

TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ BƏRK MƏHLULUNUN NÜMUNƏLƏRİNİN HAZIRLANMASI METODUNUN AFM FAZA KEÇİDİNƏ VƏ ELEKTRİK XASSƏLƏRİNİƏ TƏSİRİ

A.İ. CABBAROV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,
Bakı, AZ-1143, Azərbaycan
ayd.jabb@list.ru

TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulu təmiz elementlərdən birbaşa sintez yolu ilə alınmışdır. Alınmış bərk məhlulun termo-e.h.q. və elektrik keçiriciliyi 77-350K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 2.5%-li Ga bərk məhlulun nümünəsinin alınma üsulundan asılı olaraq Neel temperaturu monokristalda $T_N = 150$ K, preslənmiş nümunələrdə isə $T_N = 180,5$ K olur. Nümunənin termo-e.h.q.-in $T_N = 150$ K-də monokristalda və müvafiq olaraq preslənmiş nümunələrdə 255 K və 284 K-də p -tipindən n -tipinə keçməsi müşahidə olunur.

Açar sözləri: bərk məhlul, maqnit faza keçidi, aşqar, termoelektrik hərəkət qüvvəsi.

PACS: 541.123.3

GİRİŞ

Uzun illərdir ki, TiFe_{1-x}Ga_xS₂ bərk məhlulun (S, Se, Te) sistemləri maraqlı tədqiqat obyektləri kimi müxtəlif elmi mərkəzlərdə öyrənilir. Bu materiallara olan maraq isə ilk növbədə onların anizotrop yarımkəçirici olaraq, yüksək foto və rentgen həssaslığı ilə bərabər maqnit xassəsinə malik olmalarıdır [1, 2]. Göstərilən sistem birləşmələrinin digər maraqlı xüsusiyyətlərindən biri də onlarda temperaturdan asılı olaraq baş verən maqnit faza keçidinin (AFM) olmasıdır. Göstərilən sistem birləşmələrində digər maraqlı xüsusiyyətlərindən biri də ondan ibarətdir ki, bərk məhlullar əsasında onların fiziki parametrlərini dəyişmək olar.

Bunları nəzərə alaraq ədəbiyyatda [3, 4] müəlliflər uyğun olaraq TiFeS₂ və TiGaS₂ tərkibli üçqat birləşmə kristallarını almış, onların rentgen faza analizlərini aparmışlar. Müəyyən olunmuşdur ki, TiFeS₂ qəfəs parametrləri $a=11.636\text{Å}$, $b=5.304\text{Å}$, $c=6.799\text{Å}$, $\beta=116.7^\circ$ fəza qrupu $C2/m$ olan monoklin quruluşa malikdir [3] və TiGaS₂ qəfəs parametri $a=10.299\text{Å}$, $b=10.284\text{Å}$, $c=15.175\text{Å}$, $\beta=99.603^\circ$ fəza qrupu $C2/c$ olan monoklin quruluşlu fazadır [4]. TiFeS₂ və TiGaS₂ polikristallarda və onların bərk məhlullarında TiFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x=0; 0.01; 0.025; 0.05; 0.075$) otaq temperaturlarında Ritveld metodu ilə uyğun qəfəs parametrləri hesablanmışdır [5]. Müəyyən edilmişdir ki, TiFeS₂ kristalının qəfəs parametrləri $a=11.65\text{Å}$, $b=5.29\text{Å}$, $c=6.81\text{Å}$, $\beta=116.87^\circ$ və TiGaS₂ kristalı üçün $a=10.29\text{Å}$, $b=10.27\text{Å}$, $c=15.16\text{Å}$, $\beta=99.44^\circ$ və bu [3, 4]-cü ədəbiyyata uyğundur. Göstərilmişdir ki, TiFe_{1-x}Ga_xS₂ ($x=0; 0.01; 0.025; 0.05; 0.075$) bu tərkibli bərk məhlullarda Ga aşqarının artması a parametrinin azalmasına, b parametrinin və β bucağının artmasına, c parametrinin praktiki olaraq dəyişməz qalmasına səbəb olur. Müəyyən edilmişdir ki, TiFe_{1-x}Ga_xS₂ kristalının qəfəs sabiti onun tərkibinin dəyişməsi (Ga – X) ilə onun bu üçqat bərk məhlulu alınır.

[6]-cı ədəbiyyatda TiGaS₂, TiFeS₂ və TiFe_{1-x}Ga_xS₂ kristallarının maqnit qavrayıcılığı və maqnitlənməsi tərkibdən və temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Bu temperatur asılılığından görünür ki, otaq temperaturunda TiGaS₂ diamaqnit, ancaq TiFeS₂

paramaqnit halındadırlar. TiFeS₂ kristalının maqnit qavrayıcılığının temperatur asılılığından görüldüyü kimi, bu maddədə antiferromaqnit keçidi var və bu maqnit faza keçidinin fiziki xassələri haqqında [7, 8 və 9]-ədəbiyyatda da göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, qalium (Ga) kationun artması ilə TiFe_{1-x}Ga_xS₂ bərk məhlulun maqnitlənmə əmsalı azalır və Neel (T_N) temperaturu azalır.

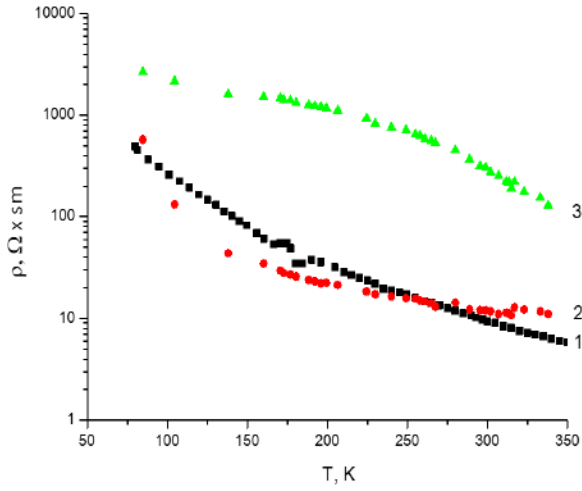
Bu iş isə TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun 77 – 350K tempetur intervalında, nümunənin alınma metodundan asılı olaraq, monokristal $P=1.5 \cdot 10^3$ kq/sm² təzyiqlə preslənmiş, əzilmiş və əzilərək ovulmuş monokristalların xüsusi müqavimətlərini (ρ), elektrikkeçiriciliyini (σ) və termo-e.h.q.-ni (S) tədqiq etməklə, antiferromaqnit (AFM) faza keçidinə 2.5% Ga kationun təsiri öyrənilir.

TƏDQIQAT METODU

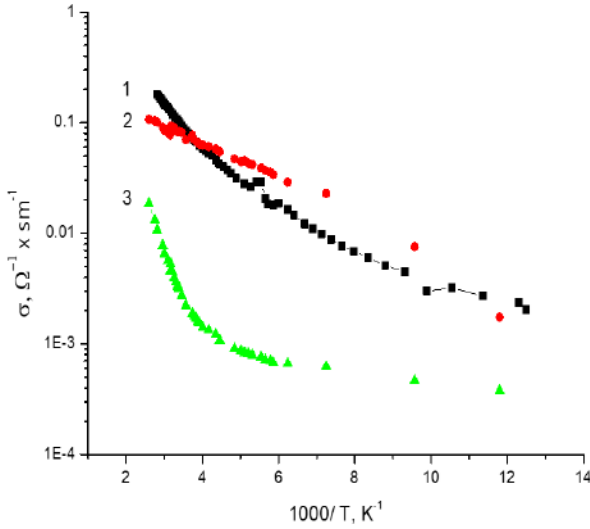
Üçqat birləşmələrin TiFeS₂ və TiGaS₂ sintezi xüsusi təmiz kimyəvi elementlərdən, yəni Ti (Ti-00), Fe (Fe-3N), Ga (Ga-5N) və S (xkt 16-5) ibarət olaraq, stexiometrik nisbətdə götürülür. Bu maddələrin sintezi [5]-ci ədəbiyyatda göstərilən qaydada aparılmış və [3, 4]-ə uyğundur.

TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun 77–350 K temperatur intervalında xüsusi müqaviməti (ρ), elektrikkeçiriciliyi (σ) və termo-e.h.q. (S) tədqiq edilmişdir. Xüsusi müqaviməti (ρ), elektrikkeçiriciliyi (σ) və termo-e.h.q. (S) tədqiq edilən nümunələrə kontaktlar misin elektrolitik çökdürülməsi yolu ilə vurulmuşdur. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun xüsusi müqavimətinin (ρ), elektrikkeçiriciliyinin (σ) və termo-e.h.q.-nin (S) ölçülməsi 3% dəqiqliklə, dörd zondlu üsulla yerinə yetirilmişdi.

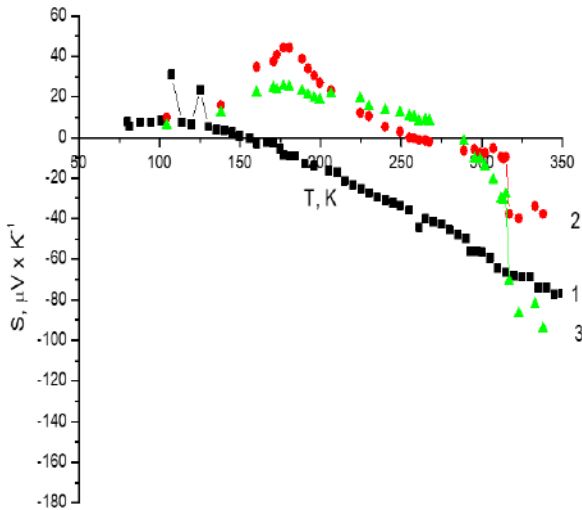
TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun üzərində aparılan təcürbi tədqiqatların nəticələri uyğun olaraq aşağıda verilən 1, 2, 3 şəkillərdə əksini tapmışdı. Bu kristallardan elektrik ölçüləri üçün nümunələr paralelepiped formasında olaraq: 1 – monokristal $14.48 \cdot 1.4 \cdot 1.26$ mm³, 2 - preslənmiş $10.9 \cdot 5.27 \cdot 1.0$ mm³ və 3 - ovulduqdan sonra preslənmiş $8.7 \cdot 5.09 \cdot 1.14$ mm³.



Şəkil 1. Xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığı:
1 – monokristal, 2 – preslənmiş monokristal və
3 - ovulub preslənmiş monokristal.



Şəkil 2. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı:
1 - monokristal, 2 - preslənmiş monokristal və
3 - ovulub preslənmiş monokristal.



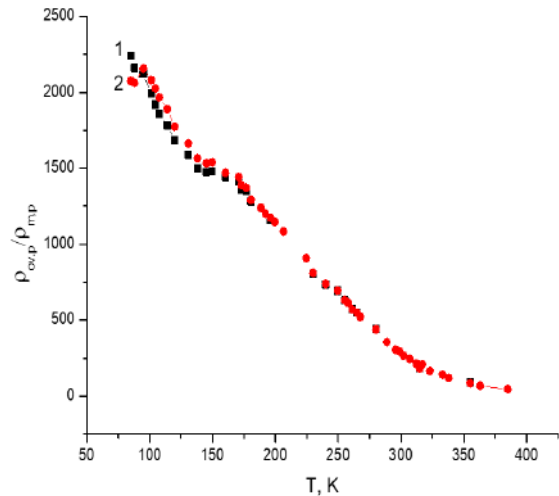
Şəkil 3. Termo-e.h.q. temperaturdan asılılığı:
1 - monokristal, 2 - preslənmiş monokristal və
3 - ovulub preslənmiş monokristal.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, Neel temperaturunda $\rho(T)$ -də müqavimət kiçik sınıma malik olur, bu da maqnit faza keçidinin yaratdığı anomaliyadır. Göstərilən şəkillərdə $\text{TlFe}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{S}_2$ bərk məhlulda antiferromaqnit faza keçidinin yaratdığı anomaliyanı göstərir [6].

Verilən əyriyənin mahiyyətini açmaq üçün [7] –ci ədəbiyyatda göstərilən ifadədən istifadə etmək daha əlverişli sayılmışdır. Bu ifadə belədir:

$$\Delta E_a = \frac{2k_B}{0.43} \left| \frac{\Delta \lg(\sigma)}{\Delta(1000/T)} \right|$$

Verilən ifadədə ΔE_a , eV - aktivləşmə enerjisi; $k_B = 0.87 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, k_B – Bolsman əmsalı; T, K – Kelvin şkalası ilə temperatur; σ , $\text{Om}\cdot\text{sm}$ – nümunənin elektrik keçiriciliyidir. $\lg(\sigma)$ asılılığından asanlıqla müxtəlif temperaturlar üçün aktivləşmə enerjisini də hesablamaq mümkündür. Belə ki, şəkil 2-dən görüldüyü kimi $\text{TlFe}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{S}_2$ nümunənin faza keçidinə qədər, yəni paramaqnit halında monokristalda (1), preslənmiş (2) və ovidularaq preslənmiş (3) nümunələrin aktivləşmə enerjiləri $\Delta E_{am} = 0.083 \text{ eV}$, $\Delta E_{ap} = 0.103 \text{ eV}$ və $\Delta E_{aov.p} = 0.337 \text{ eV}$, antiferromaqnit (AFM) halında isə $\Delta E_{am} = 0.137 \text{ eV}$, $\Delta E_{ap} = 0.063 \text{ eV}$ və $\Delta E_{aov.p} = 0.02 \text{ eV}$ olmuşdur. Bu enerji fərqi AFM faza keçidinə ayrılan enerjini göstərir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi $\text{TlFe}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{S}_2$ bərk məhlulun termo-e.h.q.-nin temperatur asılılığından müəyyən olunmuşdur. Monokristalda – 1, preslənmiş – 2 və ovidularaq preslənmiş – 3 fərqli nəticələr alınır. Belə ki, maqnit faza keçidində $\text{TlFe}_{0.975}\text{Ga}_{0.025}\text{S}_2$ bərk məhlulun termo-e.h.q.-nin Neel temperaturunda $S_m = 0$ ($T_N = 150\text{K}$) (əyri 1), $S_p = 44 \mu\text{V}$ ($T_N = 180.5\text{K}$) (əyri 2) və $S_{ov.p} = 24.8 \mu\text{V}$ (əyri 3) ($T_N = 180.5\text{K}$) qiymətlərini almışlar. Preslənmiş nümunələr $T = 255\text{K}$ və $T = 284\text{K}$ temperaturda uyğun olaraq $S_p = 0$ və $S_{ov.p} = 0$ qiymətlərini almışlar. Bu, onu göstərir ki, antiferromaqnit faza keçidi monokristalda (1) $T_N = 150\text{K}$ -də preslənmişlər və nümunələrdə (2 və 3) $T_N = 180.5\text{K}$ -də paramaqnit halına keçmişlər. $S_p = 0$ və $S_{ov.p} = 0$ termo-e.h.q.-nin bu qiymətləri AFM quruluşunun yaratdığı p -tip elektronların səpilməsini göstərir.



Şəkil 4. Ovulub preslənmiş $\rho_{ov,p}$ xüsusi müqavimətinin monokristalın ρ_m , preslənmiş monokristalın ρ_p xüsusi müqavimətlərinə nisbəti

TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulunun ovulmuş, preslənmiş nümunəsinin müqavimətinin ($\rho_{ov,p}$) monokristalın (ρ_m) və preslənmiş (ρ_p) nümunələrinə nisbəti şəkil 4-də göstərilmişdir. Bu şəkildə xüsusi müqavimətin temperatur asılılığında 150-180K intervalında anomalıya Neel temperaturundakı AFM maqnit faza keçidini biruzə verir. Bu həm də monokristalın müqavimətinin mexaniki təsirdən asılı olmadığını göstərir.

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, Neel temperaturunda $\rho(T)$ -də müqavimət kiçik sınıma malik olur ki, bu da sıçrama prosesinin aktivləşmə enerjisinin dəyişməsi ilə izah olunur. Eksperiment nəticələrindən aydın olur ki, $T < 180.5K$ qiymətlərində TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ nümunəsinin keçiriciliyi, temperaturdan asılı olmayaraq, kristalın antiferromaqnit nizamlılığının ($T_N=180.5K$) dağılması ilə əlaqədar ola bilər. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun (şəkil 2) $\sigma(1000/T)$ asılılığının aşağı hissəsində temperaturun azalması ilə monoton azalma müşahidə olunur. Bu maddənin paramaqnit halında aktivasiya enerjisi monokristalda $-1 \Delta E_{am}=0.083$ eV, preslənmiş $-2 \Delta E_{ap}=0.103$ eV və ovularaq preslənmiş $-3 \Delta E_{aov,p}=0.337$ eV, ancaq antiferromaqnit halında $1-\Delta E_{am}=0.137$ eV, $2-\Delta E_{ap}=0.063$ eV və $3-\Delta E_{aov,p}=0.02$ eV olmuşdur. Bu enerji fərqi AFM faza keçidinə ayrılan enerjini göstərir. 80-180 K temperatur intervalında (maqnit nizamlılıq halı) bərk məhlulda keçiriciliyin bu halı, Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış yükdaşıyıcıların yaranan ensiz enerji zolağıdır [4, 5]. Bu halı Mott koordinatlarında $lg(\sigma)=f(T^{-1/4})$ yenidən qurulmuş keçiriciliyin temperatur asılılığı da sübut etmişdir və Fermi səviyyəsi yaxınlığında lokallaşmış halların sıxlığı $N_F=2.9 \cdot 10^{19} \text{eV}^{-1} \text{sm}^{-3}$ oldu-

ğunu göstərmişdir [4]. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun termo-e.h.q.-nin temperatur asılılığı $S(T)$ şəkil 3-də verilmişdir. $T_N=150K$ -də TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ monokristalının termo-e.h.q.si - $S(T)$ asılılığında işarənin inversiyası ilə baş verir. Bu da d -elektronlarının yaratdığı spin düzülüşünün dağılması nəticəsində p -tip termo-e.h.q.-nin n -tip olmasına səbəb olmuşdur. Temperaturun sonrakı artması əvvəllər tamamilə dolmuş alt zonanın boşalmasına səbəb olur. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulu üçün aparılan maqnit tədqiqatları göstərmişdir ki, monokristallar üçün $T_N = 150K$, preslənmiş nümunələr üçün isə $T_N = 180.5K$ temperaturlarında nümunələrdə maqnit faza keçidinin əmələ gəlməsi baş verir. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ bərk məhlulun monokristallarının maqnit qavrayıcılığının ölçülməsi, 2-400 K temperatur intervalında kvazı-birölçülü antiferromaqnitlər üçün xarakterik olan halın maqnit tədqiqatları ilə uzlaşmasını sübut etdi [6, 7].

NƏTİCƏ

Müəyyən edilmişdir ki, bərk məhlulun 2.5% Ga aşqarlı nümunəsinin alınma metodundan asılı olaraq, Neel temperaturu monokristalda $T_N = 150K$, preslənmiş nümunələrdə $T_N=180.5K$ olaraq dəyişir. TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ nümunəsinin termo-e.h.q. monokristalda $T_N = 150K$, preslənmişlərdə isə uyğun olaraq 255K və 284K tip dəyişmə müşahidə edilir. Bu, maqnit faza keçidinin p -tipi dəyişmənin yaratdığı ensiz enerji zolağının tam dağılmasını göstərir. Həmçinin qeyd etmək lazımdır ki, nümunələrdə mexaniki təsir nəticəsində p tipdən n tipə dəyişmə keçidləri müşahidə olunur.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] <i>E.M. Керимова</i>. Кристаллофизика низкоммерных халькогенидов. Баку: Изд-во, «ЕЛМ», 2012. 712с.</p> <p>[2] <i>А.У.Шелег, В.Г.Гуртовой, В.А.Чумак, С.Н.Мустафаева, Э.М. Керимова</i>. Рентгенографические исследования кристаллов системы TiFe_{1-x}Ga_xS₂/Сборник докладов 6-ой Межд. Конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2013), Минск, Беларусь, 15-18 октября, 2, 2013, 132-134.</p> <p>[3] <i>G.E.Delgado, A.J.Mora, F.V.Perez, J.Gonzalez</i>. Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide, TiGaS₂, Physica B, 391, 2007, 385– 388.</p> | <p>[4] <i>С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, А.И.Джаббаров</i>. Изв. НАН Азербайджана. Сер. Физика и астрономия, т. XXXIV, № 5, 2014, с. 56-60.</p> <p>[5] <i>С.Н.Мустафаева, М.М.Асадов, С.Б. Кязимов и др.</i> Неорганические Материалы, т.48, 2012, с.1110–1113.</p> <p>[6] <i>К.И. Янушкевич, В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег и др.</i> Изв. НАН Беларуси. Сер. Физ-мат наук, Минск, № 3, 2013, с. 29-35.</p> <p>[7] Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам. Под редакцией <i>К.В. Шалимовой</i>. М.: Изд-во «Высшая школа», 1967. - 464 с.</p> |
|--|---|

A. I. Jabbarov

INFLUENCE OF THE METHOD OF PREPARATION OF TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ SAMPLES ON THE AFM PHASE TRANSITION

A solid solution of the composition TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S₂ was obtained by direct synthesis from the initial elements. The thermo-emf and electrical conductivity of the obtained solid solution have been studied in the temperature range 77-350K. It was found that, depending on the method for preparing a 2.5% Ga solid solution sample, the Néel temperature changes from $T_N = 150$ K in a single crystal to $T_N = 180.5$ K in pressed samples. The thermo-emf of the sample is observed to pass from p -type to n -type in a single crystal at $T_N = 150$ K and in pressed samples at 255 K and 284 K, respectively.

A.I. SABBAROV

А. И. Джаббаров

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S_2$
НА АФМ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Методом прямого синтеза из исходных элементов получен твердый раствор состава $TiFe_{0.975}Ga_{0.025}S_2$. Изучены термо-эдс и электропроводность полученного твердого раствора в интервале температур 77-350К. Установлено, что в зависимости от способа получения образца твердого раствора 2.5% Ga температура Нееля изменяется от $T_N = 150K$ в монокристалле до $T_N = 180.5K$ в прессованных образцах. Наблюдается переход термо-эдс образца от p -типа к n -типу в монокристалле при $T_N = 150K$ и в прессованных образцах 255K и 284K соответственно.

Qəbul olunma tarixi: 22.12.2021