

Магнитные свойства слоистых соединений TlCoS_2 и TlCoSe_2

© Р.З. Садыгов, Э.М. Керимова, Ю.Г. Асадов, Р.К. Велиев

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в окончательном виде 7 февраля 2000 г.)

Синтезированы соединения TlCoS_2 и TlCoSe_2 и в интервале температур 77–300 К исследованы их магнитные свойства. На основе рентгенографического анализа установлено, что данные соединения обладают гексагональной структурой. Исследования намагниченности и парамагнитной восприимчивости показали, что TlCoS_2 и TlCoSe_2 являются ферримагнетиками. Температура Кюри TlCoS_2 равна 112 К, для TlCoSe_2 T_K расположена ниже 77 К. Эффективный магнитный момент равен 4.6 (TlCoS_2) и $4.85\mu_B$ (TlCoSe_2) и хорошо согласуется с теоретическим значением.

В работах [1–6] впервые получены и исследованы некоторые физические свойства ряда низкоразмерных соединений с общей кристаллохимической формулой TlMeX_2 ($\text{Me} = \text{Cr, Fe; X} = \text{S, Se, Te}$). Представляет интерес исследовать магнитные свойства TlCoS_2 и TlCoSe_2 , относящихся к данной группе соединений.

Синтез TlCoS_2 и TlCoSe_2 производился в вакуированных до давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах при взаимодействии исходных компонентов высокой чистоты. Для предотвращения взрыва ампулы температура печи повышалась до температуры плавления S (391 К), Se (493 К), которая затем поддерживалась в течение 3 часов. После этого температура плавно повышалась до температуры 1200 К, при которой ампулы выдерживались в течение 6 часов, с последующим охлаждением со скоростью 100 К/ч до 600 К. При этой температуре происходил отжиг в течение 480 часов.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении. Угловое разрешение съемки составляло $\sim 0.1^\circ$. Дифрактограммы записывались непрерывно, углы дифракции определены методом измерений по пику интенсивности. Ошибка определения углов отражений не превышала $\pm 0.02^\circ$.

Синтезированные образцы TlCoS_2 и TlCoSe_2 легко расщлаиваются. От естественной поверхности слоев с размерами $5 \times 5 \times 1$ мм в интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ были зафиксированы только отражения с индексами $(0.0.2l)$. По этим отражениям был рассчитан параметр кристаллической решетки c . Параметр a рассчитан из порошковых дифрактограмм, содержащих отражения типа $(h00)$ и $(hk0)$. Результаты расчетов приведены в таблице.

Соединения TlCoS_2 и TlCoSe_2 изоструктурны кристаллам TlCrS_2 и TlCrSe_2 [3]. В структуре TlCoS_2 и TlCoSe_2 существуют группы из четырех равноотстоящих друг от друга слоев из атомов Tl, Co, S(1) или Se(1) и S(2) или Se(2) в одной и той же упаковочной позиции. В гексагональной ячейке содержатся три такие взаимопроницающие группы.

В структуре атомы Co центрируют тригональные призмы из атомов S(Se), а атомы Tl окружены тетраэдрически атомами S(Se). Каждый атом S(1) или Se(1) окружен тетраэдрически тремя атомами Co и одним

атомом Tl, а атомы S(2) или Se(2) центрируют тригональные призмы из трех атомов Co и трех атомов Tl.

Изложенное выше позволяет предположить, что соединения TlCoS_2 и TlCoSe_2 являются слоистыми магнетиками. В пользу этого свидетельствует и достаточно большое (~ 6) отношение c/a для обоих соединений.

В интервале температур 77–300 К исследованы намагниченность (σ) и парамагнитная восприимчивость (χ) данных соединений. Намагниченность измерена на маятниковом магнитометре Доменикалли, парамагнитная восприимчивость — методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Спонтанная намагниченность (σ_s) при фиксированной температуре определена экстраполяцией намагниченности, измеренной при различных магнитных полях, на нулевое поле.

На рис. 1 приведена зависимость удельной намагниченности от магнитного поля для TlCoS_2 и TlCoSe_2 . Как видно, зависимость $\sigma(H)$ для TlCoS_2 характерна для веществ, обладающих спонтанной намагниченностью. Увеличение парапроцесса в зависимости $\sigma(H)$ при 90 и 100 К свидетельствует о приближении температуры магнитного превращения. Это видно из рис. 2, где приведена температурная зависимость намагниченности TlCoS_2 . Температура Кюри этого соединения определена методом термодинамических коэффициентов [7] и оказалась равной 112 К. Магнитный момент насыщения TlCoS_2 при 77 К равен $0.36\mu_B$.

Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости обоих соединений имеет гиперболический вид (рис. 2), что является признаком ферримагнетизма. Как видно из зависимости $1/\chi(T)$ (вставка на рис. 2), температура магнитного превращения TlCoSe_2 расположена ниже 77 К, поэтому зависимость $\sigma(H)$ при 77 К для этого соединения (вставка на рис. 1) имеет вид, характерный для парамагнитного состояния.

Параметры кристаллической решетки

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	z	$\rho, \text{g/cm}^3$	c/a
TlCoS_2	3.726	22.510	3	6.026	6.04
TlCoSe_2	3.747	22.772	3	7.577	6.08

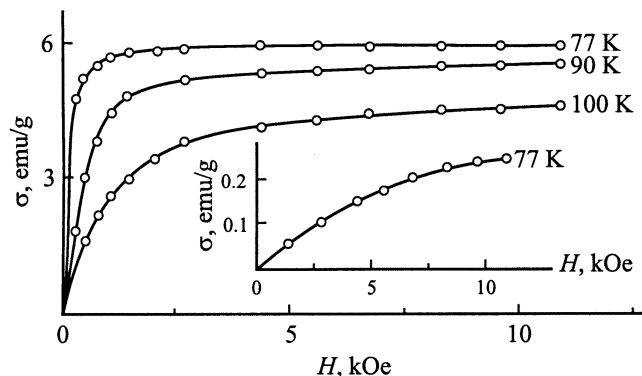


Рис. 1. Зависимость удельной намагниченности TiCoS_2 от магнитного поля. Вставка — зависимость удельной намагниченности TiCoSe_2 от магнитного поля.

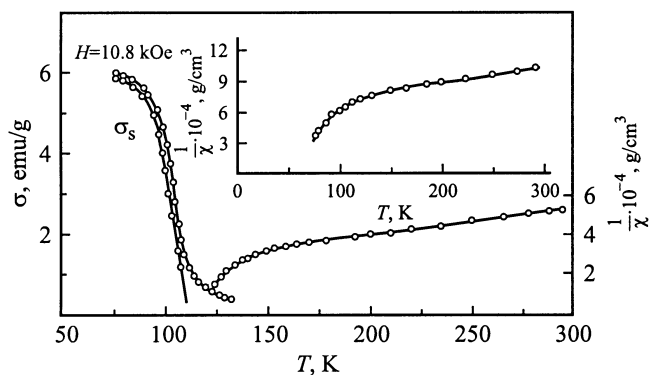


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности и обратной парамагнитной восприимчивости TiCoS_2 . Вставка — температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости TiCoSe_2 .

Из зависимости $1/\chi(T)$ рассчитаны экспериментальные значения эффективного магнитного момента исследованных соединений, которые оказались равными 4.6 (TiCoS_2) и $4.85 \mu_B$ (TiCoSe_2). Теоретическое значение эффективного магнитного момента ($4.9 \mu_B$) рассчитано с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона Co . Как видно, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов.

Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать, основываясь на кристаллической структуре исследованных соединений. По-видимому, ее можно представить в виде последовательно чередующихся двумерных слоев ионов Co^{3+} , Ti^+ и S^{2-} (или Se^{2-}), перпендикулярных гексагональной оси c . При этом между ближайшими слоями ионов Co^{3+} расположены слои Ti^+ и S^{2-} (или Se^{2-}). В плоскости, содержащей ионы Co^{3+} , осуществляется ферромагнитное упорядочение, поэтому слои ионов Co^{3+} представляют собой двумерные ферромагнетики. Между собой эти слои связаны более слабыми обменными силами антиферромагнитного

типа. Ферромагнитное упорядочение в TiCoS_2 и TiCoSe_2 , по-видимому, есть результат сосуществования двух взаимодействий — ферромагнитного (внутри слоев) и антиферромагнитного (между слоями). К такому упорядочению может приводить, например, неполная компенсация спиновых магнитных моментов ферромагнитных слоев.

Таким образом, исследование магнитных свойств показало, что соединения TiCoS_2 и TiCoSe_2 являются низкоразмерными магнетиками с ферромагнитным упорядочением.

Список литературы

- [1] Kosenberg. J. Phys. Chem. Solid. **43**, 2, 87 (1982).
- [2] Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский. Неорг. материалы **20**, 10, 1752 (1984).
- [3] M.A. Aljanov, E.M. Kerimova, M.D. Nadjafzade. 14 IUPAC Conf. on Chem. Thermodyn. ICCT-96. Materials Conf. Abstracts. Osaka, Japan (1996). P. 25.
- [4] M. Aljanov, M. Nadjafzade, Z. Seidov, M. Gasumov. Turkish journal of physics **20**, 9, 1071 (1996).
- [5] А.И. Джаббарлы, Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, А.К. Заманова. Неорг. материалы **32**, 1, 118 (1996).
- [6] Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков. Неорг. материалы **35**, 2, 157 (1999).
- [7] К.П. Белов, А.Н. Горяга. ФММ **2**, 3, 441 (1956).