

Температурные зависимости проводимости, термоэдс и теплоемкости TlCoS_2

Э.М. Керимова, С.Н. Мустафаева, М.А. Алджанов, А.И. Джаббарлы

Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан
E-mail: ekerimova@physics.ab.az

Статья поступила в редакцию 11 июня 2003 г., после переработки 3 декабря 2003 г.

В широкой области температур (77–400 К) исследованы температурные зависимости проводимости и термоэдс TlCoS_2 . Установлено, что TlCoS_2 в интервале температур 77–225 К характеризуется p -типом проводимости, а при 225 К происходит инверсия знака термоэдс. Измерена также теплоемкость ферромагнитного соединения TlCoS_2 в интервале температур 55–300 К. Показано, что поведение магнитной части теплоемкости TlCoS_2 характерно для квазинизкоразмерных магнетиков. Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости использованы для вычисления термодинамических параметров TlCoS_2 : изменения энтропии и энтальпии.

У широкій області температур (77–400 К) досліджено температурні залежності провідності та термоерс TlCoS_2 . Встановлено, що TlCoS_2 у інтервалі температур 77–225 К характеризується p -типом провідності, а при 225 К відбувається інверсія знака термоерс. Виміряно також теплоємність ферромагнітної сполуки TlCoS_2 у інтервалі температур 55–300 К. Показано, що поведінка магнітної частини теплоємності TlCoS_2 характерна для квазінизьковимірних магнетиків. Експериментальні дані по температурній залежності теплоємності використані для обчислення термодинамічних параметрів TlCoS_2 : зміни ентропії та ентальпії.

PACS: 72.15.Jf, 63.22.+m, 65.40.+g

Соединения с общей химической формулой TlMeX_2 (Me=Co, Ni, Fe, Cr, Mn; X=S, Se, Te) относятся к классу низкоразмерных магнетиков. В [1–9] представлены результаты по получению таких соединений и исследованию их физических свойств. Что касается сульфида таллия-кобальта, то в [8] сообщается лишь о его магнитных свойствах. В частности, исследованы намагниченность и парамагнитная восприимчивость TlCoS_2 и показано, что он является ферримагнетиком. Температура Кюри TlCoS_2 равна 112 К, а эффективный магнитный момент составляет 4,6 μ_B . Целью настоящей работы является исследование электрических, термоэлектрических и термодинамических свойств TlCoS_2 .

Синтез TlCoS_2 проводили при взаимодействии исходных компонентов высокой степени чистоты в вакуированных до давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах. Технологический режим синтеза TlCoS_2 подробно изложен в [8]. На основе рентгенографического анализа установлено, что данное соединение обладает гексагональной структурой со следующими параметрами кристаллической решетки: $a = 3,726 \text{ \AA}$;

$c = 22,510 \text{ \AA}$; $z = 3$; $\rho = 6,026 \text{ г/см}^3$. Из-за достаточно большого соотношения c/a (~ 6) можно предположить, что TlCoS_2 — квазидвумерный магнетик.

Ниже приведены результаты изучения температурной зависимости проводимости и термоэдс полученных нами соединений TlCoS_2 . Образцы для электрических измерений имели форму параллелепипеда. До нанесения контактов образцы отжигали при температуре ~ 450 К. Омические контакты создавали путем электролитического осаждения меди. Электрическая проводимость σ и коэффициент термоэдс α полученных образцов измерены четырехзондовым методом в температурном диапазоне 78–400 К с точностью до 1%.

На рис. 1 показана типичная температурная зависимость проводимости образца TlCoS_2 . Вначале с ростом температуры от 78 К проводимость уменьшалась; вблизи 100 К σ незначительно возрастала и при $T \approx 110$ К проходила через максимум, а затем вплоть до 225 К вновь уменьшалась. В интервале температур 225–300 К проводимость TlCoS_2 почти не изменялась. Температура (~ 110 К), при которой на зависимости $\sigma(T)$ нами обнаружена аномалия,

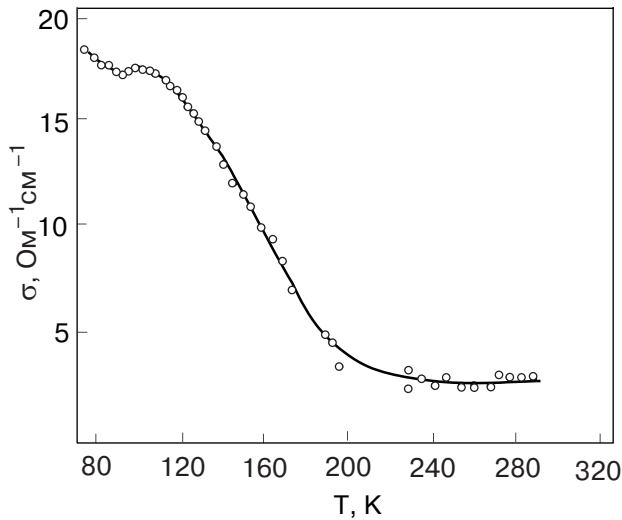


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости образца TiCoS_2 .

близка к температуре магнитного превращения TiCoS_2 ($T = 112$ К), определенной из температурной зависимости намагниченности [8].

На рис. 2 представлена температурная зависимость термоэдс в TiCoS_2 . Следует отметить, что при 112 К указанная зависимость так же, как и $\sigma(T)$, проходит через максимум. В интервале температур 75–225 К знак термоэдс соответствует дырочному типу проводимости. При $T = 225$ К наблюдается инверсия знака термоэдс, т.е. в области температур 225–290 К образец TiCoS_2 характеризуется n -типом проводимости. В области температур 225–290 К, как было указано выше (см. рис. 1), проводимость TiCoS_2 практически не зависит от температуры.

Нами также измерена теплоемкость соединения TiCoS_2 в интервале температур 55–300 К и вычислены основные термодинамические параметры: изменение энтропии и энтальпии. Теплоемкость измерена по адиабатическому методу [10].

На рис. 3 показана температурная зависимость теплоемкости TiCoS_2 . Вблизи 118 К на зависимости $C_p(T)$ наблюдается небольшая аномалия, связанная,

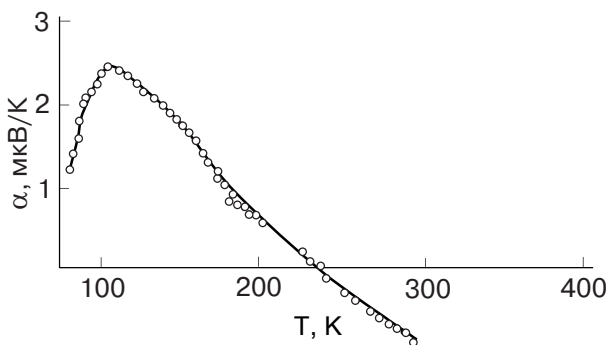


Рис. 2. Зависимость термоэдс в TiCoS_2 от температуры.

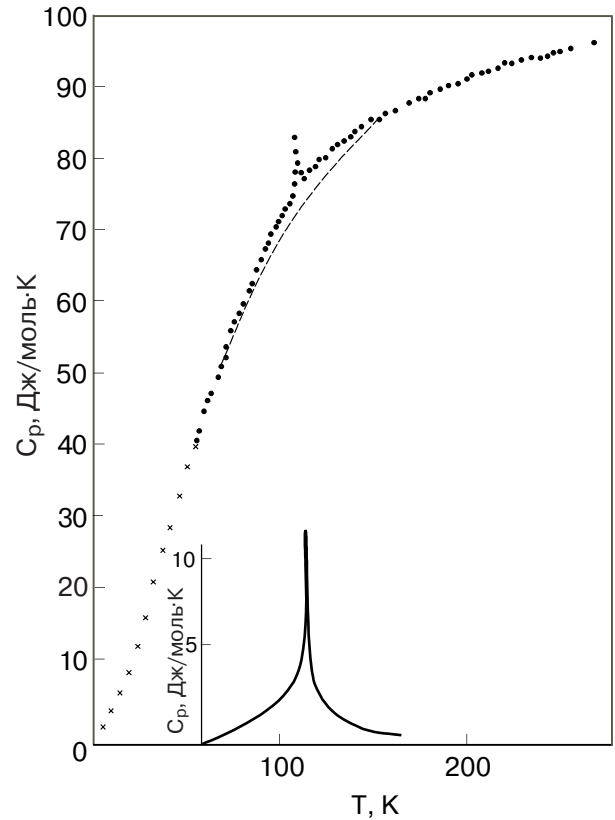


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости TiCoS_2 ; пунктирная линия — решеточная теплоемкость, сплошная линия — магнитная теплоемкость.

по-видимому, с магнитным переходом. К сожалению, из-за малости аномалии невозможно было определить критические параметры магнитного фазового перехода. Температура, соответствующая этой аномалии, близка к температуре трехмерного перехода, определенного из намагниченности [8]. Для определения магнитного вклада в теплоемкость магнитоупорядоченных веществ, как правило, подбирается такое немагнитное реперное соединение, теплоемкость которого и ее температурная зависимость были бы очень близки к решеточному вкладу в теплоемкость исследуемого магнитного вещества. Из-за отсутствия необходимых данных мы не могли найти изоструктурное диамагнитное соединение для определения магнитной теплоемкости. Поэтому нами использован TiCrS_2 , имеющий структуру, близкую с TiCoS_2 [1]. Температурная зависимость решеточной теплоемкости TiCrS_2 описывается формулой Тарасова [11] с характеристическими температурами $\theta_2 = 342$ К и $\theta_3 = 103$ К. Отметим, что, несмотря на упрощенность, модель Тарасова применяется для описания решеточной теплоемкости слоистых и цепочечных магнитных соединений с привлечением небольшого числа подгрупповых параметров в области $C_{\text{latt}} \gg C_{\text{magn}}$. Мы не могли сопоставить эти значения θ_2 и θ_3 с данными об упругих модулях и скорости звука из-за их отсут-

вия. Для вычисления C_{latt} TlCoS_2 по сравнению с TlCrS_2 нами использован метод соответствующих состояний с $r = 1,022$. Полученные таким путем решеточная (пунктирная линия) и магнитная (сплошная линия) теплоемкости TlCoS_2 ($C_{\text{magn}} = C_{\text{exp}} - C_{\text{latt}}$), носящие качественный характер, также приведены на рис. 3. Как видно на рис. 3, магнитная теплоемкость имеет широкий максимум при $T_{C \text{ max}} = 118$ К и приближается к нулю при температуре выше 180 К. Характерной особенностью поведения магнитной теплоемкости $C_{\text{magn}}(T)$ TlCoS_2 является наличие широкого максимума с высокотемпературным «хвостом». Такой ход магнитной теплоемкости характерен для квазидвумерных систем [12].

Магнитная энергия и энтропия, вычисленные интегрированием C_{magn} и C_{magn}/T , равны $\Delta H_{\text{magn}} = 154,6$ Дж/моль и $\Delta S_{\text{magn}} = 1,41$ Дж/К·моль.

На основе температурной зависимости теплоемкости вычислены термодинамические функции: изменение энтропии и энтальпии TlCoS_2 в интервале температур 0–300 К. Ниже 55 К $C_p(T)$ вычислены по дебаевскому закону. В таблице приведены значения энтропии и энтальпии TlCoS_2 .

Таблица

 Значения изменения энтропии и энтальпии TlCoS_2

T, K	$S_T - S_0$, Дж/(К·моль)	$H_T - H_0$, Дж/моль
50	28,82	0,748
100	62,58	3,354
150	94,88	7,240
200	120,0	11,60
250	140,6	16,23
300	157,9	21,01

1. M. Rosenberg, A. Knulle, H. Sabrowsky, and Chr. Platte, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 87 (1982).
2. Г.И. Маковецкий, Е.И. Касинский, *Неорган. материалы* **20**, 1752 (1984).
3. А.И. Джаббарлы, Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, А.К. Заманова, *Неорган. материалы* **32**, 118 (1996).
4. М.А. Aldjanov, M. Nadjafzade, Z. Seidov, and M. Gasumov, *Turkish J. Phys.* **20**, 1071 (1996).
5. Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков, *Неорган. материалы* **35**, 157 (1999).
6. С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы, *ФТТ* **42**, 2132 (2000).
7. S.N. Mustafaeva, E.M. Kerimova, F.M. Seidov, and A.I. Jabbarly, *Abstr. of 13th Inter. Conf. Ternary and Multinary Compounds-ICTMC 13. Paris, France, October 14-18 (2002)* P. P2-1.
8. Р.З. Садыхов, Э.М. Керимова, Ю.Г. Асадов, Р.К. Велиев, *ФТТ* **42**, 1449 (2000).
9. Э.М. Керимова, Р.З. Садыхов, Р.К. Велиев, *Неорган. материалы* **37**, 180 (2001).
10. М.А. Aldjanov, N.G. Guseinov, G.D. Sultanov, and M.D. Najafzade, *Phys. Status Solidi* **B159**, 107 (1990).
11. В.В. Тарасов, *ЖФХ* **24**, 111 (1950).
12. К.С. Александров, Н.В. Федосеева, И.П. Спешакова, *Магнитные фазовые переходы в галлоидных кристаллах*, Наука, Новосибирск (1983).

Temperature dependences of conductivity, thermo-e.m.f. and heat capacity of TlCoS_2

E.M. Kerimova, S.N. Mustafaeva,
M. A. Aldjanov, and A.I. Jabbarly

The temperature dependences of conductivity and thermo-e.m.f. of TlCoS_2 have been investigated in a wide temperature range (77–400 K). It is found that TlCoS_2 is characterized by a p -type of conductivity in the 77–225 K temperature interval and at 225 K the inversion of thermo-e.m.f. sign takes place. Besides, the heat capacity of ferromagnetic compound TlCoS_2 was investigated in a temperature interval 55–300 K. It is shown that the behavior of the magnetic part of the capacity of TlCoS_2 is typical of quasi-low-dimensional magnets. The experimental data on temperature dependence of heat capacity were used to calculate the thermodynamic parameters of TlCoS_2 — entropy and enthalpy changes.