

# Магнитные и электрические свойства слоистых магнетиков $Tl(Cr, Mn, Co)Se_2$

© Р.Г. Велиев, Р.З. Садыгов, Э.М. Керимова<sup>¶</sup>, Ю.Г. Асадов, А.И. Джаббаров

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143, Баку, Республика Азербайджан

(Получена 17 января 2008 г. Принята к печати 19 марта 2008 г.)

При  $T \approx 1050$  К синтезированы кристаллы  $Tl(Cr, Mn, Co)Se_2$ . Рентгенографическим анализом выявлено, что соединения  $TlCrSe_2$ ,  $TlMnSe_2$  и  $TlCoSe_2$  кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки:  $a = 3.6999 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.6901 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.133$ ,  $z = 3$ ,  $\rho_x = 6.209 \text{ г/см}^3$ ;  $a = 6.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.96 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 3.669$ ,  $z = 8$ ,  $\rho_x = 6.71 \text{ г/см}^3$  и  $a = 3.747 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.772 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.077$ ,  $z = 3$ ,  $\rho_x = 7.577 \text{ г/см}^3$  соответственно. В интервале температур 80–400 К проведены магнитные и электрические исследования, которые показали, что  $TlCrSe_2$  является полупроводниковым ферромагнетиком,  $TlMnSe_2$  — полупроводниковым антиферромагнетиком, а  $TlCoSe_2$  — ферримагнетиком, обладающим металлическим ходом проводимости. Достаточно большое отклонение значения экспериментального эффективного магнитного момента  $TlCrSe_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) от теоретического ( $3.85 \mu_B$ ) объясняется наличием двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильнослоистого ферромагнетика  $TlCrSe_2$ . В соединении  $TlCrSe_2$  обнаружена связь между магнитными и электрическими свойствами.

PACS: 75.50.Dd, 75.50.Ee, 75.50.Gg, 75.50.Pp

## 1. Введение

Низкосимметричность кристаллической структуры магнетиков типа  $TlMeX_2$  (где  $Me = 3d$ -металл;  $X = S, Se, Te$ ) [1–4] 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) [5–7]. Кроме того, в этих соединениях сочетаются магнитные и полупроводниковые свойства [8–11].

По модели Изинга–Гейзенберга, поведение низкоразмерных спиновых систем в области высоких температур (парамагнитная область), в окрестности фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние и в области низких температур 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  $T \gg T_N$ , а на температурной зависимости теплоемкости наблюдается аномалия с явным отклонением от  $\lambda$ -типа [12]. Такие магнитные структуры, в частности полупроводниковые двумерные ферро- и ферримагнетики, могут быть базовыми материалами для спин-электроники. Поэтому поиск полупроводниковых магнетиков на основе соединений  $TlMeX_2$  (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.

<sup>¶</sup> E-mail: ekerimova@physics.ab.az

Учитывая вышеизложенное, нами были синтезированы кристаллы  $Tl(Cr, Mn, Co)Se_2$  и проведены их рентгенографические, магнитные и электрические исследования.

## 2. Синтез и рентгенографический анализ

Составы  $TlCrSe_2$ ,  $TlMnSe_2$  и  $TlCoSe_2$  были синтезированы в вакуированных до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па кварцевых ампулах при температуре  $\sim 1050$  К из химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении. Предварительно хром (Cr) с помощью шаровой мельницы приводился в порошокобразное состояние. Синтез проводился 72 часа, затем продукт реакции тщательно измельчался и синтез повторялся. После этого полученные составы приводились в порошокобразное состояние, спрессовывались и в вакуированных кварцевых ампулах подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре  $\sim 600$  К в течение 480 ч.

Рентгенографический анализ образцов  $TlCrSe_2$ ,  $TlMnSe_2$  и  $TlCoSe_2$ , специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре ( $\sim 300$  К) на дифрактометре ДРОН-3М ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , режим — 35 кВ, 10 мА). Угловое разрешение съемки составляло  $\sim 0.01^\circ$ . Использовался режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определены методом измерений по максимуму интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала  $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$ .

В интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  были зафиксированы дифракционные отражения от образцов  $TlCrSe_2$ ,  $TlMnSe_2$  и  $TlCoSe_2$ , которые индицируются на основе гексагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки, представленными в таблице.

Параметры кристаллической решетки кристаллов  $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co})\text{Se}_2$

Соединение	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$z$	$\rho_x$ , г/см <sup>3</sup>
$\text{TiCrSe}_2$	3.6999	22.6901	6.133	3	6.209
$\text{TiMnSe}_2$	6.53	23.96	3.669	8	6.71
$\text{TiCoSe}_2$	3.747	22.772	6.077	3	7.577

### 3. Приготовление образцов и методики исследования

Намагниченность ( $\sigma$ ) соединений  $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co})\text{Se}_2$  измерена на маятниковом магнитометре Доменикалли, а парамагнитная восприимчивость ( $\chi$ ) — методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму с размерами:  $h \approx 3$  мм,  $d \approx 2.5$  мм.

Электропроводность ( $\sigma_e$ ) и коэффициент термоэдс ( $S$ )  $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co})\text{Se}_2$  исследовались четырехзондовым компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами  $8.95 \times 5.25 \times 2.78$  мм ( $\text{TiCrSe}_2$ ),  $12.47 \times 5.65 \times 2.87$  мм ( $\text{TiMnSe}_2$ ) и  $9.76 \times 4.81 \times 2.39$  мм ( $\text{TiCoSe}_2$ ). Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцах образцов. Исследования проводились в температурном интервале 80–400 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.

### 4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость удельной намагниченности от магнитного поля  $\sigma(H)$  для соединений  $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co})\text{Se}_2$  при  $T = 80$  К. Как видно из рисунка, для всех соединений наблюдается рост  $\sigma$  с отсутствием магнитного насыщения. Однако истинная магнитная структура  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $\text{TiMnSe}_2$  и  $\text{TiCoSe}_2$  выявляется из температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  этих соединений (рис. 2). Видно, что зависимость  $\chi^{-1}(T)$  характерна для ферро-, антиферро- и ферримагнитного упорядочения соответственно для  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $\text{TiMnSe}_2$  и  $\text{TiCoSe}_2$ .

Парамагнитная температура Кюри ( $T_p$ ) определена экстраполяцией зависимости  $\chi^{-1}(T)$  на ось температур и оказалась равной  $\sim 120$  К ( $\text{TiCrSe}_2$ ) и  $\sim 75$  К ( $\text{TiCoSe}_2$ ). Ферромагнитная температура Кюри ( $T_C$ )  $\text{TiCrSe}_2$  определена из температурной зависимости удельной намагниченности  $\sigma(T)$  (рис. 3) и обработкой

экспериментальных результатов в области магнитного превращения по методу термодинамических коэффициентов [13]  $T_C \approx 105$  К.

Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 2) рассчитан эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{eff}}$ ), который оказался для  $\text{TiCrSe}_2$  равным  $3.05 \mu_B$ . Теоретическое значение, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента иона  $\text{Cr}^{3+}$ , равно  $3.85 \mu_B$ . Отметим, что в работе [3] для  $\text{TiCrSe}_2$  получена более близкая к теоретическому значению величина  $3.71 \mu_B$ . В нашем случае достаточно большое отклонение  $\mu_{\text{eff}}$   $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) от теоретического значения ( $3.85 \mu_B$ ), по-видимому, указывает на наличие квазидвумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области слоистого ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$ . О низкоммерности магнитной структуры ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$  отмечается и в работе [6] по исследованию низкотемпературной теплоем-

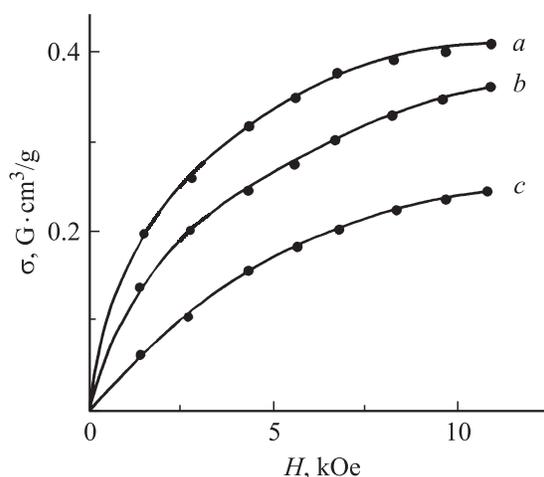


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности от магнитного поля при  $T = 80$  К:  $a$  —  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $b$  —  $\text{TiMnSe}_2$ ,  $c$  —  $\text{TiCoSe}_2$ .

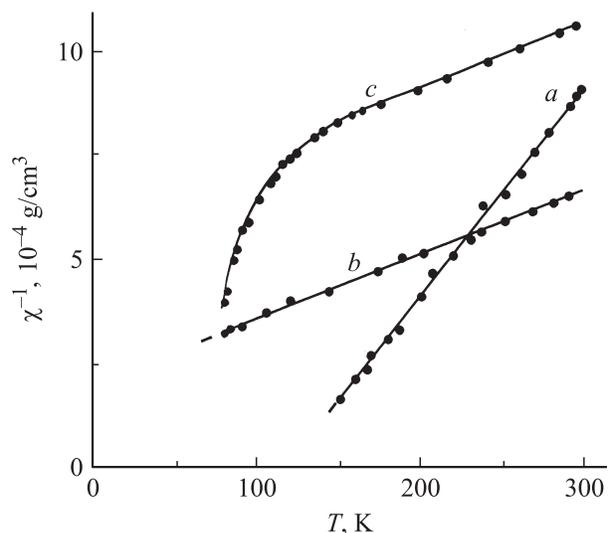


Рис. 2. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости:  $a$  —  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $b$  —  $\text{TiMnSe}_2$ ,  $c$  —  $\text{TiCoSe}_2$ .

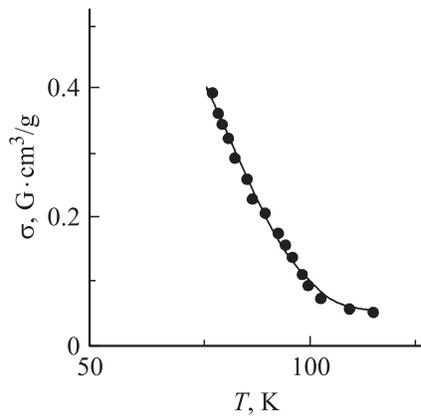


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности  $TlCrSe_2$ .

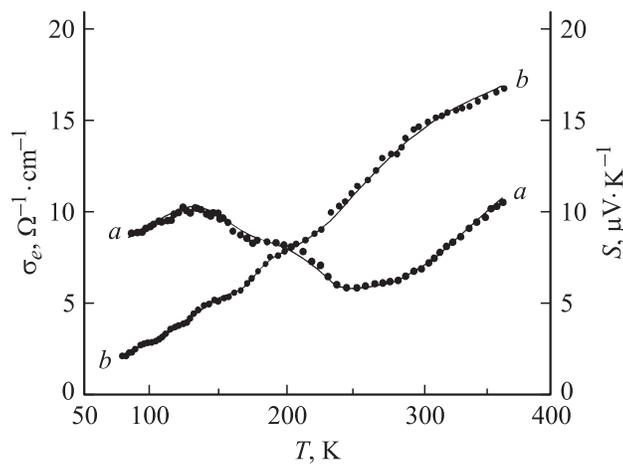


Рис. 4. Температурная зависимость:  $a$  — электропроводности и  $b$  — коэффициента термоэдс  $TlCrSe_2$ .

кости (в адиабатическом калориметре) слоистого соединения  $TlCrSe_2$ . На температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении  $C_p(T)$  этого соединения наблюдается аномалия с явным отклонением от  $\lambda$ -типа. Некоторое отличие магнитных характеристик слоистого ферромагнетика  $TlCrSe_2$ , определенных в [3], от наших результатов связано с различием в технологии синтеза образцов и продолжительностью их отжига — 480 ч по нашей технологии и 12 ч — в работе [3]. Длительный гомогенизирующий отжиг вносит достаточно существенные коррективы в формирование спиновой системы магнетика со сложным химическим составом.

Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 2) рассчитаны также экспериментальные значения эффективного магнитного момента  $TlMnSe_2$  ( $4.7 \mu_B$ ) и  $TlCoSe_2$  ( $4.85 \mu_B$ ). Сравнение этих значений с теоретическими ( $4.9 \mu_B$  для  $TlMnSe_2$  и  $TlCoSe_2$ ), рассчитанными с учетом чисто спиновых значений магнитного момента ионов  $Mn^{3+}$  и  $Co^{3+}$ , показывает некоторое отличие для  $TlMnSe_2$  и хорошее согласие для  $TlCoSe_2$ .

Температурная зависимость электропроводности  $\sigma_e(T)$  и коэффициента термоэдс  $S(T)$  соединения  $TlCrSe_2$  приведена на рис. 4. Как видно из рисунка, зависимость  $\sigma_e(T)$   $TlCrSe_2$  в целом имеет полупроводниковый характер. Однако, начиная с температуры  $T \approx 125$  К, на зависимости  $\sigma_e(T)$   $TlCrSe_2$  появляется излом с температурной протяженностью  $\sim 110$  К. Отметим, что парамагнитная температура Кюри  $TlCrSe_2$ , определенная нами из магнитных исследований, равна  $\sim 120$  К. По-видимому, излом на зависимости  $\sigma_e(T)$   $TlCrSe_2$  связан с рассеянием носителей заряда на спиновых флуктуационных неоднородностях [14], возникающих при переходе спиновой системы слоистого ферромагнетика  $TlCrSe_2$  из трехмерного магнитного упорядочения в парамагнитное состояние. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры  $TlCrSe_2$  свидетельствует о переносе заряда носителями  $p$ -типа, при этом положительные численные значения  $S$  растут в исследованном температурном интервале. Это обстоятельство свидетельствует о том, что  $3d$ -электроны локализованы в парамагнитной области слоистого ферромагнетика  $TlCrSe_2$  до температуры, приблизительно в 3 раза превышающей  $T_c \approx 105$  К, тем самым косвенно подтверждая наши магнитные исследования, указывающие на наличие двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области слоистого ферромагнетика  $TlCrSe_2$ .

На рис. 5 приведена температурная зависимость электропроводности  $\sigma_e(T)$  и коэффициента термоэдс  $S(T)$  соединения  $TlMnSe_2$ . Как видно из рисунка,  $\sigma_e$  увеличивается по мере увеличения температуры, т.е. зависимость  $\sigma_e(T)$   $TlMnSe_2$  имеет полупроводниковый характер. Знак  $S$  во всем исследованном интервале положителен, т.е. проводимость в  $TlMnSe_2$  осуществляется одним типом носителей заряда ( $p$ -тип).

На рис. 6 представлена температурная зависимость электропроводности  $\sigma_e(T)$  и коэффициента термо-

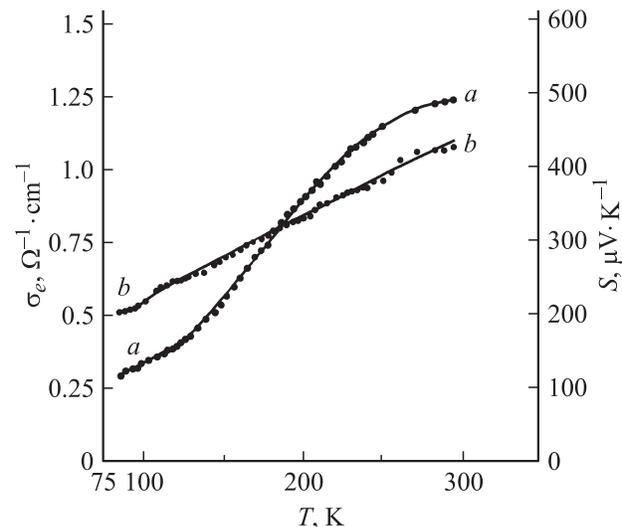
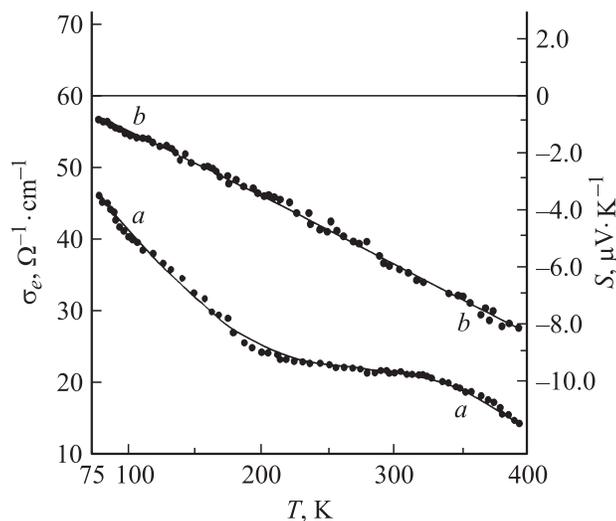


Рис. 5. Температурная зависимость:  $a$  — электропроводности и  $b$  — коэффициента термоэдс  $TlMnSe_2$ .



**Рис. 6.** Температурная зависимость: *a* — электропроводности и *b* — коэффициента термоэдс  $\text{TiCoSe}_2$ .

эдс  $S(T)$  соединения  $\text{TiCoSe}_2$ . Как видно из рисунка, зависимости  $\sigma(T)$  и  $S(T)$   $\text{TiCoSe}_2$  имеют металлический характер во всем исследованном температурном интервале.

## 5. Заключение

Таким образом, исследования магнитных свойств слоистых соединений  $\text{Tl}(\text{Cr, Mn, Co})\text{Se}_2$  показали, что  $\text{TiCrSe}_2$  является ферромагнетиком,  $\text{TlMnSe}_2$  — антиферромагнетиком, а  $\text{TiCoSe}_2$  — ферримагнетиком. Достаточно большое отклонение значения экспериментального эффективного магнитного момента  $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) от теоретического ( $3.85 \mu_B$ ) объясняется наличием двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильнослоистого ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$ . Электрические исследования выявили, что  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $\text{TlMnSe}_2$  являются полупроводниками *p*-типа, а  $\text{TiCoSe}_2$  обладает металлическим ходом проводимости. В соединении  $\text{TiCrSe}_2$  обнаружена связь между магнитными и электрическими свойствами.

В интервале температур 5–300 К планируются исследования магнитной восприимчивости и теплоемкости (в адиабатическом калориметре) слоистого антиферромагнетика  $\text{TlMnSe}_2$  для того, чтобы уточнить, является ли магнитная структура  $\text{TlMnSe}_2$  сильнослоистой — двумерной или же слабослоистой — трехмерной.

## Список литературы

- [1] A. Kutoglu. *Naturwissenschaften* B, **61** (3), 125 (1974).
- [2] A. Klepp, H. Boller. *Monatsh. Chem.* B, **110** (5), 1045 (1979).
- [3] M. Rosenberg, A. Knull, H. Sabrowsky, C. Platte. *Phys. Chem. Solids*, **43** (2), 87 (1982).

- [4] Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский. *Неорг. матер.*, **20** (10), 1752 (1984).
- [5] М.А. Алджанов, А.А. Абдуррагимов, С.Г. Султанова, М.Д. Наджафзаде. *ФТТ*, **49** (2), 309 (2007).
- [6] M. Aljanov, M. Nadjafzade, Z. Seidov, M. Gasumov. *Turkish J. Phys.*, **20** (9), 1071 (1996).
- [7] Z. Seidov, H. Krug von Nidda, J. Hemberger, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova, A. Panfilov. *Phys. Rev. B*, **65**, 014433 (2001).
- [8] А.И. Джаббарлы, Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, А.К. Замадова. *Неорг. матер.*, **32** (1), 118 (1996).
- [9] Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков. *Неорг. матер.*, **35** (2), 157 (1999).
- [10] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы. *ФТТ*, **42** (12), 2132 (2000).
- [11] С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы. *ФТТ*, **45** (4), 587 (2003).
- [12] К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спешакова. *Магнитные фазовые переходы в галюидных кристаллах* (Новосибирск, Наука, 1983) гл. 2, § 4, с. 48.
- [13] К.П. Белов, А.Н. Горяга. *ФММ*, **2** (3), 441 (1956).
- [14] Г.В. Лосева, С.Г. Овчинников. В сб.: *Физика магнитных материалов*, под ред. В.А. Игнатченко, Г.А. Петраковско-го (Новосибирск, Наука, 1983) с. 60.

Редактор Л.В. Беляков

## Magnetic and electrical properties of layer magnetics $\text{Tl}(\text{Cr, Mn, Co})\text{Se}_2$

R.Q. Veliev, R.Z. Sadikhov, E.M. Kerimova, Yu.G. Asadov, A.I. Jabbarov

Institute of Physics  
of National Academy of Science of Azerbaijan,  
AZ-1143, Baku, Republic of Azerbaijan

**Abstract** Crystals of the  $\text{Tl}(\text{Cr, Mn, Co})\text{Se}_2$  are synthesized by  $T \approx 1050$  K and X-ray analysis discovered, that compounds  $\text{TiCrSe}_2$ ,  $\text{TlMnSe}_2$  and  $\text{TiCoSe}_2$  crystallizes in hexagonal singonies with parameters of crystalline lattice  $a = 3.6999 \text{ \AA}$ ;  $c = 22.6901 \text{ \AA}$ ;  $c/a \approx 6.133$ ;  $z = 3$ ;  $\rho_x = 6.209 \text{ g/cm}^3$ ;  $a = 6.53 \text{ \AA}$ ;  $c = 23.96 \text{ \AA}$ ;  $c/a \approx 3.669$ ;  $z = 8$ ;  $\rho_x = 6.71 \text{ g/cm}^3$  and  $a = 3.747 \text{ \AA}$ ;  $c = 22.772 \text{ \AA}$ ;  $c/a \approx 6.077$ ;  $z = 3$ ;  $\rho_x = 7.577 \text{ g/cm}^3$ , accordingly. In the range of temperature 80–400 K magnetic and electric researches have shown, that  $\text{TiCrSe}_2$  is semiconductor ferromagnetic,  $\text{TlMnSe}_2$  — semiconductor antiferromagnetic, but  $\text{TiCoSe}_2$  — ferrimagnetic, possess metallic type of conductivity. Enough great declining of significance experiment effective magnetic moment of  $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) from theoretical ( $3.85 \mu_B$ ) is explained by the presence of quasi-two-dimensional magnetic ordering in paramagnetic region of  $\text{TiCrSe}_2$  strong layer ferromagnetic. In compound  $\text{TiCrSe}_2$  there discovered connection between magnetic and electric properties.