

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$

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

Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева

НАН Азербайджана

AZ- 1143, Баку, пр. Г. Джавида 33

Показано, что соединения $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ являются ферримагнетиками и обладают полуметаллическим и металлическим характерами электропроводности, соответственно. Обнаружено влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в $TiCoS_2$.

Göstərilmişdir ki, $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ birləşmələri ferrimaqnitlər və uyğun olaraq elektrokeçiriciliyin metal və yarım metal xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Maqnit faza keçidinin $TiCoS_2$ -də yükdaşıyıcılara təsiri müşahidə olunmuşdur.

It was shown that $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ compounds are ferrimagnetics and have semimetallic and metallic character of conductivity, respectively. The influence of magnetic phase transition on charge transport in $TiCoS_2$ have been found.

Низкосимметричность кристаллической структуры магнетиков типа $TiMeX_2$ (где, $Me=3d$ -металл; $X=S, Se, Te$) [1-7] предопределяет зависимость их магнитных и электрических свойств от основных кристаллографических направлений, в некоторых случаях – вплоть до возникновения низкоразмерного эффекта, когда магнитная структура магнетика в парамагнитной области, в определенном температурном интервале находится в «квазидвумерном» или «квазиодномерном» магнитном упорядочении (модель Изинга-Гейзенберга) [8-12]. Такие магнитные структуры, в частности, двумерные ферро- и ферримагнетики, обладающие полупроводниковым или полуметаллическим характером электропроводности, могут быть базовыми материалами для спин-электроники.

Учитывая вышеизложенное, сплавлением химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении, были синтезированы $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$. Синтез проводился в электропечи, эвакуированных до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах. Для предотвращения взрыва ампул температура электропечи повышалась до температуры плавления серы (391 К), селена (493 К) и поддерживалась в течение трех часов. После этого температура печи плавно повышалась до температуры ~ 1100 К, при которой ампулы выдерживались в течение 72 часов. Затем продукт реакции измельчался и синтез повторялся. После этого образцы приводились в порошкообразное состояние, спрессовывались и в эвакуированных кварцевых ампулах подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре ~ 600 К в течение 480 часов.

Так как магнитная структура магнетика формируется его кристаллической структурой, то прежде должны быть проведены рентгенографические исследования: определение типа кристаллической структуры, сингонии и параметров кристаллической решетки, которые в совокупности позволили бы предположить к какой - слоистой или цепочечной структуре может быть отнесен конкретный синтезированный кристалл типа $TiMeX_2$ (где, $Me=3d$ -металл; $X=S, Se, Te$).

Рентгенографический анализ образцов $TiCoS_2$ и $TiCoSe_2$, специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре (~ 300 К) на

дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, $\lambda=1.5418$ Å, 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. представлены дифрактограммы кристаллов $TiCoS_2$ (а) и $TiCoSe_2$ (б). Кристаллы $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ легко расслаиваются и от естественной поверхности слоев с размерами $5 \times 5 \times 1$ мм в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ были зафиксированы семь отражений от $TiCoS_2$ и четырнадцать – от $TiCoSe_2$. По этим отражениям были рассчитаны параметры кристаллической решетки $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$. Результаты расчета приведены в таблицах 1;2.

В структуре $TiCoS_2$ и $TiCoSe_2$ существуют группы из четырех равноотстоящих друг от друга слоев из атомов Ti, Co, S(1) или Se(1) и S(2) или Se(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(Se), а атомы Ti окружены тетраэдрически атомами S(Se). Каждый атом S(1) или Se(1) окружен тетраэдрически тремя атомами Co и одним атомом Ti, а атомы S(2) или Se(2) центрируют тригональные призмы из трех атомов Co и трех атомов Ti.

Изложенное выше позволяет заключить, что соединения $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ имеют кристаллическую решетку тригональной сингонии, параметры которой в гексагональных осях определяются значениями: $a=3.726$ Å, $c=22.510$ Å, $c/a \sim 6.04$, число формульных единиц в элементарной ячейке $z=3$, рентгеновская плотность $\rho_x=6.026$ г/см³ и $a=3.746$ Å, $c=22.770$ Å, $c/a \approx 6.08$, $z=3$, $\rho_x=7.365$ г/см³ соответственно. При этом можно предположить, что кристаллы $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$ являются слоистыми магнетиками, т.к отношение c/a для обоих кристаллов достаточно большое (~ 6).

Методом Фарадея на магнитоэлектрических весах в интервале температур 77-300К исследована парамагнитная восприимчивость (χ) соединений $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$. При этом погрешность измерений составляла $\sim 3\%$.

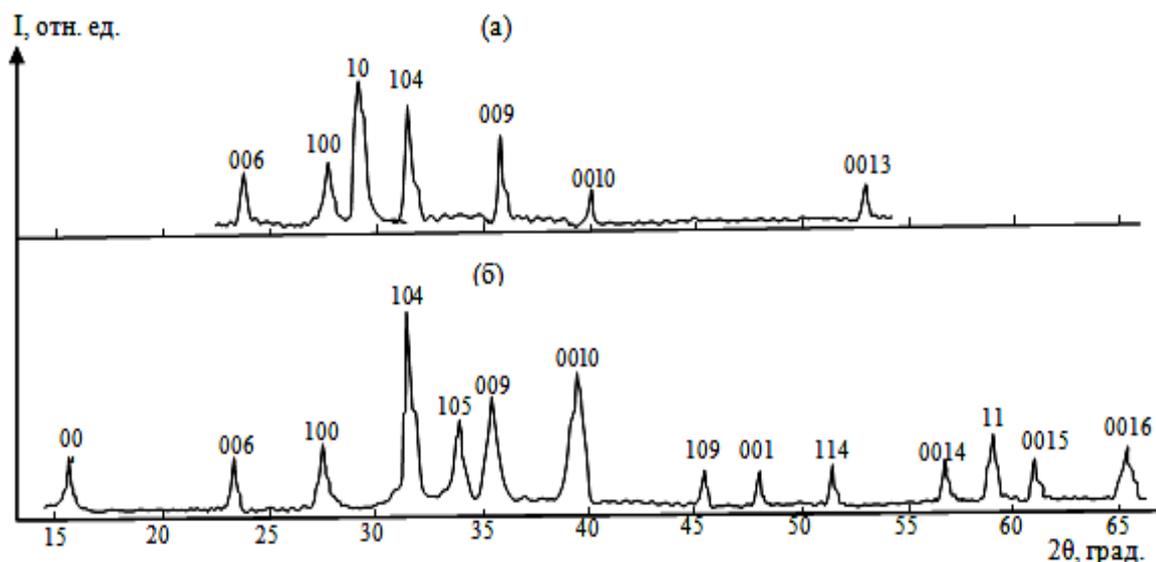


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов TiCoS₂(а), TiCoSe₂(б).

Таблица 1.

Расчет дифрактограммы кристалла TiCoS₂

№	θ	$1/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	hkl	Параметры элементарной ячейки
1	11°51'	40	3.7532	3.7517	006	Тригональная a=3.726 Å c=22.510 Å z=3 $\rho_x=6.026\text{г/см}^3$
2	13°49'	40	3.2282	3.2275	100.007	
3	14°23'	100	3.1035	3.1039	102	
4	15°59'	90	2.7992	2.7995	104	
5	17°57'	40	2.5013	2.5011	009	
6	20°02'	10	2.2508	2.2510	0010	
7	26°26'	10	1.7320	1.7315	0013	

Таблица 2.

Расчет дифрактограммы кристалла TiCoSe₂

№	θ	$1/I_0$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	hkl	Параметры элементарной ячейки
1	7°47'	10	5.6935	5.6930	004	Тригональная a=3.746 Å c=22.770 Å z=3 $\rho_x=7.365\text{г/см}^3$
2	11°43'	20	3.7957	3.7953	006	
3	13°45'	30	3.2445	3.2444	100	
4	15°52'	100	2.8196	2.8182	104	
5	16°57'	40	2.6446	2.6425	105	
6	17°44'	50	2.5309	2.5302	009	
7	19°47'	10	2.2781	2.2772	0010	
8	22°44'	10	1.9951	1.9952	109	
9	23°58'	10	1.8980	1.8977	0012	
10	25°40'	50	1.7795	1.7794	114	
11	28°20'	20	1.6243	1.6266	200.0014	
12	29°31'	10	1.5646	1.5649	118	
13	30°31'	20	1.5181	1.5181	0015	
14	32°48'	20	1.4233	1.4233	0016	

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ обоих соединений имеет гиперболический вид (рис.2), что является признаком ферримагнетизма.

Парамагнитная температура Кюри (T_p) определена экстраполяцией зависимости $\chi^{-1}(T)$ на ось температур и оказалось равной $\sim 120\text{K}$ (TiCoS_2) и $\sim 75\text{K}$ (TiCoSe_2).

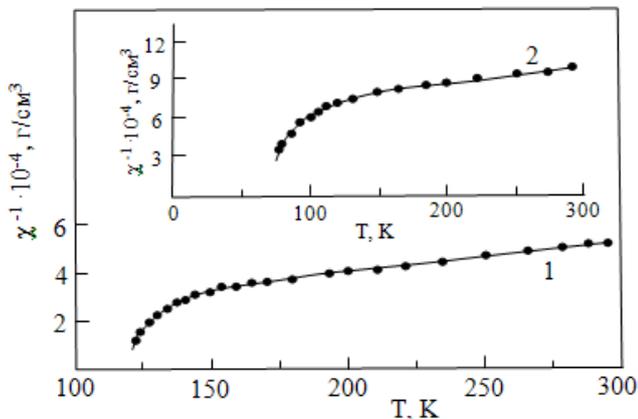


Рис.2. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости TiCoS_2 (1), TiCoSe_2 (2).

Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ рассчитаны экспериментальные значения эффективного магнитного момента исследованных соединений, которые оказались равными $4.6\mu_B$ (TiCoS_2) и $4.85\mu_B$ (TiCoSe_2). 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 хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими. Как видно, для TiCoS_2 наблюдается некоторое отличие экспериментального и теоретического результата, которое говорит о том, что в парамагнитной области ферримагнетика TiCoS_2 в определенном температурном интервале имеется квазидвумерное магнитное упорядочение. Это предположение подтверждается и в работе [13], 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 120-180K находится в квазидвумерном магнитном упорядочении.

Электропроводность (σ_3), измеренная с точностью до 2%, и коэффициент термоэдс (S) TiCoS_2 , TiCoSe_2 (точность измерений $\sim 4\%$) исследовались четырехзондовым компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами $7.19 \times 4.83 \times 2.04\text{мм}$ (TiCoS_2) и $9.76 \times 4.81 \times 2.39\text{мм}$ (TiCoSe_2). Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцах образцов. Исследования электрических свойств проводились в температурном интервале 77-400K.

На рис.3 приведена температурная зависимость электропроводности - $\sigma_3(T)$ и коэффициента термоэдс $S(T)$ ферримагнетика TiCoS_2 . Как видно из рисунка, $S(T)$ TiCoS_2 несколько увеличивается в температурном интервале 77-115K, 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. Из рис.3 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, по-видимому, рассеиванием p-типа носителей заряда на спиновых неоднородностях [14], образующихся при переходе спиновой системы из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное.

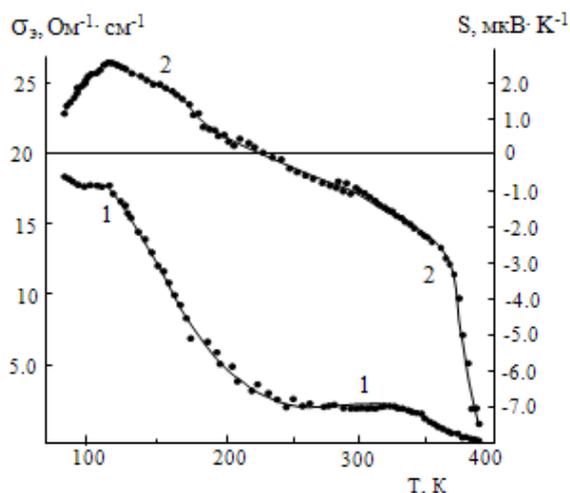


Рис.3. Температурная зависимость электропроводности (1) и коэффициента термоэдс(2) TiCoS_2 .

Отметим, что температура ($\sim 115\text{K}$), при которой на зависимостях $\sigma_3(T)$ и $S(T)$ TiCoS_2 (рис.3) имеет место аномалия, хорошо согласуется с температурой магнитного фазового перехода ($\sim 112\text{K}$) ферримагнетика TiCoS_2 [15].

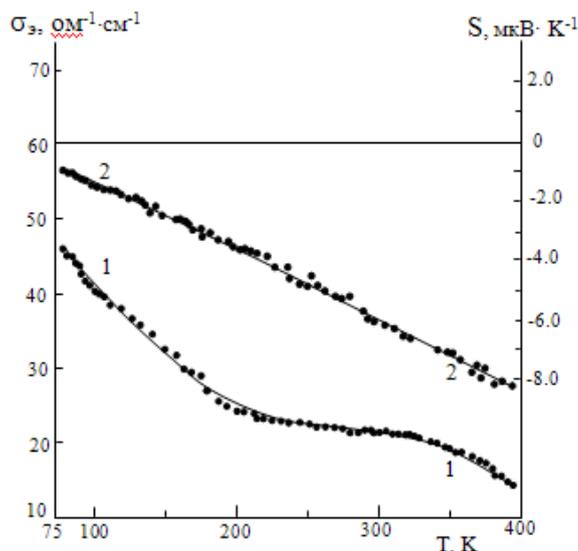


Рис.4. Температурная зависимость электропроводности (1) и коэффициента термоэдс (2) TiCoSe_2 .

Изменение типа проводимости в TiCoS_2 от p- до n-типа, по-видимому, связано с делокализацией 3d – электронов в парамагнитной области и участием их в переносе заряда. Выше $\sim 350\text{K}$ на зависимости $S(T)$ TiCoS_2 наблюдается резкий спад в сторону

отрицательных значений, и это обстоятельство указывает на полуметаллический характер проводимости в TlCoS_2 , так как уменьшение электропроводности (рис.3) наблюдается до $T \approx 250\text{K}$, затем σ , незначительно увеличивается в интервале 250-325K. Дальнейшее понижение проводимости TlCoS_2 в области 325-400K, по-видимому, связано с наступлением собственной проводимости TlCoS_2 .

На рис.4 представлена температурная зависимость электропроводности - $\sigma_3(T)$ и коэффициента термоэдс - $S(T)$ соединения TlCoSe_2 . Как видно, зависимости $\sigma_3(T)$ и

$S(T)$ TlCoSe_2 имеют металлический характер во всем исследованном температурном интервале.

Таким образом, как показали наши исследования TlCoS_2 и TlCoSe_2 оказались ферримагнетиками с низкосимметричной кристаллической структурой. При этом магнитная структура TlCoS_2 в парамагнитной области квазидвумерна. Поэтому двумерный ферримагнетик TlCoS_2 вследствие своего полуметаллического характера электропроводности может быть базовым материалом для спин-электроники. Ферримагнетик TlCoSe_2 обладает металлическим характером проводимости.

-
- [1]. *Y Laurent, P. Picot, R. Pierot*, Bull. Soc. Franc. Miner et Cristallogr., Paris, (1969) 38.
- [2]. *A. Kutoglu*, Naturwissenschaften B.61, №3 (1974) 125.
- [3]. *M. Zabel, K. Range, Z. Naturforsch.*, 34, №1 (1979) 1.
- [4]. *K. Klepp, H. Boller*, Monatsh. Chem., 110, №5, (1979) 1045/
- [5]. *M. Rosenberg, A. Knulle, H. Sabrowsky, C. Platte*, Phys. Chem. Solids, 43, №2, (1982)87.
- [6]. *Г. И. Маковецкий, Е.И. Касинский*, Неорган. Материалы, 20, №10, (1984) 1752.
- [7]. *К.С.Александров, Н.В.Федосеева, И.П. Сневакова*, Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах. Новосибирск. (1983). 48 с.
- [8]. *М.А.Алджанов, А.А.Абдуррагимов, С.Г.Султанова, М.Д.Наджафзаде*, ФТТ, 49, №2. (2007.) 309.
- [9]. *M.Aljanov, M.Nadjafzade, Z.Seidov, M.Gasimov*, Tr. J. Physics.,20, №9 (1996) 1071.
- [10]. *M. Aljanov, N.G. Guseinov, G.D. Sultanov and M.D. Nadjafzade*, Physics., Stat. Sol. (b) 159, №2 (1990) K. 107.
- [11]. *Z.Seidov, H. Krug von Hidda, J. Hemberger, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova and Panfilov*, Phys.Rev.B. 65 (2001) 014433.
- [12]. *M. Aljanov, E. Kerimova, S. Mechtieva, M. Nadjafzade, G. Sultanov, G. Akhmedova*, Fizika, 8 №1 (2002) 20.
- [13]. *Г.В. Лосева, С.Г. Авчинников, В. Сб:* Физика магнитных материалов, под. Ред. В.А. Игнатченко, Петраковского, Новосибирск (1983) 60.
- [14]. *Р.З. Садыхов, Е. М.Керимова, Ю.Г. Асадов, Р.К. Велиев*, ФТТ, 42, №8 (2000) 1449
- [15]. *Р.К. Велиев, Р.З. Садыхов, Ю.Г. Асадов, Е. М.Керимова, А.И. Джаббаров*, Кристаллография, 53, №1. (2008) 131.