

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКАХ $TiCrS_2$ , $TiCrSe_2$

Р.Г. ВЕЛИЕВ, Р.З. САДЫХОВ, Э.М. КЕРИМОВА, Ю.Г. АСАДОВ, А.И. ДЖАББАРОВ

*Институт Физики*

*Национальной Академии Наук Азербайджана*

*Az-1143, Баку, пр. Г.Джавида,33*

Твердотельным методом синтезированы соединения  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$ . Установлено, что данные соединения кристаллизуются в гексагональной структуре. В интервале температур 80÷400К были исследованы магнитные и электрические свойства  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$ . Экспериментальные результаты показали, что эти слоистые соединения являются ферромагнетиками-полупроводниками. В  $TiCrSe_2$  обнаружена взаимосвязь магнитных и электрических свойств.

$TiCrS_2$  and  $TiCrSe_2$  compounds were synthesized by the solid state method. Data compounds in hexagonal structure are crystallized. In the temperature range 80÷400K the magnetic and electric properties of  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  were investigated. The experimental results showed, that these layer compounds are ferromagnetic-semiconductors. The interactions have been found between magnetic and electric properties in  $TiCrSe_2$ .

Поиск сильноанизотропных (слоистых, цепочечных) магнитоактивных полупроводниковых соединений является актуальной проблемой физики и техники полупроводников, так как физико-технические параметры таких соединений могут варьироваться в широком диапазоне вследствие того, что к традиционным управляемым факторам, таким как температура и магнитное поле, добавляется зависимость их физических свойств от основных кристаллографических направлений.

Исследование влияния магнитного фазового перехода на перенос заряда в магнитоупорядоченных полупроводниках является одной из центральных задач в физике магнитных явлений твердого тела и эта задача расширилась в связи с появлением сильноанизотропных магнитных полупроводников, в которых экспериментально обнаруживаются особенности, вытекающие из модели Изинга-Гейзенберга.

Эти особенности, прежде всего такие, как явное отклонение от  $\lambda$ -типа аномалии на температурной зависимости теплоемкости (в адиабатическом калориметре) [1,2], могут наблюдаться только в магнетиках, кристаллическая структура которых низкосимметрична, при этом кристаллохимическая формула таких магнетиков должна содержать как минимум три атома.

Низкосимметричность кристаллической структуры магнетиков типа  $TiMeX_2$  (где  $Me=3d$ -металл;  $X=S, Se, Te$ ) [3-8], предопределяет зависимость их магнитных и электрических свойств от основных кристаллографических направлений в некоторых случаях, вплоть до возникновения низкоразмерного эффекта, когда спиновая система (магнитная структура) магнетика в парамагнитной области, в определенном температурном интервале, находится в "квазидвумерном" или "квазиодномерном" магнитном упорядочении (модель Изинга-Гейзенберга) [9]. Кроме того, в этих соединениях сочетаются магнитные и полупроводниковые свойства [10-12].

В работе [6] проведены рентгено-, нейтронографические и магнитные исследования соединений  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$ , которые показали, что оба соединения кристаллизуются в гексагональной структуре ( $c/a \approx 6$ ) и являются ферромагнетиками. В [1,2] на основе исследования низкотемпературной теплоемкости (в адиабатическом калориметре) авторы пришли к выводу, что слоистые соеди-

нения  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  являются низкоразмерными (сильнослоистыми-квазидвумерными) ферромагнетиками. Однако электрические свойства  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  не были изучены. Соответственно не был рассмотрен такой фундаментальный научный вопрос: влияет или нет магнитное упорядочение на перенос заряда в ферромагнетиках  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$ .

Исходя из выше изложенного, нами были синтезированы кристаллы  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  и исследованы их магнитные и электрические свойства.

### ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кристаллы  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  были синтезированы твердофазным методом, в эвакуированных до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па в кварцевых ампулах, при температуре  $\sim 1150$  К из химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении. Предварительно, хром с помощью шаровой мельницы приводился в порошкообразное состояние. Синтез проводился 120 часов, затем продукт реакции тщательно измельчался и синтез повторялся. После этого полученные составы приводились в порошкообразное состояние, спрессовывались и, в эвакуированных кварцевых ампулах, подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре  $\sim 600$  К в течении 480 часов.

Рентгенографический анализ образцов  $TiCrS_2$  и  $TiCrSe_2$ , специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре ( $\sim 300$  К) на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр,  $\lambda=1,5418$  Å, режим-35кВ, 10мА). 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  $\Delta\theta = \pm 0,2^\circ$ .

В интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  были зафиксированы дифракционные отражения от образца  $TiCrS_2$  (табл.1), которые индексируются на основе гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки кристаллической решетки:  $a=3,538$  Å;  $c=21,962$  Å;  $c/a \approx 6,207$ ;  $z=3$ ; пр.гр. R3m,  $\rho_x=6,705$  г/см<sup>3</sup>.

Расчет дифрактограммы кристалла  $TiCrS_2$

№	$2\theta$	$I/I_0$	$\theta$	$d_{\text{эксп.}} (\text{Å})$	$d_{\text{расч.}} (\text{Å})$	hkl	Параметры кристаллической решетки
1	12°06'	50	6°03'	7,314	7,307	003	Гексагональная a=3,538 Å c=21,962 Å z=3 пр.гр. R3m $\rho_x=6.705 \text{ г/см}^3$
2	20°14'	20	10°07'	4,388	4,384	005	
3	24°18'	100	12°09'	3,662	3,653	006	
4	29°09'	70	14°34'	3,065	3,064	100	
5	29°26'	10	14°43'	3,034	3,035	101	
6	33°21'	40	16°40'	2,688	2,675	104	
7	35°44'	40	17°52'	2,513	2,512	105	
8	36°48'	30	18°24'	2,443	2,436	009	
9	41°00'	20	20°30'	2,201	2,192	0010	
10	44°20'	10	22°10'	2,043	2,043	108	
11	47°32'	20	23°46'	1,913	1,907	109	
12	49°45'	20	24°53'	1,832	1,827	0012	
13	64°45'	25	32°22'	1,440	1,446	205	

Таблица №2

Расчет дифрактограммы кристалла  $TiCrSe_2$

№	$2\theta$	$I/I_0$	$\theta$	$d_{\text{эксп.}} (\text{Å})$	$d_{\text{расч.}} (\text{Å})$	hkl	Параметры кристаллической решетки
1	11°42'	50	5°51'	7.5653	7.5630	003	Гексагональная a=3.6999 Å c=22.6901 Å z=3 пр.гр. R3m $\rho_x=6.209 \text{ г/см}^3$
2	19°34'	10	9°47'	4.5374	4.5378	005	
3	23°32'	80	11°46'	3.7808	3.7815	006	
4	27°32'	40	13°45'	3.2415	3.2413	007	
5	30°18'	15	15°09'	2.9502	2.9501	103	
6	31°32'	10	15°46'	2.8373	2.8361	008	
7	32°04'	20	16°02'	2.7911	2.7896	104	
8	34°06'	50	17°03'	2.6293	2.6171	105	
9	35°36'	100	17°48'	2.5218	2.5214	009	
10	48°08'	20	24°04'	1.8904	1.8908	0012	
11	49°12'	50	24°36'	1.8518	1.8512	1.0.10	
12	61°18'	20	30°39'	1.5122	1.5126	205,0015	

В интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  были зафиксированы дифракционные отражения от образца  $TiCrSe_2$  (табл.2), которые индексируются на основе гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки кристаллической решетки:  $a=3,6999 \text{ Å}$ ;  $c=22,6901 \text{ Å}$ ;  $c/a \approx 6,133$ ;  $z=3$ ; пр.гр. R3m,  $\rho_x=6,209 \text{ г/см}^3$ .

Отметим, что проделанные нами рентгенографические исследования удовлетворительно согласуются с [6].

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Магнитные и электрические свойства соединений  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  исследовались в интервале температур 80÷400К.

Намагниченность ( $\sigma$ )  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  измерена на магнитном магнитометре Доменикалли, а парамагнитная восприимчивость ( $\chi$ ) -методом Фарадея на магнитоэлек-

трических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами:  $h \approx 3\text{мм}$ ,  $d \approx 2,5\text{мм}$ .

Электропроводность ( $\sigma_e$ ) и коэффициент термоэдс ( $\alpha$ )  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  исследовались четырехзондовым компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами 7,15мм×4,57мм×2,53мм ( $TiCrS_2$ ) и 8,95мм×5,25мм×2,78мм ( $TiCrSe_2$ ). Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцах образцов.

Исследования проводились в квазистатическом режиме, при этом скорость изменения температуры составляла 0,2К/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 термомпары стабилизировался при температуре тающего льда.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ**

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельной намагниченности –  $\sigma(T)$  соединений  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  в магнитном поле 10 кОэ. Как видно из рисунка, численные значения намагниченности как  $TiCrS_2$ , так и  $TiCrSe_2$  незначительны и при  $\sim 100K$  для обоих соединений наблюдается ее резкий рост.

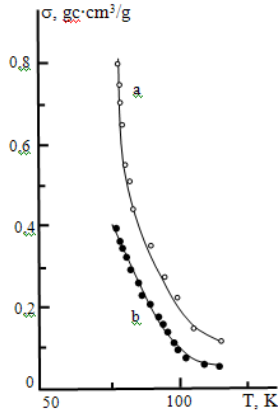


Рис.1 Температурная зависимость удельной намагниченности  $TiCrS_2$ (a),  $TiCrSe_2$ (b).

Отсутствие насыщения в полевой зависимости намагниченности при 80K (рис. 2) свидетельствует о близости температуры измерения к области магнитного превращения. Действительно, обработка экспериментальных результатов в области магнитного превращения по методу термодинамических коэффициентов [13] показала, что температура Кюри ( $T_c$ )  $TiCrS_2$  равна  $\sim 90K$ , а  $TiCrSe_2$   $\sim 105K$ .

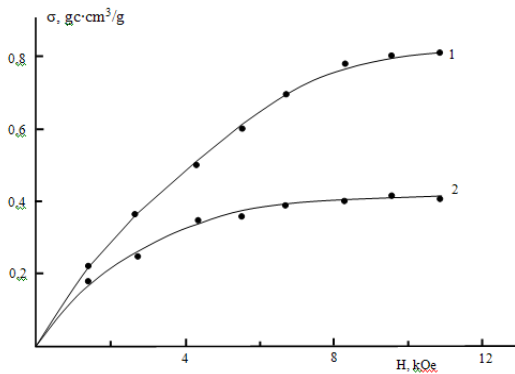


Рис.2. Зависимость удельной намагниченности  $TiCrS_2$  (a),  $TiCrSe_2$ (b) от магнитного поля.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости -  $\chi^{-1}(T)$  соединений  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  (рис.3) характерна для ферромагнитных материалов. Парамагнитная температура Кюри ( $T_p$ ), определенная экстраполяцией зависимости  $\chi^{-1}(T)$  на ось температур, равна  $\sim 115K$  для  $TiCrS_2$  и  $\sim 120K$  -  $TiCrSe_2$ .

Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  рассчитан эффективный магнитный момент ( $\mu_{эфф}$ ), который оказался равным  $3,26\mu_B$  для  $TiCrS_2$  и  $3,05\mu_B$  -  $TiCrSe_2$ . Теоретическое значение, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента иона  $Cr^{3+}$  равно  $3,85\mu_B$ . Как видно, на-

блюдается удовлетворительное согласие теоретического и экспериментального результатов.

Некоторое отличие магнитных характеристик ферромагнетиков  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  определенных в [6] от наших исследований, по-видимому, связано с различной продолжительностью отжига-480 часов по нашей технологии, 12 часов в работе [6]. Длительный гомогенизирующий отжиг вносит достаточно существенные коррективы в формирование спиновой системы магнетика со сложным химическим составом.

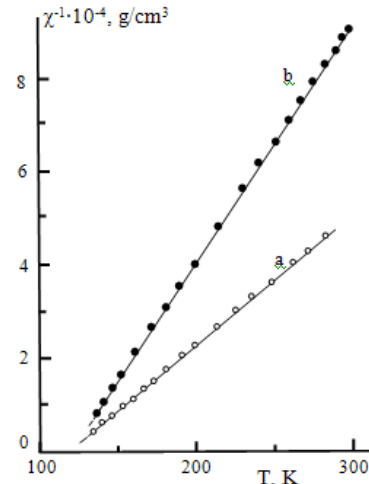


Рис.3. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости  $TiCrS_2$  (a),  $TiCrSe_2$ (b).

Для интерпретации ферромагнитного упорядочения в соединениях  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$  элементарную ячейку кристаллической структуры этих соединений можно представить в виде последовательно чередующихся слоев ионов  $Ti^{1+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $S^{2-}$  (или  $Se^{2-}$ ), перпендикулярных гексагональной оси с [8]. При этом слои ионов  $Cr^{3+}$  расположены между слоями  $S^{2-}$  (или  $Se^{2-}$ ), которые в свою очередь разделяются слоями ионов  $Ti^{1+}$ . В плоскости, содержащей ионы  $Cr^{3+}$ , осуществляется ферромагнитное упорядочение, а между собой эти магнитоактивные слои связаны более слабыми обменными силами антиферромагнитного типа. Ферромагнитное упорядочение в  $TiCrS_2$ ,  $TiCrSe_2$ , по-видимому, есть результат сосуществования двух взаимодействий - ферромагнитного (внутри слоев) и антиферромагнитного (между слоями).

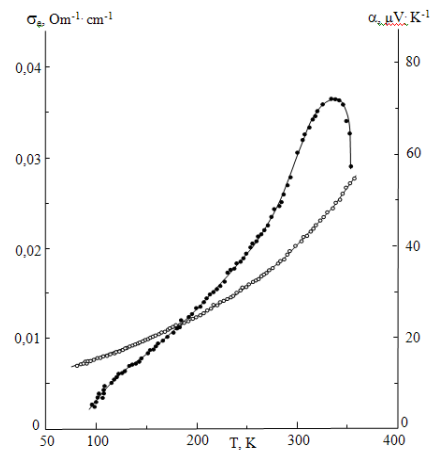


Рис.4. Температурная зависимость электропроводности (●) и коэффициент термоэдс (○)  $TiCrS_2$

На рис.4 представлены температурные зависимости электропроводности -  $\sigma_c(T)$  и коэффициента термоэдс- $\alpha(T)$  соединения  $TiCrS_2$ . Как видно из рисунка, температурная зависимость электропроводности имеет полупроводниковый ход и поведение коэффициента термоэдс от температуры свидетельствует о переносе заряда носителями р-типа. При этом на зависимости  $\alpha(T)$   $TiCrS_2$  наблюдается аномалия (~340К), которая связана с переносом носителей n-типа в зону проводимости полупроводника  $TiCrS_2$ . Отметим, что влияние магнитного упорядочения на перенос заряда в слоистом ферромагнетике  $TiCrS_2$  не обнаружено.

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс соединения  $TiCrSe_2$  приведены на рис.5.

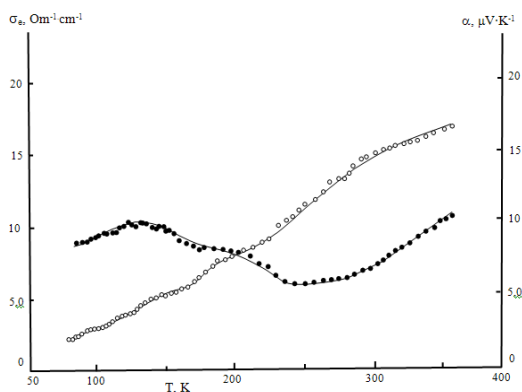


Рис.5. Температурная зависимость электропроводности (●) и коэффициент термоэдс (○)  $TiCrSe_2$

Как видно из рисунка, температурная зависимость электропроводности  $TiCrSe_2$  в целом имеет полупроводниковый характер. Однако, начиная с температуры  $T \approx 125K$  на зависимости  $\sigma_c(T)$   $TiCrSe_2$  появляется излом с температурной протяженностью ~110K. Отметим, что парамагнитная температура Кюри, определенная нами из магнитных исследований, для  $TiCrSe_2$  оказалось равной  $T_p \approx 120K$ . По-видимому, излом на зависимости  $\sigma_c(T)$   $TiCrSe_2$  связан с рассеянием р-носителей заряда на спиновых флуктуационных неоднородностях [14], возникающих при переходе спиновой системы слоистого ферромагнетика  $TiCrSe_2$  из трехмерного магнитного упорядочения в низкоразмерное –квазидвумерное [2]. Поведение  $\alpha(T)$   $TiCrSe_2$  свидетельствует о переносе заряда носителями р-типа, при этом положительные численные значения  $\alpha$  растут в исследованном температурном интервале. Это обстоятельство говорит о том, что 3d-электроны в ферромагнетике  $TiCrSe_2$  локализованы даже при температурах значительно выше  $T_c$  (~105K) и не принимают участие в переносе заряда.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, в отличие от  $TiCrS_2$  в соединении  $TiCrSe_2$  обнаружена взаимосвязь магнитных и электрических свойств и сделано предположение о механизме влияния магнитного упорядочения на перенос заряда в слоистом ферромагнетике  $TiCrSe_2$ .

[1]. M.A.Aljanov, A.A. Abdurragimov, S.G.Sultanova, M.D. Nadjafzade. FTT, 2007, 49, 2, 309 (in Russian)  
 [2]. M.A. Aljanov, M.D. Nadjafzade, Z.Seidov, M.Gasumov. Turkish journal of physics, 1996, 20, 9,1071  
 [3]. A.Kutoglu. Naturwissenschaften, 1974, B61, 3, 125  
 [4]. A.Klepp, H.Boller. Monatsh. Chem., 1979, B110, 5, 1045  
 [5]. M.Zabel, K.Range. Z. Naturforsch., 1979, B34, 1, 1  
 [6]. M.Rosenberg, A.Knulle, H.Sabrowsky, C.Platte. J.Phys. Chem. Solids, 1982, 43, 2, 87  
 [7]. G.I.Makovski, E.I.Kasinski. Neorganic Materials, 1984, 20, 10, 1752 (in Russian)  
 [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]. E.M.Kerimova, F.M.Seidov, S.N.Mustafaeva, S.S.Abdinbekov. Neorganic Materials, 1999, 35, 2, 157 (in Russian)  
 [11]. S.N.Mustafaeva, E.M. Kerimova, A.I.Jabbarli. FTT, 2000, 42, 12, 2132 (in Russian)  
 [12]. S.N.Mustafaeva, E.M. Kerimova, A.I. Jabbarli. FTT, 2003, 45, 4, 587 (in Russian)  
 [13]. K.P.Belov, A.N.Goryaga. FMM, 1956, 2, 3, 441 (in Russian)  
 [14]. V.A.Ignatchenko, G.A.Petrakovski. Physics of magnetic materials, Sciences, Novosibirsk,1983,155 (in Russian).

Received: 10.02.2007