996).
- [14] Д. Гуденаф. *Магнетизм и химическая связь* (М., Металлургия, 1968) гл. 2, § 1, с. 151.
- [15] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы. ФТТ, **42** (12), 2132 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## About a magnetic phase transition in the strongly chained semiconductor compounds $\text{TlFeS}_2$ , $\text{TlFeSe}_2$

R.G. Veliyev

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Analysis of publications, on magnetic properties of the strongly chained semiconductor compounds  $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$  allowed concluding that these semiconductors are quasi one-dimensional antiferromagnets. Moreover, each of them possesses two Neel temperatures, which characterize long-range ( $T_{\text{N3D}}$ ) and short-range ( $T_{\text{N1D}}$ ) magnetic order, accordingly.