

### 3d METALLARIN KATIONƏVƏZEDİLMİŞ MÜRƏKKƏB SULFOŞPINELLƏRİNİN TƏDQIQI

L.M.VƏLİYEV, R. Z. SADIXOV, Ş. O. ORUCOVA

Azərbaycan EA Fizika İnstitutu  
Bakı, 370143 H. Cavid prospekti, 33

ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və CoCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> şpinellərindən tetraedrik altqəfəsdə kationəvəzətmə ilə yüksək Küri temperaturuna malik maqnit yarımqeçiriciləri alınmış və alınan tərkiblərdə konsentrasiyalı maqnit faza keçidlərinin olması aşkar edilmişdir.

Son zamanlar maqnit xassələri ferritlərə nisbətən daha yüksək elektrikkeçirməsi ilə xarakterizə olunan maqnit maddələr qrupu - keçirici metalların xalkogenidlərinə əsaslanan maqnit yarımqeçiriciləri böyük maraq kəsb etməyə başlayıb. Bu onunla bağlıdır ki, onlarda maqnit və elektrik altsistemləri mövcuddur, onların arasındakı qarşılıqlı tə'sir, qeyriadi, nadir fiziki hadisələrin yaranmasına gətirir.

Bununla əlaqədar olaraq mübadilə qarşılıqlı tə'sirinin tipini və maqnit quruluşunun yükdaşıyıcıların köçürülməsinə tə'sirini müəyyən etmək üçün maqnit yarımqeçiricilərinin daha geniş sinfində maqnit və kinetik xassələrinin təcrübi tədqiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Göstərilən maqnitnizamlı maddələrin əsas çatışmayan cəhəti onların aşağı Küri temperaturu və kiçik maqnit momentlərinə malik olmasıdır. Kifayət qədər yüksək Küri temperaturu və maqnit momentinə malik olan tərkiblərin alınması günün vacib məsələsi hesab olunur. Bu məqsədə nail olmaq üçün isə yeni birləşmələrin sintezi ilə yanaşı mə'lum birləşmələrdə kompleks kationəvəzətmə əməliyyatlarının həyata keçirilməsinin rolu böyükdür.

Tədqiqatlar göstərmişdir ki, bir sıra mürəkkəb sulfidlər şpinel quruluşuna malik olan antiferro (ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, T<sub>N</sub>=20 K) və ferrimaqnit (CoCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, T<sub>N</sub>=220 K) nizamlı yarımqeçiricilərdir [1-3]. Küri temperaturu otaq temperaturundan yüksək olan və yarımqeçirici xassəli maddə almaq üçün, göstərilən birləşmələrdə kompleks kationəvəzətmə əməliyyatı aparılaraq ZnMe<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Me-Fe,Co,Cu), Co<sub>1-x</sub> (Cu<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>)<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> tərkibləri alınıb, onların geniş temperatur intervalında maqnit və kinetik xassələri tədqiq olunub.

Bütün tədqiq olunan tərkiblər bərk fazalı sintez üsulu ilə alınıb, onların birləşməliliğini və kristallik parametrlərini təyin etmək üçün rentgenografik metodundan istifadə edilmişdir.

Əsas tədqiq olunan xassələr-magnitlənmə, maqnit gəvayıcılığı və kinetik xassələr olmuşdur. Maqnit ölçülərindən Küri temperaturu, spontan magnitlənmə, doyma maqnit momentləri; elektrik ölçülərindən-elektrikkeçirmə, yükdaşıyıcıların yürüklüyü və konsentrasiyası təyin edilmişdir. Ölçülər geniş temperatur intervalında aparılmışdır (4,2÷650 K).

Maqnitlənmə 6,7, 9,5, 10,8 Ke intensivlikli maqnit sahələrində Domenekalli rəqqaslı maqnitometrə, paramaqnit qavrayıcılığı Faradey üsulu ilə magnitoelektrik tərəzidə, kinetik xassələr isə sabit cərəyanda kompensasiya metodu ilə 17 Ke intensivlikli maqnit sahəsində aparılmışdır.

Təcrübi nəticələr göstərmişdir ki, 0≤X≤0,4 (Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) və 0≤X≤0,2 (Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) intervalında tetraedrik altqəfəsdə maqnit momenti yaranmış, oktaedrik altqəfəsdə isə Cr ionları antiparalel yönəlməklə, sistem maqnit momentinə malik olmur. Fe və Co ionlarının miqdarının 0,4≤X≤1 (Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) və 0,2≤X≤1 (Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) intervalındakı qiymətlərində isə, sistemlərdə ferrimaqnit quruluş formalaşır. Belə maqnitnizamlılığın formalaşmasını

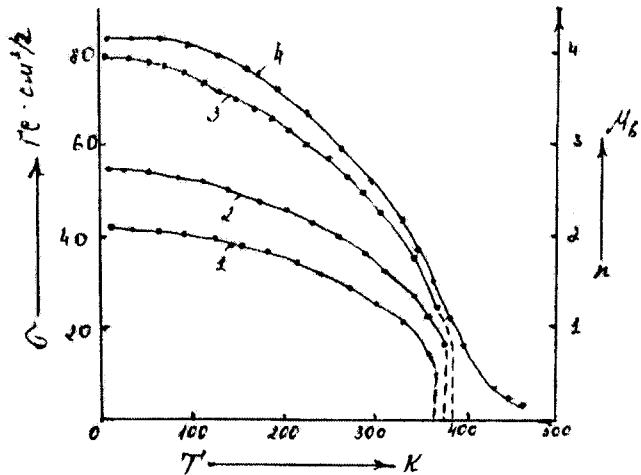
həmçinin doyma maqnit momentlərinin (n) hesablanmış qiymətləri sübut edir. Həmin qiymətlərin Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> üçün 1,85 (X=0,4); 2,3 (X=0,5); 2,03 (X=0,7); 1,52 (X=0,5) μ<sub>B</sub> və Co<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-üçün isə 1,4 (X=0,2); 2,79 (X=0,9); 2,61 (X=0,8) μ<sub>B</sub> olduğu müəyyən edilib.

Fe və Co ionlarının Zn ionlarını tetraedrik altqəfəsdə əvəz etdiyi qəbul edilərsə doyma maqnit momentləri üçün alınan qiymətlər Hell modeli ilə hesablanmış qiymətlərə yaxın olur.

Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, göstərilən intervalda tetraedrik altqəfəsdə lokallaşmış maqnit momentləri formalaşır və həmin anda oktaedrik altqəfəsdə mübadilə inteqralı öz işarəsini mənfiden müsbətə dəyişir, yə'ni ferromaqnit nizamlılıq yaranır. Bu qəfəsin maqnit momenti tetraedrik altqəfəsin maqnit momenti əksinə yönəlir və nəticədə sistem ferrimaqnit nizamlılığa keçir.

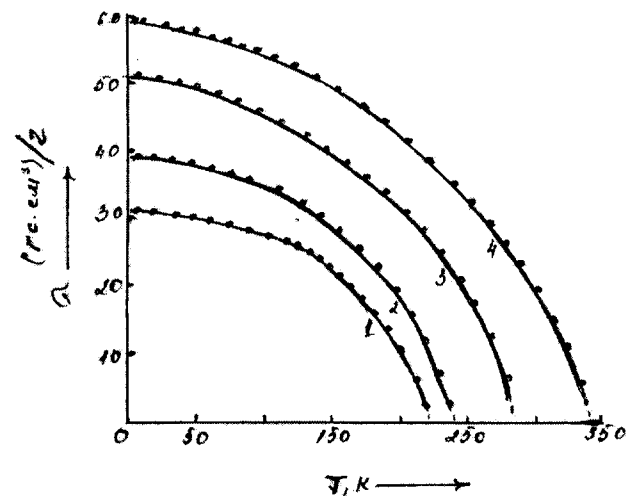
Beləliklə, ilk dəfə olaraq göstərilən sistemlərdə konsentrasiyalı maqnit faza keçidinin baş verdiyi müşahidə olunub. İşdə qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq əsasən Si ionlarının iştirak etdiyi sistemlərdə həyata keçirilib.

Şəkil 1-də Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (0,5≤X≤1) sisteminin spontan magnitlənməsinin temperatur asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi Cu ionlarının miqdarı artdıqca tərkibin Küri temperaturu və spontan maqnitlənməsi artır.



Şəkil 1. Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (0,5≤X≤1) sisteminin spontan magnitlənməsinin temperatur asılılığı 1- X=0,5; 2 - X=0,7; 3-X=0,9; 4-X=1.

Təcrübi nəticələrdən yarımqeçirici xassələri malik olan sistemlər üçün Küri temperaturları və maqnit momentləri üçün uyğun olaraq aşağıdakı qiymətlər alınmışdır: X=0,5 (T<sub>c</sub>=371 K, n=2,14); X=0,7 (T<sub>c</sub>=380 K; n=2,9); X=0,9 (T<sub>c</sub>=390 K; n=3,97μ<sub>B</sub>); X=1 tərkibi isə metallik xassəyə malik olan ferromaqnit şpineldir.



Şəkil 2.  $\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) sisteminin spontan maqnitlənməsinin temperatur asılılığı 1 -  $x=0,1$ ; 2 -  $x=0,3$ ; 3 -  $x=0,5$ ; 4 -  $x=0,9$ .

Beləliklə, bu sistemdə ilk dəfə olaraq yarımkeçirici xassəyə və yüksək Kuri temperaturasına malik olan ( $T_c > 390$  K) maqnitizamlı kristalın alıxmasının mümkünlüyü sübut edilmişdir. Kuri temperaturunun kəskin artması keçirici elektronlar vasitəsilə mübadilə qarşılıqlı təsirinin yaranması (Ruderman-Kittel) və güclənməsi ilə izah edilir.

$\text{CoCr}_2\text{S}_4$  sistemində isə uyğun məqsədə nail olmaq üçün tetraedrik altqəfəsində Co ionlarını eyni zamanda Cu və Fe ionları ilə əvəz edilməsi əməliyyatı həyata keçirilərək  $\text{Co}_{1-x}(\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $x=0,1; 0,3; 0,5; 0,9$ ) sistemi tədqiq edilib.

Şəkil 2-də spontan maqnit momentinin temperatur asılılığı verilib. Göründüyü kimi Cu və Fe ionlarının eyni zamanda artması nəticəsində sistemin həm Kuri temperaturu və həm də maqnit momentləri kifayət qədər artır.

Hesablamalar aşağıdakı nəticələri göstərmişdir:  $x=0,1$  ( $n=2$ ;  $T_c=223$  K);  $x=0,3$  ( $n=2,25$ ;  $T_c=242$  K);  $x=0,5$  ( $n=2,76$ ;  $T_c=279$  K);  $x=0,9$  ( $n=3,06\mu_B$ ;  $T_c=344$  K).

Göründüyü kimi bu halda da Kuri temperaturu otağ temperaturundan yüksək olan yarımkeçirici xassələrə malik sistemlər alınır.

Aparılan tədqiqatların nəticəsi olaraq göstərmək olar ki müasir maqnitizamlı kristallarda kationəvəzətmə əməliyyatı mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

- [1] P. Gibart, J.L. Dormann, Y. Pellerin. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 36, № 1, p. 187-194.  
 [2] E. Rredel, F. Delismann. Mat. Res. Pull, 1981, v. 16, p. 65-69.

- [3] Treitiger., C.H. Gob, H. Pinik. Mat. Res. Rull., 1976, v. 11, p. 1375-1370.

Л.М. Валиев, Р.З. Садыхов, Ш.О. Оруджева

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОНОЗАМЕЩЕННЫХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФОШПИНЕЛЕЙ 3-d МЕТАЛЛОВ

Катионным замещением в тетраэдрической подрешетке шпинелей  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  и  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  получены магнитные полупроводники с высокой температурой Кюри и обнаружены концентрационные магнитные фазовые переходы в них.

I.M. Valiyev, R.Z. Sadykhov, Sh.O. Orudjeva

## INVESTIGATION OF CATION SUBSTITUTED COMPLEX SULPHSHPINELS OF 3-d METALS

Magnetic semiconductors with high Curie temperature by the cation substitution in the tetrahedral sublattice of  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$  spinels have been obtained and concentrated magnetic phase transitions are found out in them.