

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СЛОИСТОМ ФЕРРИМАГНЕТИКЕ TlCoS_2

Р.Г. ВЕЛИЕВ

Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

Национальной Академии Наук Азербайджана

Az-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33

77÷400 K temperatur intervalında TlCoS_2 -nin elektrik və maqnit xassələri tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, birləşmə $T_c \approx 112\text{K}$ və $T_p \approx 120\text{K}$ göstəriciləri ilə ferrimaqnitikdir. Elektrikkeçiricilik xassəsinə əsasən birləşmə yarımmetaldır və laylı ferrimaqnetik TlCoS_2 -də yükdaşıyıcılara maqnit faza keçidinin təsiri müşahidə olunmuşdur.

В интервале температур 77÷400 K исследованы магнитные и электрические свойства TlCoS_2 , которые показали, что данное соединение является ферримагнетиком с $T_c \approx 112\text{K}$, $T_p \approx 120\text{K}$ и обладает полуметаллическим характером электропроводности. Обнаружено влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в слоистом ферримагнетике TlCoS_2 .

In the temperature range 77÷400 K the magnetic and electric properties of TlCoS_2 were investigated, which show, that given compound is ferrimaqnetic with $T_c \approx 112\text{K}$, $T_p \approx 120\text{K}$ and possess the character semimetalic electroconductivity. The influence have been found the magnetic phase transition on the transfer charge in layer ferrimaqnetic TlCoS_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния магнитного фазового перехода на перенос заряда в магнитоупорядоченных соединениях является одной из центральных задач в физике магнитных явлений. Проблема стала более актуальной в связи с появлением сильноанизотропных (слоистых, цепочечных) магнитных кристаллов, в которых экспериментально обнаруживаются особенности, вытекающие из модели Изинга-Гейзенберга [1].

Эти особенности, прежде всего такие, как явное отклонение от λ – типа аномалии на температурной зависимости теплоемкости (в адиабатическом калориметре), 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 TlMeX_2 (где Me=3d-металл; X=S, Se, Te) [2-7] предопределяет зависимость их магнитных 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) [8-10]. Такие магнитные структуры, в частности, двумерные ферро- и ферримагнетики, обладающие полупроводниковым или полуметаллическим характером электропроводности, могут быть базовыми материалами для спин-электроники.

Учитывая вышеизложенное нами был синтезирован поликристаллический слиток TlCoS_2 и проведены его рентгенографические, магнитные и электрические исследования.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

TlCoS_2 был синтезирован методом наклонной электропечи в эвакуированной до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па в кварцевой ампуле, при температуре $\sim 1100\text{K}$ сплавлением химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении. Для предотвращения взрыва ампулы температура печи повышалась до температуры плавления серы (391K) и поддерживалась в течение трех часов. После этого температура печи плавно повышалась до температуры $\sim 1100\text{K}$, при которой ампула выдерживалась в течение 72 часов. Затем продукт реакции измельчался и синтез повторялся. Синтезированный поликристаллический слиток TlCoS_2 приводился в порошкообразное состояние, спрессовывался и в эвакуированной кварцевой ампуле подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре $\sim 600\text{K}$ в течение 480 часов.

Рентгенографический анализ образца TlCoS_2 , специально подготовленного после отжига, проводился при комнатной температуре ($\sim 300\text{K}$) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, режим-35кВ, 10мА). Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0.01^\circ$. Использовался режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определены методом измерений по максимуму интенсивности и ошибка определения углов отражений не превышала $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$.

На рис.1 представлена дифрактограмма кристалла TlCoS_2 , на которой в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ были зафиксированы семь отражений. По этим отражениям были рассчитаны параметры кристаллической решетки TlCoS_2 . Результаты расчета приведены в таблице 1.

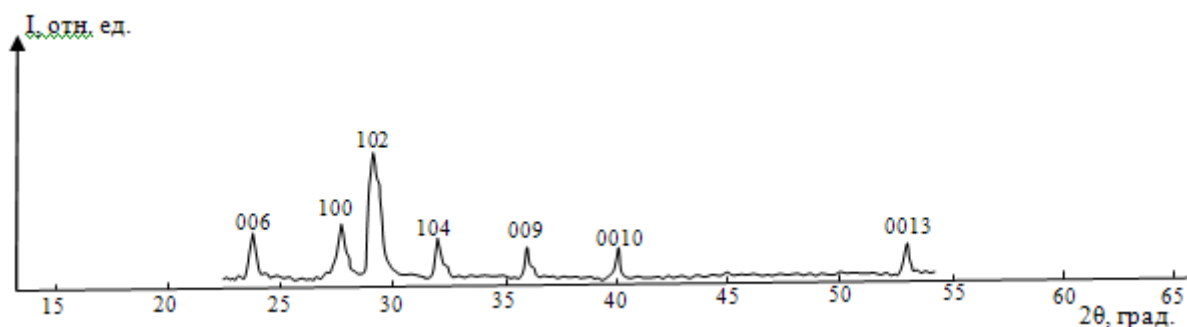


Рис.1. Дифрактограмма кристалла $TiCoS_2$.

Расчет дифрактограммы кристалла $TiCoS_2$

Таблица 1.

№	θ	$1/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	hkl	Параметры элементарной ячейки
1	$11^\circ 51'$	40	3.7532	3.7517	006	Тригональная $a=3.726 \text{ Å}$ $c=22.510 \text{ Å}$ $z=3$ $\rho_x=6.026 \text{ г/см}^3$
2	$13^\circ 49'$	40	3.2282	3.2275	100.007	
3	$14^\circ 23'$	100	3.1035	3.1039	102	
4	$15^\circ 59'$	20	2.7992	2.7995	104	
5	$17^\circ 57'$	20	2.5013	2.5011	009	
6	$20^\circ 02'$	10	2.2508	2.2510	0010	
7	$26^\circ 26'$	10	1.7320	1.7315	0013	

В структуре $TiCoS_2$ существуют группы из четырех равноотстоящих друг от друга слоев из атомов Ti, Co, S(1) и S(2) в одной и той же упаковочной позиции. В тригональной ячейке содержатся три такие взаимопроникающие группы. В структуре атомы Co центрируют тригональные призмы из атомов S, а атомы Ti окружены тетраэдрически атомами S. Каждый атом S(1) окружен тетраэдрически тремя атомами Co и одним атомом Ti, а атомы S(2) центрируют тригональные призмы из трех атомов Co и трех атомов Ti.

Изложенное выше позволяет заключить, что соединение $TiCoS_2$ имеет кристаллическую решетку тригональной сингонии, параметры которой в гексагональных осях определяются значениями: $a=3.726 \text{ Å}$, $c=22.510 \text{ Å}$, $c/a \sim 6.04$, число формульных единиц в элементарной ячейке $z=3$, рентгеновская плотность $\rho_x=6.026 \text{ г/см}^3$. При этом можно предположить, что кристалл $TiCoS_2$ является слоистым соединением, т.к. отношение c/a для данного кристалла достаточно большое (~ 6).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Намагниченность (σ) соединения $TiCoS_2$ измерена на маятниковом магнитометре Доменикалли, а парамагнитная восприимчивость (χ)-методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами: $h \approx 3 \text{ мм}$, $d \approx 2.5 \text{ мм}$. Спонтанная намагниченность (σ_s) при фиксированной температуре определена экстраполяцией намагниченности, измеренной при различных магнитных полях, на нулевое поле.

Электропроводность (σ) и коэффициент термоэдс (S) $TiCoS_2$ исследовались четырехзондовым компенсационным методом. Образец для измерений имел форму параллелепипеда с размерами $7.19 \times 4.83 \times 2.04 \text{ мм}$. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцах образцов.

Исследования проводились в температурном интервале $77 \div 400 \text{ К}$ в квазистатическом режиме, при этом скорость изменения температуры составляла 0.2 К/мин . Во время измерений образцы находились внутри азотного криостата и в качестве датчика температуры применялась дифференциальная медь-константовая термопара, спай которой стационарно закреплялся на кристаллодержателе вблизи образца. Опорный спай термопары стабилизировался при температуре таящего льда. Погрешность измерений намагниченности составляла 1%, парамагнитной восприимчивости -3%, электропроводности -2%, коэффициента термоэдс -4%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость удельной намагниченности от магнитного поля – $\sigma(H)$ для соединений $TiCoS_2$ при $T=77 \text{ К}$. Как видно, зависимость $\sigma(H)$ для $TiCoS_2$ характерна для веществ обладающих спонтанной намагниченностью. Увеличение парапроцесса в зависимости $\sigma(H)$ при 90 и 100К свидетельствует о приближении температуры магнитного превращения. Это видно из рис.3, где приведена температурная зависимость намагниченности $TiCoS_2$. Температура Кюри (T_c) этого соединения определена методом термодинамических коэффициентов [11] и оказалось равной 112К. Магнитный момент насыщения $TiCoS_2$ при 77К равен $0.36 \mu_B$.

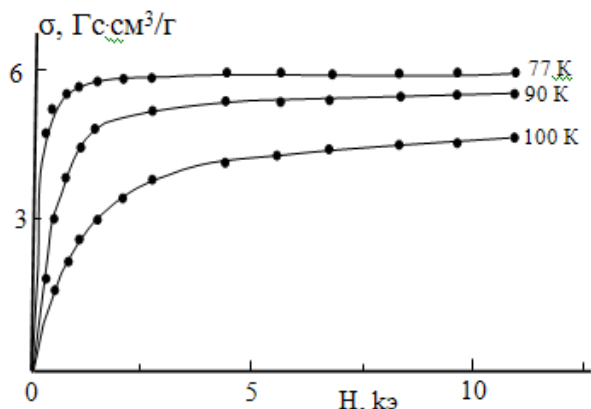


Рис.2. Зависимость удельной намагниченности TiCoS_2 от магнитного поля.

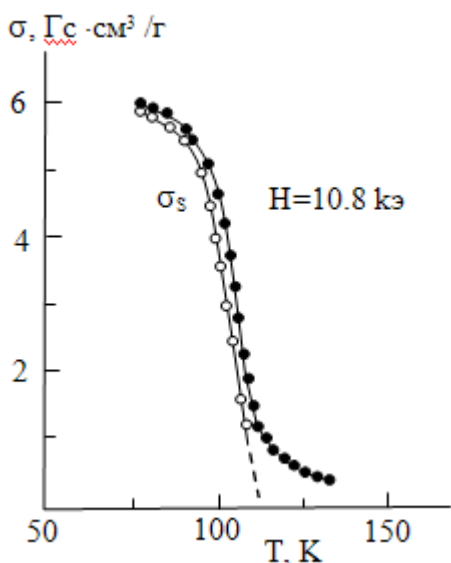


Рис.3. Температурная зависимость намагниченности TiCoS_2 .

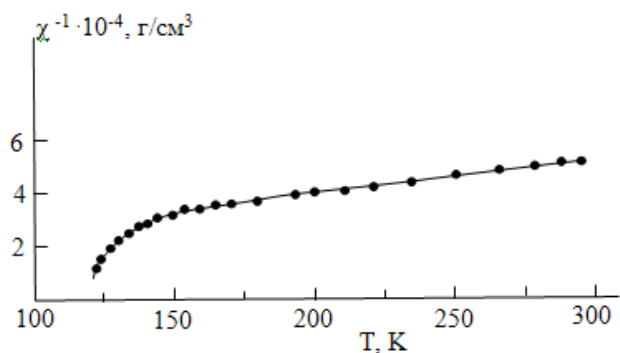


Рис.4. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости TiCoS_2 .

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости - $\chi^{-1}(T)$ TiCoS_2 имеет гиперболический вид (рис.4), что является признаком ферримагнетизма. Парамагнитная температура Кюри (T_p) TiCoS_2 определена экстраполяцией зависимости $\chi^{-1}(T)$ на ось температур и оказалось равной $\sim 120\text{K}$.

Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ рассчитано экспериментальное значение эффективного магнитного момента соединения TiCoS_2 , которое оказалось равным $4.6 \mu_B$. Теоретическое значение эффективного магнитного момента, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона Co^{3+} , равно $4.9 \mu_B$. Как видно, наблюдается некоторое отличие экспериментального и теоретического результата, которое говорит о том, что, по-видимому, в парамагнитной области ферримагнетика TiCoS_2 , в определенном температурном интервале имеется квазидвумерное магнитное упорядочение. Это предположение, подтверждается и в работе [12] авторы, которой исследовали низкотемпературную теплоемкость (в адиабатическом калориметре) TiCoS_2 и делают вывод, что слоистое соединение TiCoS_2 является двумерным ферримагнетиком, магнитная структура которого в парамагнитной области в интервале температур $120\text{-}180\text{K}$ находится в квазидвумерном магнитном упорядочении.

На рис. 5 приведена температурная зависимость электропроводности - $\sigma_3(T)$ и коэффициента термоэдс - $S(T)$ ферримагнетика TiCoS_2 . Как видно, $S(T)$ TiCoS_2 несколько увеличивается в температурном интервале $77\text{-}115\text{K}$, достигая максимальной величины при $T \approx 115\text{K}$. Затем по мере повышения температуры в окрестности $T \approx 225\text{K}$ наблюдается изменение типа проводимости от p- до n- типа. На рис.5 видно, что σ_3 TiCoS_2 уменьшается по мере увеличения температуры от 77K . В окрестности $T \approx 115\text{K}$ на зависимости $\sigma_3(T)$ соединения TiCoS_2 наблюдается излом, обусловленный рассеиванием p-типа носителей заряда на спиновых неоднородностях [13], образующихся при переходе спиновой системы из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное.

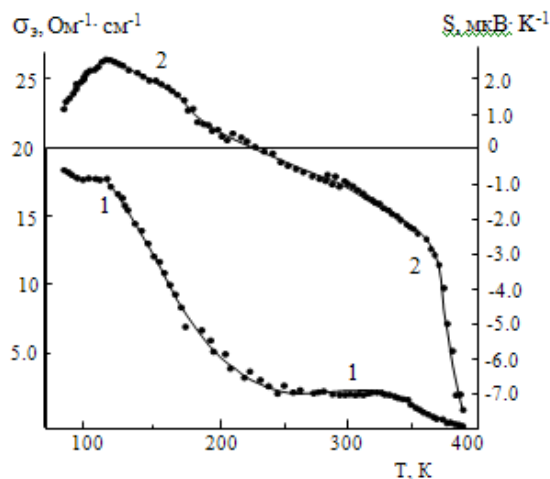


Рис.5. Температурная зависимость электропроводности (1) и коэффициента термоэдс(2) TiCoS_2 .

Отметим, что температура ($\sim 115\text{K}$), при которой на зависимостях $\sigma_3(T)$ и $S(T)$ TiCoS_2 (рис.5) имеет место аномалия, хорошо согласуется с температурой магнитного фазового перехода ($\sim 112\text{K}$) ферримагнетика TiCoS_2 (рис.3).

Изменение типа проводимости в TiCoS_2 от p до n-типа, связано с делокализацией 3d-электронов в парамагнитной области и участием их в переносе заряда.

Выше ~350К на зависимости $S(T)$ $TiCoS_2$ наблюдается, резкий спад в сторону отрицательных значений, и это, обстоятельство указывает на полуметаллический характер проводимости в $TiCoS_2$, так как уменьшение электропроводности (рис.5) наблюдается до $T \approx 250K$, затем σ , незначительно увеличивается в интервале 250-325К. Дальнейшее понижение проводимости $TiCoS_2$ в области 325-400К, связано с наступлением собственной проводимости $TiCoS_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования магнитных и электрических свойств слоистого соединения $TiCoS_2$ в интервале температур 77-400К показали, что данное соединение является ферримагнетиком и обладает полуметаллическим характером электропроводимости.

Обнаружено влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в слоистом ферримагнетике $TiCoS_2$.

Для того, чтобы однозначно выявить механизм влияния магнитного фазового перехода на перенос заряда в $TiCoS_2$ в интервале температур 2-400К планируются исследования магнитных и электрических свойств монокристаллических образцов слоистого ферримагнетика $TiCoS_2$ в зависимости от кристаллографических направлений (\parallel и \perp слоям).

Считаю своим долгом выразить признательность доктору физ.-мат. наук, проф. Ю.Г. Асадову за помощь в проведении рентгенографических исследований и индицировки полученных результатов.

-
- [1]. *К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Сневакова.* Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах. Новосибирск, Наука, 1983, 192 с.
- [2]. *A.Kutoglu.* Naturwissenschaften B, 61(3), 125 (1974)
- [3]. *A.Klepp, H.Boller.* Monatsh. Chem. B, 110 (5), 1045 (1979)
- [4]. *M.Rosenberg, A.Knulle, H.Sabrowsky, C.Platte.* Phys.Chem.Solids, 43 (2), 87 (1982)
- [5]. *Г.И.Маковецкий, Е.И.Касинский.* Неорган. материалы, 20(10), 1752 (1984)
- [6]. *Э.М.Керимова, Р.З.Садыхов, Р.К. Велиев.* Неорган. материалы, 37(2), 180 (2001)
- [7]. *Р.Г.Велиев, Р.З.Садыхов, Ю.Г.Асадов, Э.М.Керимова, А.И. Джаббаров.* Кристаллография, 53(1), 131 (2008)
- [8]. *М.А.Алджанов, А.А.Абдурагимов, С.Г.Султанова, М.Д.Наджафзаде.* ФТТ, 49 (2), 309 (2007)
- [9]. *M.Aljanov, M.Nadjafzade, Z.Seidov, M.Gasumov.* Turkish journal of physics, 20 (9), 1071 (1996)
- [10]. *Z. Seidov, H.Krug von Nidda, J.Hemberger, A. Loidl, G.Sultanov, E. Kerimova, A.Panfilov.* Phys.Rev. B, 65, 014433 (2001)
- [11]. *К.П. Белов, А.Н.Горяга.* ФММ, 2 (3), 441 (1956)
- [12]. *М.А.Алжанов, Е.М.Керимова, С.И.Мекхтиева, М.Д.Наджафзаде, С.Г.Султанова, Г.М.Ахмедова.* Fizika, 8(1), 20(2002)
- [13]. *Г.В.Лосева, С.Г.Овчинников.* В сб.: Физика магнитных материалов, под ред. В.А. Игнатченко, Г.А. Петраковского. Новосибирск, Наука, 60 (19)