

**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $TMeX_2$
($Me=3d$ металл; $X=S, Se, Te$), ОБЛАДАЮЩИХ НИЗКОСИММЕТРИЧНОЙ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ**

Р.Г.ВЕЛИЕВ

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Магнитная восприимчивость соединений $Tl(Cr, Mn, Fe, Co)S_2(Se_2)$ выявила, что $TlCrS_2$, $TlCrSe_2$ являются двумерными ферромагнетиками, $TlMnS_2$ и $TlMnSe_2$ - антиферромагнетиками, $TlFeS_2$ и $TlFeSe_2$ - одномерными антиферромагнетиками, а $TlCoS_2$ и $TlCoSe_2$ – ферримагнетиками.

ВВЕДЕНИЕ

Низкосимметричность кристаллической структуры магнитных соединений типа $TMeX_2$ (где $Me=3d$ –металл; $X=S, Se, Te$) [1-5] 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) [6-9].

По модели Изинга-Гейзенберга поведение низкоразмерных спиновых систем в области высоких температур (парамагнитная область) и в окрестности фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние имеет специфические особенности, резко отличающиеся от поведения трехмерных спиновых систем. Например, магнитная восприимчивость в парамагнитной области характеризуется наличием широкого максимума, который характеризует сильно развитый ближний магнитный порядок при $T \gg T_{N3D}$, а на температурной зависимости теплоемкости наблюдается аномалия с явным отклонением от λ -типа [10]. Такие магнитные структуры, в частности, полупроводниковые двумерные ферро- и ферримагнетики, могут быть базовыми материалами для спин-электроники. Поэтому поиск новых магнетиков на основе соединений $TMeX_2$ (где $Me=3d$ –металл; $X=S, Se, Te$), в магнитном отношении обладающих различными типами магнитного упорядочения, является весьма актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Составы $Tl(Cr, Mn, Co)S_2(Se_2)$ были синтезированы из навесок химических элементов, $d_{pdtityys}$ в стехиометрическом соотношении, в электрической печи в вакуированных до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах. Предварительно хром (Cr) в шаровой мельнице приводился в порошкообразное состояние. Синтез проводился методом наклонной печи при температуре ~ 1050 К и длился 72 часа. Затем продукт реакции тщательно измельчался и синтез повторялся. После этого полученные образцы приводились в порошкообразное состояние, спрессовывались и в вакуированных кварцевых ампулах подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре ~ 600 К в течение 480 часов.

Рентгенографический анализ образцов, специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре (~ 300 К) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, длина волны $\lambda=0,15418$ нм, режим 35кВ, 10мА). Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0,01^\circ$. Использовался режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определены по максимуму интенсивности. В эксперименте ошибка определения углов отражений не превышала $\Delta\theta = \pm 0,02^\circ$.

В интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ были зафиксированы дифракционные отражения от образцов $TiCrS_2$, $TiCrSe_2$, $TiMnS_2$, $TiMnSe_2$, $TiCoS_2$, $TiCoSe_2$. В Таблице 1. представлены результаты индексировки этих отражений в табулированном виде

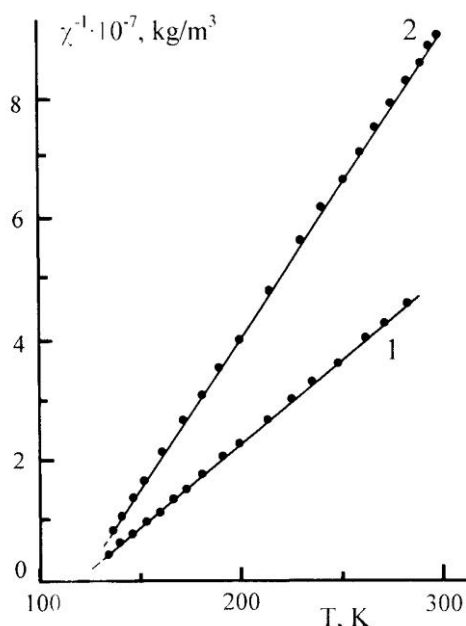
Таблица 1.

Параметры кристаллической решетки соединений $Ti(Cr, Mn, Co)S_2, Se_2$.

Соединение	Сингония	a, нм	c, нм	z	ρ_x , кг/м ³
$TiCrS_2$	гексагон.	0,3538	2,1962	3	6705
$TiCrSe_2$	гексагон.	0,3707	2,2688	3	6186
$TiMnS_2$	тетрагон.	0,774	3,061	20	6402
$TiMnSe_2$	гексагон.	0,653	2,396	8	6713
$TiCoS_2$	тригон.	0,3726	2,251	3	6026
$TiCoSe_2$	тригон.	0,3746	2,277	3	7365

Магнитная восприимчивость χ синтезированных соединений измерялась методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами $h \approx 3$ мм, $d \approx 2,5$ мм. Исследования проводились в температурном интервале $77 \div 300$ 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-константановая термопара, спай которой стационарно закреплялся на кристаллодержателе вблизи образца. Опорный спай термопары стабилизировался при температуре тающего льда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ



На Рис.1 приведена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ соединений $TiCrS_2$ и $TiCrSe_2$, которая имеет вид, характерный для ферромагнитных материалов. Парамагнитная температура Кюри (T^p_c), определенная экстраполяцией зависимости $\chi^{-1}(T)$ на ось температур, равна ~ 115 К для $TiCrS_2$ и ~ 120 К для $TiCrSe_2$. Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ рассчитан эффективный магнитный момент (μ_{eff}), который оказался равным $3,26 \mu_B$ для $TiCrS_2$ и $3,05 \mu_B$ для $TiCrSe_2$. Теоретическое значение, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона хрома (Cr^{3+}), равно $3,85 \mu_B$.

Рис.1.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $TiCrS_2$ (1) и $TiCrSe_2$ (2).

Отметим, что в работе [4] получены более близкие к теоретическому значению величины экспериментального эффективного магнитного момента — $3,59 \mu_B$ и $3,71 \mu_B$ соответственно для $TiCrS_2$ и $TiCrSe_2$. В нашем случае достаточно большое отклонение μ_{eff} $TiCrS_2$ ($3,26 \mu_B$) и $TiCrSe_2$ ($3,05 \mu_B$) от теоретического значения ($3,85 \mu_B$) указывает на наличие квазидвумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области слоистых ферромагнетиков $TiCrS_2$ и

TiCrSe₂. Низкоразмерность магнитной структуры ферромагнетиков TiCrS₂ и TiCrSe₂ отмечается и в работах [6, 7].

Представленная на Рис.2 температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости соединений TiMnS₂ и TiMnSe₂ следует закону Кюри-Вейсса с экстраполяцией в область отрицательных температур, что свидетельствует о существовании антиферромагнитного обменного взаимодействия в этих соединениях. Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ рассчитаны экспериментальные значения эффективного магнитного момента TiMnS₂, TiMnSe₂, которые оказались равными 4,5 μ_B (TiMnS₂) и 4,7 μ_B (TiMnSe₂). Расчет теоретического значения эффективного магнитного момента (4,9 μ_B) произведен с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона Mn. Сравнение показывает некоторое отличие экспериментальных и теоретических результатов.

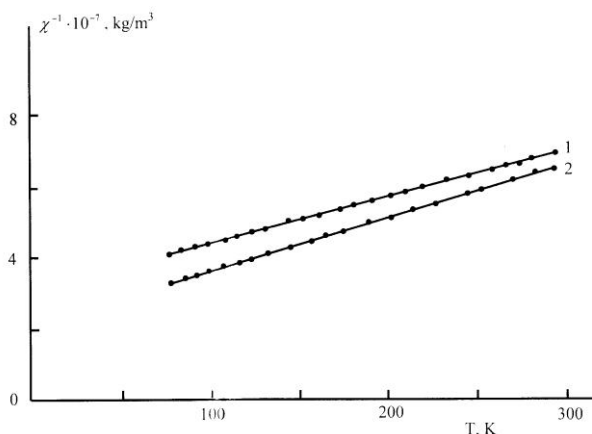


Рис.2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости TiMnS₂ (1), TiMnSe₂ (2).

В работе [9] в интервале температур 1,5÷400К методом Фарадея была исследована магнитная восприимчивость соединений TiFeS₂ и TiFeSe₂, обладающих цепочечной кристаллической структурой. На Рис.3 представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости TiFeS₂ и TiFeSe₂. Видно, что при температурах ~8К и ~10К наблюдаются аномалии, соответствующие трехмерному антиферромагнитному переходу (дальний магнитный порядок). Однако это обстоятельство осталось незамеченным авторами работы [9]. Трехмерные температуры Нееля, определенные ранее в [8], для TiFeS₂ и TiFeSe₂ оказались равными соответственно ~10К и ~12К. Что касается широких минимумов на зависимости $\chi^{-1}(T)$ [9] при T_{NID}=196К (TiFeS₂) и T_{NID}=290К (TiFeSe₂), то, как отмечается в работе [10], магнитная восприимчивость в парамагнитной области сильноанизотропного антиферромагнетика характеризуется наличием широкого максимума в случае $\chi(T)$ или широкого минимума – случай $\chi^{-1}(T)$, которые характеризуют сильноразвитый ближний магнитный порядок при T >> T_{N3D}, т.е., исходя из этого утверждения, можно сделать вывод, что в парамагнитной области TiFeS₂ выше температуры 8К формируется квазиодномерное магнитное упорядочение, которое сохраняется до 196К.

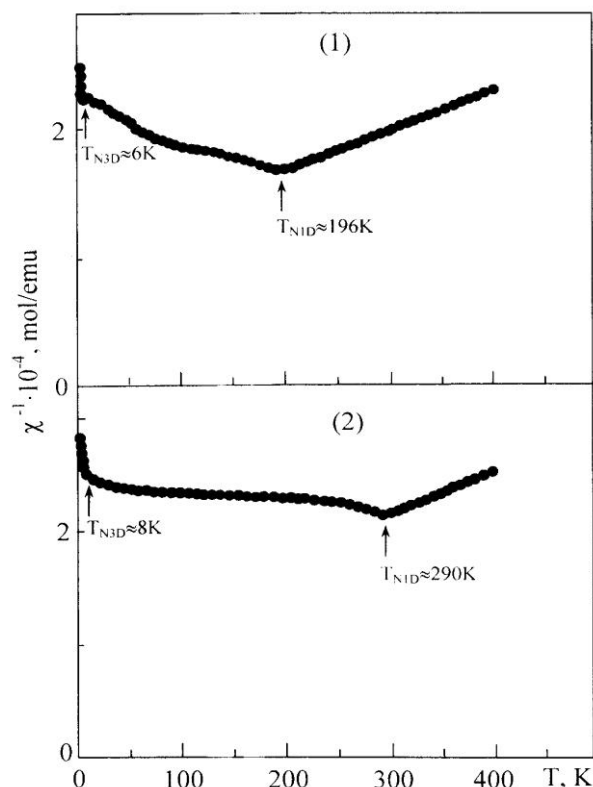
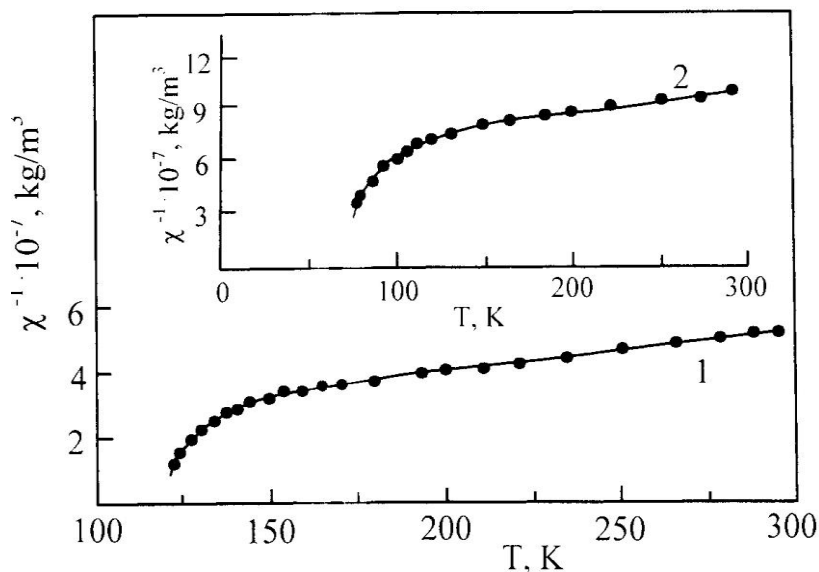


Рис.3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости TiFeS₂ (1), TiFeSe₂ (2) (рисунок с нашими комментариями соответствует публикации [9]).

Выше этой температуры наступает разупорядочение магнитной структуры сильноцепочечного антиферромагнетика $TlFeS_2$, а для $TlFeSe_2$ квазиодномерное магнитное упорядочение формируется выше температуры 10К и сохраняется до 290К. Выше этой температуры наступает разупорядочение магнитной структуры. На Рис.4 приведена температурная зависимость обратной магнитной



восприимчивости соединений $TlCoS_2$ и $TlCoSe_2$. Зависимость $\chi^{-1}(T)$ обоих этих соединений имеет гиперболический вид, что является признаком ферримагнетизма. Парамагнитная температура Кюри (T^p_c) определена экстраполяцией зависимости $\chi^{-1}(T)$ на ось температур и оказалась равной $\sim 120K$ для $TlCoS_2$ и $\sim 75K$ для $TlCoSe_2$.

Рис.4.

Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $TlCoS_2$ (1), $TlCoSe_2$ (2).

Из зависимости $\chi^{-1}(T)$ рассчитаны экспериментальные значения эффективного магнитного момента для $TlCoS_2$ и $TlCoSe_2$, которые оказались равными $4,6\mu_B$ ($TlCoS_2$) и $4,85\mu_B$ ($TlCoSe_2$). Теоретическое значение эффективного магнитного момента, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона кобальта (Co^{3+}), равно $4,9\mu_B$. Как видно, для $TlCoSe_2$ наблюдается хорошее согласие экспериментального и теоретического результатов, а для $TlCoS_2$ наблюдается некоторое отличие, которое говорит о том, что в парамагнитной области ферримагнетика $TlCoS_2$ в определенном температурном интервале имеется квазидвумерное магнитное упорядочение. Это предположение подтверждается и в работе [11], авторы которой исследовали низкотемпературную теплоемкость $TlCoS_2$ (в адиабатическом колориметре) и сделали вывод, что слоистое соединение $TlCoS_2$ является двумерным ферримагнетиком, магнитная структура которого в парамагнитной области в интервале температур $120\div 180K$ находится в квазидвумерном магнитном упорядочении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости соединений $TlMeX_2$ ($Me=Cr, Mn, Fe, Co$; $X=S, Se$) выявило, что $TlCrS_2$ и $TlCrSe_2$ являются двумерными ферромагнетиками; $TlMnS_2$ и $TlMnSe_2$ – антиферромагнетиками; $TlFeS_2$ и $TlFeSe_2$ – одномерными антиферромагнетиками, а $TlCoS_2$ и $TlCoSe_2$ – ферримагнетиками.

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

1. A.Kutoglu, *Naturwissenschaften B*, **61** (1974) 125.
2. K.Klepp, H.Boller, *Monatsh. Chem. B*, **110** (1979) 1045.
3. M.Zabel, K.Range, *Z.Naturforsch. B*, **34** (1979) 1.

4. M.Rosenberg, A.Knulle, H.Sabrowsky, C.Platte, *Phys. Chem. Solids*, **43** (1982) 87.
5. Г.И.Маковецкий, Е.И.Касинский, *Неорг. матер.*, **20** (1984) 1752.
6. М.А.Алджанов, А.А.Абдуррагимов, С.Г.Султанова, М.Д.Наджафзаде, *ФТТ*, **49** (2007) 309.
7. M.Aljanov, M.Nadjafzade, Z.Seidov, M.Gasumov, *Tr. J. Physics*, **20** (1996) 1071.
8. M.A.Aldzhanov, N.G.Guseinov, G.D.Sultanov, M.D.Nadzafzade, *Phys. Stat. Solidi B*, 159 (1990) K107.
9. Z.Seidov, H.Krug von Nidda, J.Hemberger, A.Loidl, G.Sultanov, E.Kerimova, A.Panfilov, *Phys. Rev. B*, **65** (2001) 014433.
10. К.С.Александров, Н.В.Федосеева, И.П.Спевакова, *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах, Новосибирск*, (1983) 48.
11. М.А.Алжанов, Е.М.Керимова, С.И.Мекхтиева, М.Д.Наджафзаде, С.Г.Султанова, Г.М.Ахмедова, *Fizika*, 8 (2002) 20.

AŞAĞI SİMMETRİK KRİSTALLİK STRUKTURA MALİK OLAN TlMeX₂ (Me = 3d – metall; X = S, Se, Te) TIPLİ BİRLƏŞMƏLƏRİNİN MAQNİTLƏNMƏ QABİLİYƏTİ

R.G.VƏLİYEV

Tl(Cr,Mn,Fe,Co)S₂(Se₂) birləşmələrinin maqnitlənmə qabiliyyəti göstərdi ki, TlCrS₂, TlCrSe₂ - ikiölçülü ferromaqnetik; TlMnS₂, TlMnSe₂ – antiferromaqnetik; TlFeS₂, TlFeSe₂ - birölçülü antiferromaqnetik; TlCoS₂, TlCoSe₂ isə ferrimaqnetik xüsusiyyətlərinə malik olurlar.

A MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF TlMeX₂ (Me = 3d – metall; X = S, Se, Te) COMPOUNDS HAVING LOWSYMMETRY CRYSTALIC STRUCTURE

R.G.VELIYEV

A magnetic susceptibility of Tl(Cr,Mn,Fe,Co)S₂(Se₂) compounds revealed that TlCrS₂, TlCrSe₂ are two-dimensional ferromagnetics, TlMnS₂ and TlMnSe₂ – have been antiferromagnetics, TlFeS₂ and TlFeSe₂ – one-dimensional antiferromagnetics, but TlCoS₂ and TlCoSe₂ are ferrimagnetics.

Редактор:Г.Султанов