

# Влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в слоистых полупроводниковых ферромагнетиках $\text{TiCrS}_2$ , $\text{TiCrSe}_2$

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

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

(Получена 26 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Твердотельной реакцией синтезированы кристаллы  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ . Рентгенографическим анализом выявлено, что соединения  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$  кристаллизуются в гексагональной сингонии соответственно с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.538 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.962 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.207$ ,  $z = 3$ , рентгеновской плотностью  $\rho_x = 6.705 \text{ г/см}^3$  и  $a = 3.6999 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.6901 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.133$ ,  $z = 3$ , рентгеновской плотностью  $\rho_x = 6.209 \text{ г/см}^3$ . В интервале температур 77–400 К проведены магнитные и электрические исследования, которые показали, что  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  являются полупроводниковыми ферромагнетиками. Достаточно большое отклонение значения экспериментального эффективного магнитного момента  $\text{TiCrS}_2$  ( $3.26 \mu_B$ ) и  $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) от теоретического ( $3.85 \mu_B$ ) объясняется наличием двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильно слоистых ферромагнетиков  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ . Обнаружено влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ .

PACS: 75.30 Gw, 75.50 Dd, 75.50 Pp

## 1. Введение

Исследование влияния магнитного фазового перехода на перенос заряда в магнитоупорядоченных кристаллах является одной из центральных задач в физике магнитных явлений. Проблема стала более актуальной в связи с появлением сильно анизотропных (слоистых, цепочечных) магнетиков, в которых при исследовании их физических свойств обнаруживаются особенности, вытекающие из модели Изинга–Гейзенберга [1].

Эти особенности, прежде всего такие как явное отклонение от  $\lambda$ -типа аномалии на температурной зависимости теплоемкости (в адиабатическом калориметре) [2–4], могут наблюдаться в магнетиках, кристаллическая структура которых низкосимметрична, при этом кристаллохимическая формула таких магнетиков должна содержать, как минимум, 3 атома.

Низкосимметричность кристаллической структуры магнетиков типа  $\text{TlMeX}_2$  (где  $\text{Me} = 3d$ -металл,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [5–9] предопределяет зависимость их магнитных и электрических 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) [1–4, 10].

В работе [8] были синтезированы соединения  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  и проведены рентгено-, нейтронографические и магнитные исследования, которые показали, что оба соединения имеют кристаллическую решетку ромбоэдрической сингонии и являются ферромагнетиками. Следует отметить, что проведенные в этой работе рентгеновские исследования предполагают низкоразмерность

магнитной структуры слоистых ферромагнетиков  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$ , хотя некоторые магнитные характеристики (например, намагниченность) не согласуются с этим предположением. Так, магнитный момент ферромагнетика  $\text{TiCrS}_2$  оказался равным  $2.4 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), что близко к магнитному моменту свободного иона хрома ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Это обстоятельство противоречит приведенной в работе [8] модели слоистой кристаллической структуры  $\text{TiCrS}_2$ . Кроме того, в [8] электрические свойства  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  не были изучены. Соответственно не был рассмотрен такой фундаментальный вопрос: влияет или нет магнитный фазовый переход на перенос заряда в ферромагнетиках  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ .

Учитывая вышеизложенное, мы синтезировали кристаллы  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  по отличной от использованной в [8] технологии и провели их рентгенографические, магнитные и электрические исследования.

## 2. Синтез и рентгенографический анализ

Составы  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$  были синтезированы из навесок химических элементов, взятых 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  $\sim 1050 \text{ K}$  и длился 72 ч. Затем продукт твердотельной реакции тщательно измельчался и синтез повторялся. После этого полученные составы приводились в порошкообразное состояние, спрессовывались и в вакуированных кварцевых ампулах подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре  $\sim 600 \text{ K}$  в течение 480 ч.

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

Рентгенографический анализ образцов  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$ , специально подготовленных после отжига, проводился при комнатной температуре ( $\sim 300$  К) на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, длина волны  $\lambda = 1.5418$  Å, режим 35 кВ, 10 мА). Угловое разрешение съемки составляло  $\sim 0.01^\circ$ . Использовался режим непрерывного сканирования. Углы дифракции определены по максимуму интенсивности. В экспериментах ошибка определения углов отражений не превышала  $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$ .

В интервале углов  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$  были зафиксированы дифракционные отражения от образцов  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$ , которые, в отличие от данных [8], индицируются как соответствующие гексагональной сингонии со следующими параметрами кристаллической решетки:  $a = 3.538$  Å,  $c = 21.962$  Å,  $c/a \approx 6.207$ ,  $z = 3$ , рентгеновская плотность  $\rho_x = 6.705$  г/см<sup>3</sup> и  $a = 3.6999$  Å,  $c = 22.6901$  Å,  $c/a \approx 6.133$ ,  $z = 3$ , рентгеновская плотность  $\rho_x = 6.209$  г/см<sup>3</sup> соответственно.

### 3. Приготовление образцов и методики исследования

Намагниченность ( $\sigma$ ) соединений  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  измерялась на маятниковом магнитометре Доменикалли, а парамагнитная восприимчивость ( $\chi$ ) — методом Фарадея на магнитоэлектрических весах. Образцы для измерений имели цилиндрическую форму высотой  $h \approx 3$  мм, диаметром  $d \approx 2.5$  мм.

Электропроводность ( $\sigma_e$ ) и коэффициент термоэдс ( $S$ )  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  исследовались четырехзондовым компенсационным методом. Образцы для измерений имели форму параллелепипеда с размерами  $7.15 \times 4.57 \times 2.53$  мм ( $\text{TiCrS}_2$ ) или  $8.95 \times 5.25 \times 2.78$  мм ( $\text{TiCrSe}_2$ ). Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди на торцы образцов. Исследования проводились в температурном интервале  $T = 77\text{--}400$  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 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 приведены температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma(T)$   $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  в магнитном поле 10 кЭ. Из рисунка видно, что значения намагниченности как  $\text{TiCrS}_2$ , так и  $\text{TiCrSe}_2$ , в отличие от данных работы [8], малы и с понижением температуры при  $T \approx 100$  К для обоих соединений наблюдается ее

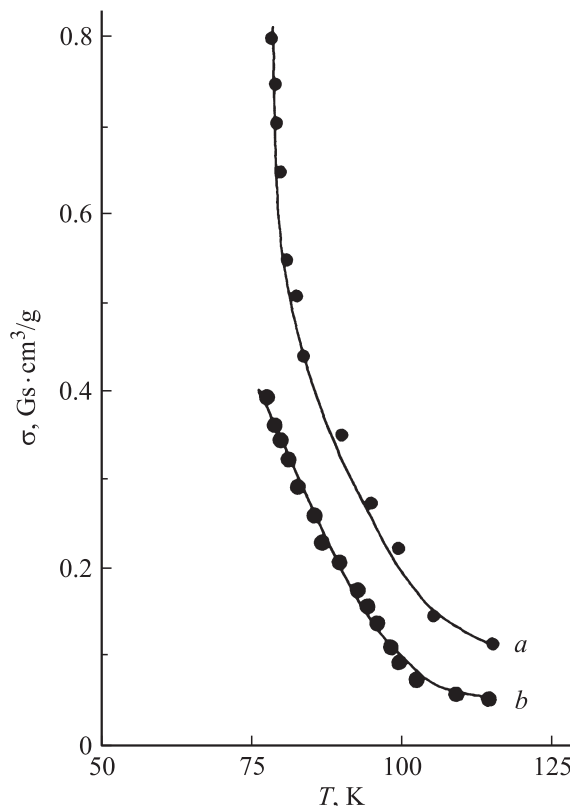


Рис. 1. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\text{TiCrS}_2$  (a) и  $\text{TiCrSe}_2$  (b).

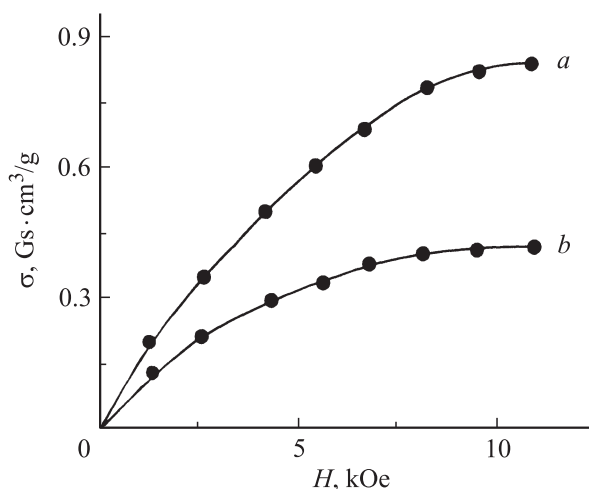
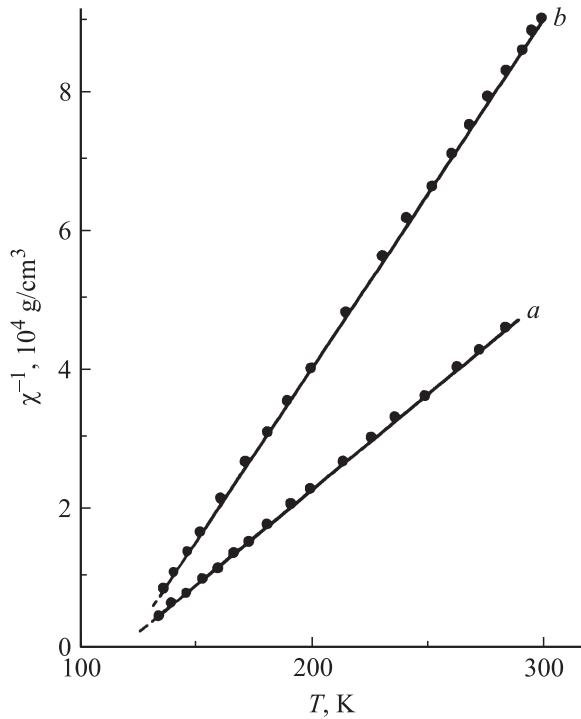


Рис. 2. Зависимости удельной намагниченности  $\text{TiCrS}_2$  (a),  $\text{TiCrSe}_2$  (b) от магнитного поля при 77 К.

резкий рост. Отсутствие насыщения зависимости намагниченности от магнитного поля  $H$  при 77 К (рис. 2) свидетельствует о близости температуры измерения к области магнитного превращения. Действительно, обработка экспериментальных результатов в области магнитного превращения по методу термодинамических коэффициентов [11] показала, что температура Кюри  $T_C \approx 90$  К в  $\text{TiCrS}_2$  и  $T_C \approx 105$  К в  $\text{TiCrSe}_2$ .



**Рис. 3.** Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\text{TiCrS}_2$  (a),  $\text{TiCrSe}_2$  (b).

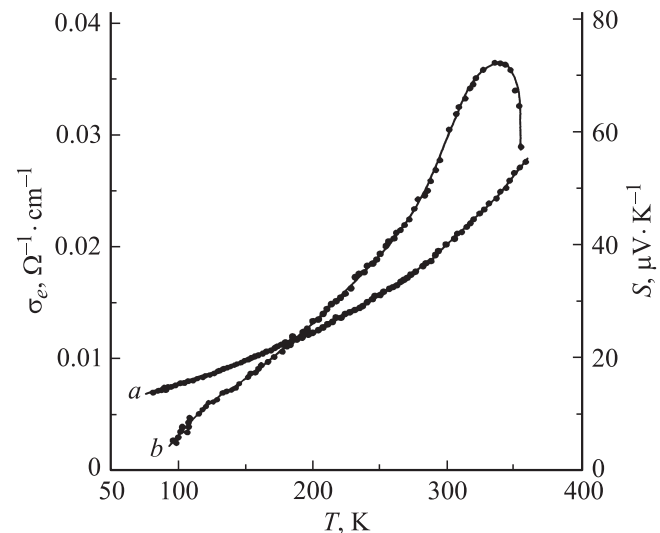
Температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$   $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  (рис. 3) имеют вид, характерный для ферромагнитных материалов. Парамагнитная температура Кюри ( $T_p$ ), определенная экстраполяцией зависимости  $\chi^{-1}(T)$  на ось температур, равна  $\sim 115$  К для  $\text{TiCrS}_2$  и  $\sim 120$  К для  $\text{TiCrSe}_2$ . Из зависимости  $\chi^{-1}(T)$  (рис. 3) рассчитан эффективный магнитный момент ( $\mu_{\text{eff}}$ ), который оказался равным  $3.26 \mu_B$  для  $\text{TiCrS}_2$  и  $3.05 \mu_B$  для  $\text{TiCrSe}_2$ . Теоретическое значение, рассчитанное с учетом чисто спинового значения магнитного момента трехвалентного иона  $\text{Cr}^{3+}$ , равно  $3.85 \mu_B$ . Отметим, что в работе [8] получены более близкие к теоретическому значению величины экспериментального эффективного магнитного момента —  $3.59 \mu_B$  и  $3.71 \mu_B$  соответственно для  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$ . В нашем случае достаточно большое отклонение  $\mu_{\text{eff}}$   $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$  от теоретического значения, по-видимому, указывает на наличие квазидвумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильно слоистых ферромагнетиков  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ . О низкоммерности магнитной структуры  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  делается заключение и в работах [3,4] на основании исследования низкотемпературной теплоемкости (в адиабатическом калориметре) этих ферромагнетиков. На температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении  $C_p(T)$   $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  наблюдалась аномалия с явным отклонением от  $\lambda$ -типа.

Отличие магнитных характеристик ( $T_C$ ,  $T_p$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ ) ферромагнетиков  $\text{TiCrS}_2$  и  $\text{TiCrSe}_2$ , определенных в [8], от

полученных в наших исследованиях связано с различием в технологии синтеза образцов и продолжительности их отжига — 480 ч по нашей технологии и 12 ч в работе [8]. Длительный гомогенизирующий отжиг вносит достаточно существенные коррективы в формирование спиновой системы магнетика со сложным химическим составом.

На рис. 4 представлены температурные зависимости электропроводности,  $\sigma_e(T)$ , и коэффициента термоэдс,  $S(T)$ , ферромагнетика  $\text{TiCrS}_2$ . Как видно из рисунка, температурная зависимость электропроводности  $\text{TiCrS}_2$  имеет полупроводниковый ход, а поведение коэффициента термоэдс от температуры свидетельствует о переносе заряда дырками. При этом на зависимости  $S(T)$   $\text{TiCrS}_2$  в окрестности температуры  $T \approx 340$  К наблюдается аномалия, которая связана с делокализацией  $3d$ -электронов и участием их в переносе заряда. Отметим, что температура, при которой происходит делокализация  $3d$ -электронов ( $\sim 340$  К), превышает температуру Кюри ( $\sim 90$  К) ферромагнетика  $\text{TiCrS}_2$  почти в 4 раза, тем самым косвенно подтверждая наши результаты магнитных исследований, указывающие на наличие двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильно слоистого ферромагнетика  $\text{TiCrS}_2$ .

Температурные зависимости электропроводности,  $\sigma_e(T)$ , и коэффициента термоэдс,  $S(T)$ , ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$  приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, зависимость  $\sigma_e(T)$  в целом имеет полупроводниковый характер. Однако начиная с температуры  $T \approx 125$  К на зависимости  $\sigma_e(T)$  появляется излом с температурной протяженностью  $\sim 110$  К. Отметим, что парамагнитная температура Кюри  $\text{TiCrSe}_2$ , определенная нами из магнитных исследований, равна  $\sim 120$  К. По-видимому, излом на зависимости  $\sigma_e(T)$   $\text{TiCrSe}_2$  связан с рассеянием носителей заряда на спиновых флуктуационных неоднородностях [12], возникающих при переходе спиновой системы слоистого ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$  из трехмерно-



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности (a) и коэффициента термоэдс (b)  $\text{TiCrS}_2$ .

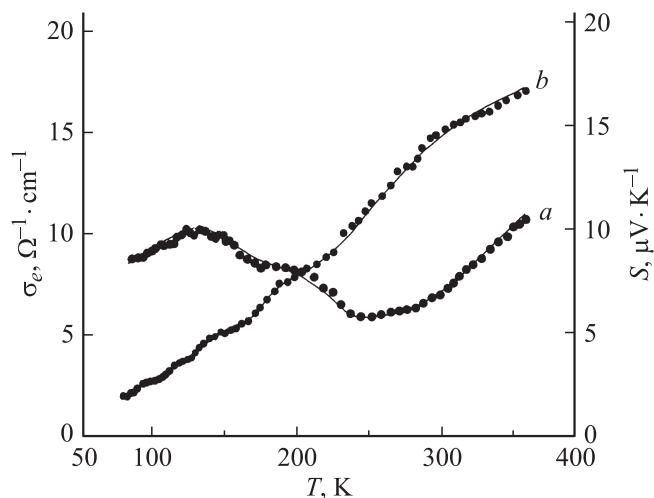


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента термоэдс (b)  $\text{TiCrSe}_2$ .

го магнитного упорядочения в парамагнитное состояние. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры  $\text{TiCrSe}_2$  свидетельствует о переносе заряда дырками, при этом положительные численные значения  $S$  растут в исследованном температурном интервале. Это обстоятельство свидетельствует о том, что  $3d$ -электроны остаются локализованными в парамагнитной области слоистого ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$  до температуры, приблизительно в 3.5 раза превышающей  $T_C \approx 105$  К, тем самым косвенно подтверждая наши результаты магнитных исследований, указывающие на наличие двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильно слоистого ферромагнетика  $\text{TiCrSe}_2$ . Из рис. 4, 5 видно, что проводимость в  $\text{TiCrSe}_2$  значительно выше (на 2 порядка), чем в  $\text{TiCrS}_2$ . Однако флуктуационная область ( $T_p - T_C$ ) перехода из магнитоупорядоченного состояния в парамагнитное в  $\text{TiCrSe}_2$  уже, чем в  $\text{TiCrS}_2$  ( $\sim 15$  и  $25$  К соответственно). Этим и объясняется наличие излома на температурной зависимости электропроводности  $\text{TiCrSe}_2$  и отсутствие такового в случае  $\text{TiCrS}_2$ .

## 5. Заключение

Таким образом, исследования магнитных и электрических свойств слоистых соединений  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$  в интервале температур  $77$ – $400$  К показали, что данные соединения являются ферромагнетиками и обладают полупроводниковым характером электропроводности. Достаточно большое отклонение значения экспериментального эффективного магнитного момента  $\text{TiCrS}_2$  ( $3.26 \mu_B$ ) и  $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) от теоретического ( $3.85 \mu_B$ ) объясняется наличием двумерного магнитного упорядочения в парамагнитной области сильно слоистых ферромагнетиков  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ . Обнаружено влияние магнитного фазового перехода на перенос заряда в  $\text{TiCrS}_2$ ,  $\text{TiCrSe}_2$ .

## Список литературы

- [1] К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спевакова. *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах* (Новосибирск, Наука, 1983) гл. 2, §4, с. 48.
- [2] M.A. Aldzhanov, N.G. Guseinov, G.D. Sultanov, M.D. Nadzafzade. *Phys. Status Solidi B*, **159**, K107 (1990).
- [3] M.A. Алджанов, А.А. Абдуррагимов, С.Г. Султанова, М.Д. Наджафзаде. *ФТТ*, **49** (2), 309 (2007).
- [4] M. Aljanov, M. Nadzafzade, Z. Seidov, M. Gasumov. *Turkish J. Phys.*, **20** (9), 1071 (1996).
- [5] A. Kutoglu. *Naturwissenschaften B*, **61** (3), 125 (1974).
- [6] K. Klepp, H. Boller. *Monatsh. Chem. B*, **110** (5), 1045 (1979).
- [7] M. Zabel, K. Range. *Z. Naturforsch. B*, **34** (1), 1 (1979).
- [8] M. Rosenberg, A. Knulle, H. Sabrowsky, C. Platte. *J. Phys. Chem. Sol.*, **43** (2), 87 (1982).
- [9] Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский. *Неорг. матер.*, **20** (10), 1752 (1984).
- [10] Z. Seidov, H. Krug von Nidda, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova, A. Panfilov. *Phys. Rev. B*, **65**, 014433 (2001).
- [11] К.П. Белов, А.Н. Горяга. *ФММ*, **2** (3), 441 (1956).
- [12] 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. Шаронова

## Influence of magnetic phase transition on charge transport in layered semiconductor ferromagnetics $\text{TiCrS}_2$ and $\text{TiCrSe}_2$

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

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
Az-1143 Baku, Republic of Azerbaijan

**Abstract**  $\text{TiCrS}_2$  and  $\text{TiCrSe}_2$  crystals were synthesized by solid state reaction, examined by X-ray, and studied with regard to their magnetic and electric properties. They were found to be of hexagonal syngony with lattice parameters  $a = 3.538 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.962 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.207$ ,  $z = 3$ , roentgen density  $\rho_x = 6.705 \text{ g/cm}^3$  and  $a = 3.6999 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.6901 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 6.133$ ,  $z = 3$ , roentgen density  $\rho_x = 6.209 \text{ g/cm}^3$  for  $\text{TiCrS}_2$  and  $\text{TiCrSe}_2$ , respectively. The compounds were found to be semiconductor ferromagnetics over the temperature interval  $77$ – $400$  K. Rather large deviation of the experimental value of the effective magnetic momentum  $\text{TiCrS}_2$  ( $3.26 \mu_B$ ) and  $\text{TiCrSe}_2$  ( $3.05 \mu_B$ ) from the theoretical value ( $3.85 \mu_B$ ) was accounted for two-dimensional magnetic ordering in paramagnetic phase. The influence of the magnetic phase transition on charge transport in  $\text{TiCrS}_2$  and  $\text{TiCrSe}_2$  was revealed.