

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Кабанник Иван Артемович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование магнитных свойств допированного лантаном
дисульфида меди-хрома $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №18304

Научный руководитель:

к. ф.-м. н. Е. В. Коротаев

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к. ф.-м. н. В. В. Максимов

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к. т. н. В. Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Аннотация

Методом Фарадея были получены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$ в диапазонах $T = 80..673\text{K}$, $H = 0.8...8.3\text{ кЭ}$ соответственно. Температурная зависимость получилась соответствующей закону Кюри-Вейсса, соответствующие коэффициенты: $C(\text{CuCrS}_2) = 1.77 \pm 0.01\text{ см}^3 \cdot \text{K/mol}$, $\theta(\text{CuCrS}_2) = 148.2 \pm 3.5\text{ К}$ и $C(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 1.83 \pm 0.02\text{ см}^3 \cdot \text{K/mol}$, $\theta(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 152.5 \pm 4.0\text{ К}$. Измерения полевых зависимостей показали для обоих веществ независимость их магнитной восприимчивости от поля в пределах погрешности. Замещение ионов хрома ионами лантана в изучаемых образцах существенно не сказывается на их магнитных свойствах

Оглавление

1. Введение
2. Теоретическая часть
 - 2.1 Закон Кюри — Вейсса
 - 2.2 Метод Фарадея
3. Описание установки и эксперимента
4. Обсуждение результатов
5. Заключение
6. Список литературы
7. Приложение 1

1. Введение

В последнее время становится все более распространенным использование двумерных слоистых халькогенидов переходных металлов для решения различных задач в разработке функциональных материалов. Особый интерес в данном отношении представляют магнитные свойства этих материалов, а также их изменение, в зависимости от замещения отдельных элементов вещества элементами с иными, по отношению к прежним элементам, магнитными свойствами (например, внедрение “магнитных” центров в “немагнитную” матрицу или наоборот).

В настоящей работе исследовались магнитные свойства дисульфида меди-хрома CuCrS_2 , имеющего ряд перспективных в применении магнитоэлектрических свойств, например, колоссальное магнитосопротивление[1]; и его модификации, дисульфида меди-хрома $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$, где имеющий парамагнитные свойства[2] ион Cr^{3+} был замещен диамагнитным La^{3+} .

В ряде исследований уже рассматривались, в том числе и магнитные, свойства замещений Cr^{3+} в CuCrS_2 различными переходными металлами (V, Mn)[3, 4], тогда как в данной работе впервые посредством магнитометрического метода Фарадея были определены основные магнитные характеристики $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$ и сравнены с теоретическими расчетными значениями соответствующих показателей.

Целью данной работы является нахождение основных магнетохимических характеристик данных веществ:

- коэффициент закона Кюри - Вейсса
 - парамагнитная температура Кюри
 - определение эффективного магнитного момента, спина и количество неспаренных электронов.
 - проверка всех вышеперечисленных величин на соответствие теоретическим расчетным значениям и данным литературных источников[5].
- Работа выполнена в лаборатории физической химии конденсированных сред ИХХ СО РАН

2. Теоретическая часть

2.1 Закон Кюри — Вейсса

Температурная зависимость магнитной проницаемости для достаточно большого класса парамагнитных веществ описывается законом Кюри - Вейсса[6]:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k(T + \theta)}, (1)$$

где β — магнетон Бора, N — число частиц. Тогда (1) можно переписать в виде:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, (2)$$

Где C — постоянная характерная для данного вещества, θ — парамагнитная температура Кюри имеющая смысл усредненного взаимодействия между парамагнитными центрами, таким образом учитывая неидеальность парамагнетика.

Как показано в теории молекулярного поля:

$$\theta = \frac{2S(S + 1)}{3k} \sum_i z_i J_i, (3)$$

Где S — спин, z_i — координатное число, J_i — множитель описывающий среднее обменное взаимодействие с i -м магнитным центром.

Эффективный магнитный момент из (1) равен:

$$\mu_{эф}^2 = \frac{3k}{N\beta^2} \chi T \approx 8C, (4)$$

С другой стороны если спин равен S то:

$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)}, (5)$$

В случае CuCrS_2 , полагая существенным вклад только хрома(III) получим $\mu \approx 3.87 \text{ М.В.}$, для $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$ - $\mu \approx 3.85 \text{ М.В.}$

2. 2 Метод Фарадея

В данной работе измерение магнитной восприимчивости осуществлялось посредством метода Фарадея. Суть метода заключается в следующем. Производится измерение веса образца в магнитном поле при некоторой установившейся температуре. Размер образца подбирается достаточно малым чтобы градиент магнитного поля в образце был примерно постоянен. Тогда в

магнитном поле H направленном по выделенной оси координат (в нашем случае по z) на тело с магнитным моментом M действует сила F_z [6]:

$$F_z = M \frac{dH}{dz}, (6)$$

Тогда, учитывая что $M = m\chi H$, где m — масса, перепишем в следующем виде:

$$F_z = m(\chi - \chi')H \frac{dH}{dz}, (7)$$

Где χ' восприимчивость среды. Так как в нашем эксперименте образец помещается в вакууме, то χ' полагается равной нулю.

Если есть некоторое вещество с известной магнитной восприимчивостью (калибровочное) то при массе такого образца m_k и проницаемости χ_k его вес будет равен:

$$F_z = m_k \chi_k H \frac{dH}{dz}, (8)$$

Так как при измерении поле действует не только на образец, но и на колбу то соответствующие веса в расчетных формулах будут полагаться уже весами вещества т. е. $F_z = F'_z - F_{\text{колб}}$, где F'_z - экспериментально измеренный весы вещества с колбой, $F_{\text{колб}}$ - вес колбы без вещества, который очевидно может зависеть от поля.

Тогда из малости изменения $H \frac{dH}{dz}$ получим:

$$\chi = \frac{F_z m_k \chi_k}{F_z m} = C(H) \frac{F_z}{m}, (9)$$

Где $C(H)$ – калибровочный коэффициент.

При расчете магнитной восприимчивости по рабочей формуле (9) были также учтены диамагнитные поправки[5].

3. Описание установки и эксперимента

На Рис. 1 показана принципиальная схема установки[7]. В ходе измерений образец помещается между полюсами электромагнита обеспечивающего постоянство градиента магнитного поля H в области около 10 мм.

Измерения веса производятся на кварцевых весах по фотокомпенсационной схеме: образец (О) уравнивается силой втягивания сердечника в компенсационную катушку (К) тогда как зеркало (З), закрепленное на оси движения кварцевых весов, отражает излучение лампы накаливания на активную поверхность фотосопротивления (ФС).

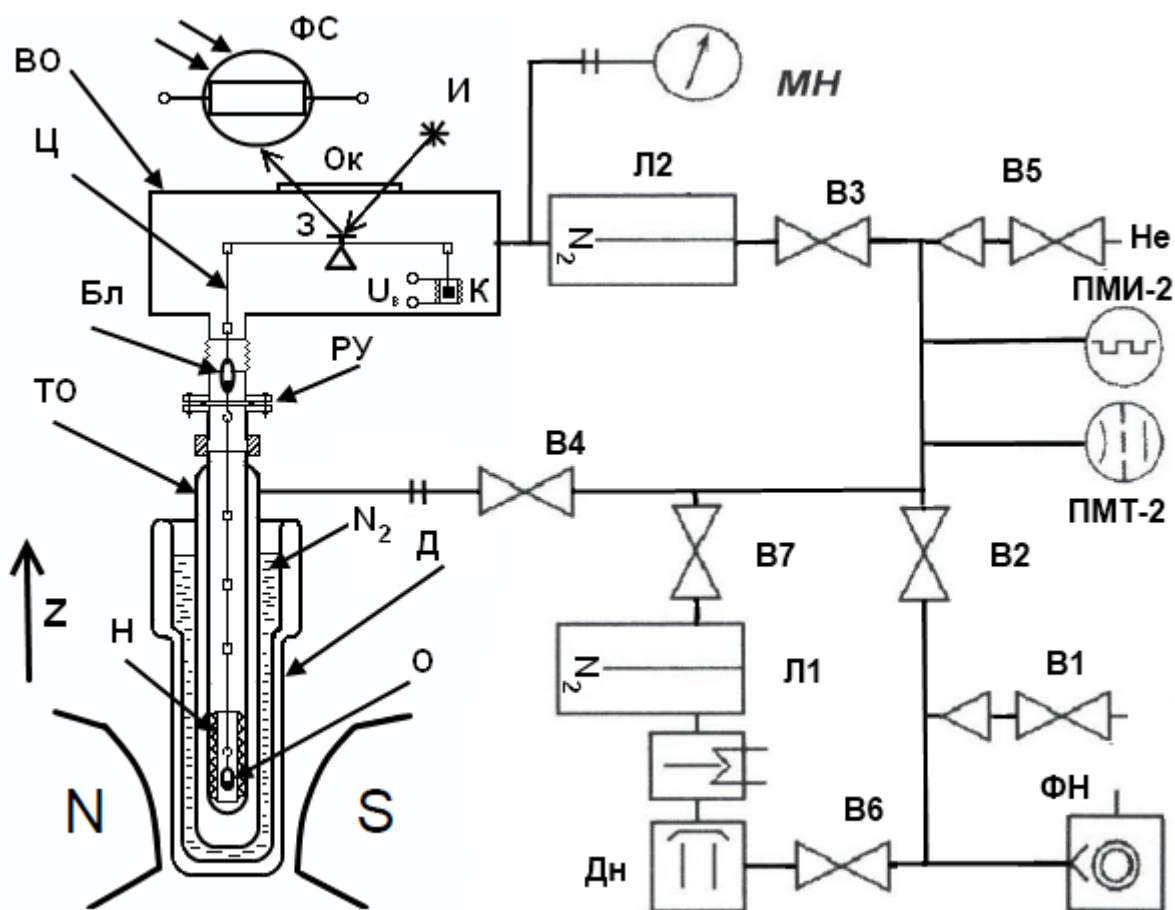


Рис. 1 Установка для измерения магнитной восприимчивости:

О- образец, Н- нагревательный элемент, ТО-теплообменник, разъемное уплотнение, Д- дьюар, Бл-балласт, Ц-цепь, ВО-вакуумный объем, З-зеркало, К-компенсационная катушка, Ок- входное окно, И-источник излучения, ФС- фотосопротивление, Фн – форвакуумный насос, Дн- диффузионный насос, В1-7 – вакуумные вентили, Л1, Л2 – азотные ловушки, Мн-манометр.

При равновесии весов соответствующие “плечи” фоторезистора сбалансированы. Прецизионные потенциометры измеряя напряжение на компенсационной катушке позволяют достичь точности измерения веса образца 0.3 мкг.

Весы находятся в вакуумном объеме (ВО), соединенном через разъемное уплотнение (ПУ) двухслойной трубкой теплообменником (ТО) с гелиевым наполнением (2-5 torr). В теплообменнике устанавливается нагревательный элемент (Н) позволяющий достигать до 500 К. Вокруг же расположен сосуд Дьюара для жидкого азота делающий возможным понижение температуры образца до 80 К.

Перед началом измерений колба для образца была вымыта и взвешена на аналитических весах. Далее был измерен удельный вес колбы в различных магнитных полях ($H = 0.8 \dots 8.4$ кЭ), после чего в колбу помещался образец и был измерен сначала на аналитических весах, а потом на установке при

различных температурах. При температурах $T = 80, 300, 673\text{K}$ были также измерены полевые зависимости магнитной восприимчивости. В качестве образца выступал калибровочный образец $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ (калибровочные коэффициенты см. Приложение 1), CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$. Таким образом были получены зависимости относительных весов веществ для различных полей и температур из которых получается возможным найти температурные и полевые зависимости проницаемости по (9), а также χ и C в (2).

4. Результаты и их обсуждение

Полученные зависимости $\chi(T)$ (Рис. 2) оказались достаточно близки к закону Кюри — Вейсса (см. рис. 1-3). Из обратной зависимости $1/\chi(T)$ (рис. 3) методом наименьших квадратов ($1/\chi(T) = aT + b$) были получены соответствующие коэффициенты $a = 1/C$, $b = \theta/C$.

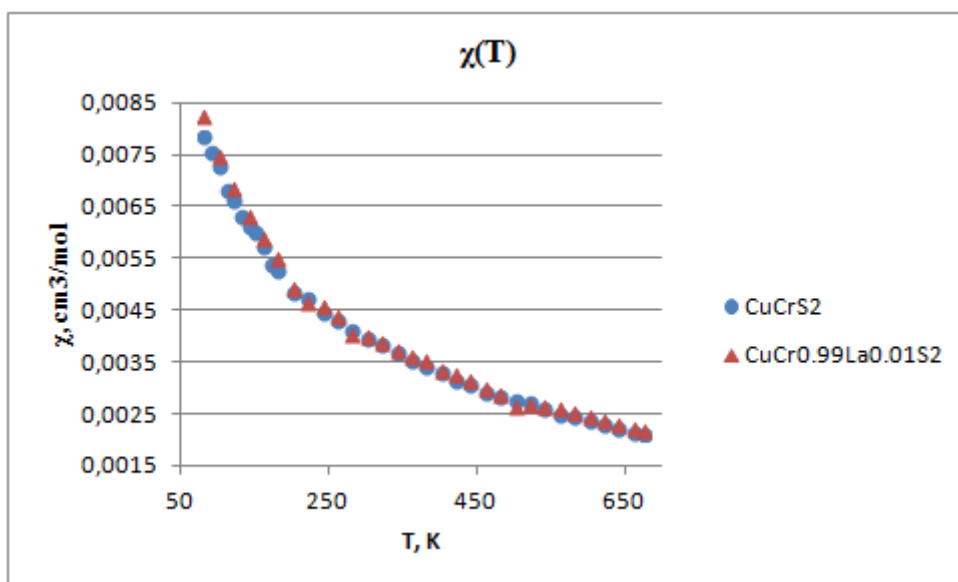


Рис. 2 Зависимость магнитной восприимчивости от температуры

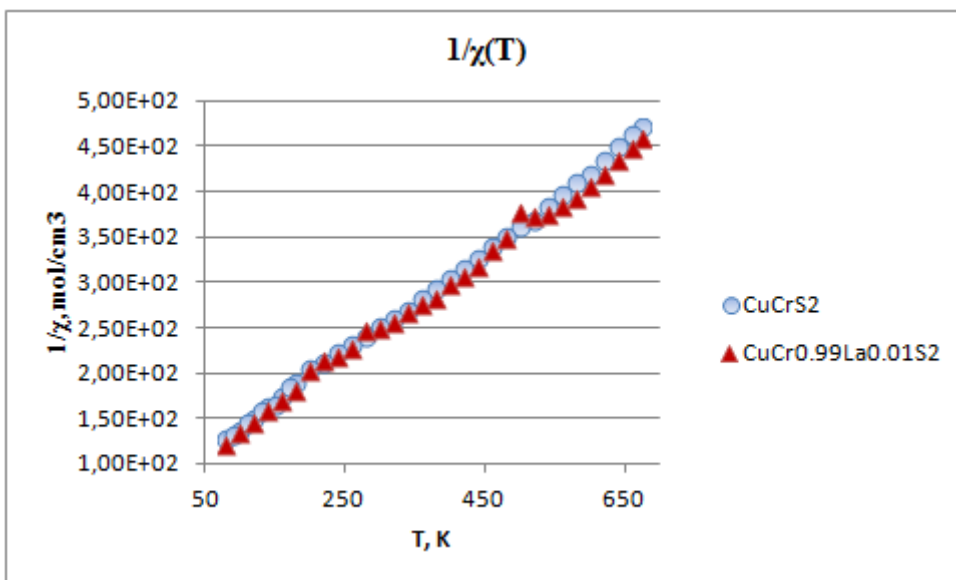


Рис. 3 Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры

Таким образом

$$C(\text{CuCrS}_2) = 1.77 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol},$$

$$\theta(\text{CuCrS}_2) = 148.2 \pm 3.5 \text{ K},$$

тогда как,

$$C(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 1.83 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol},$$

$$\theta(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 152.5 \pm 4.0 \text{ K}.$$

На графиках можно видеть, что обе кривые $\chi(T)$ очень близки.

На Рис. 4 можно видеть, что эффективный магнитный момент стремится к постоянному значению в соответствии с (2) и (4), которое равно $\mu(\text{CuCrS}_2) = \sqrt{8C} = 3.76 \pm 0.02 \text{ M.B.}$ и $\mu(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 3.82 \pm 0.03 \text{ M.B.}$, что согласуется с теоретической оценкой, данной в (5), не учитывавшей диамагнитных ионов Cu^+ и S^{2-} . Из полученных равенств можно получить усредненные спины данных молекул и число неспаренных электронов. Соответствующие значения равны для CuCrS_2 , $S = 1.45 \pm 0.02$, $n = 2.9$; $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$, $S = 1.47 \pm 0.05$, $n = 2.9$.

Таким образом, замещение хрома лантаном в рассматриваемой системе не привело к существенным изменениям в величинах эффективного магнитного момента и параметра обменного взаимодействия (парамагнитной температуры Кюри).

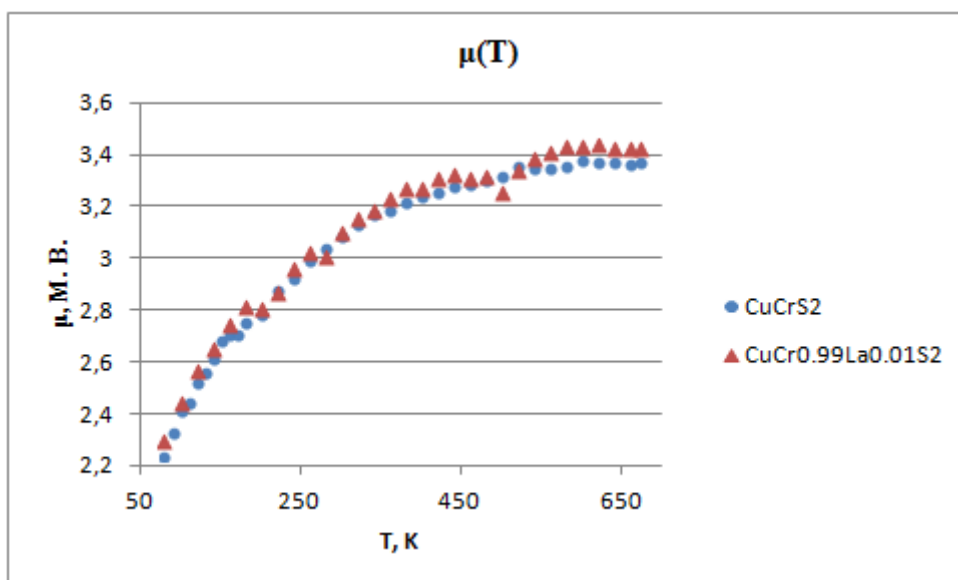


Рис. 4 Зависимость эффективного магнитного момента от температуры

Также были сняты полевые зависимости магнитной восприимчивости (Рис. 5, 6) и намагниченности (Рис. 7, 8)

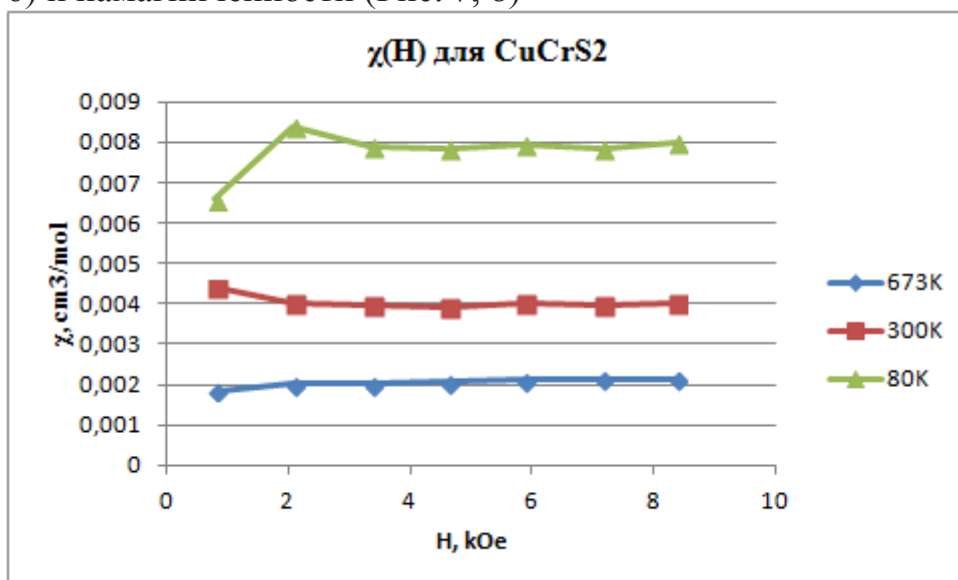


Рис. 5 Полевые зависимости магнитной восприимчивости для CuCrS2

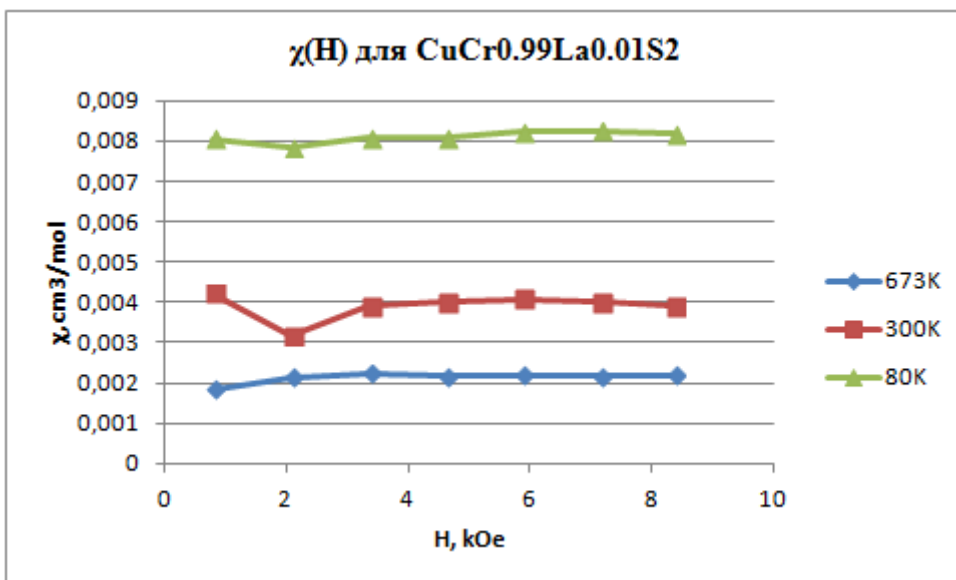


Рис. 6 Полевые зависимости магнитной восприимчивости для $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$

Как можно видеть магнитная восприимчивость в пределах погрешности не зависит от магнитного поля. Скачки вначале могут быть объяснены снижением эффективности стабилизации установки при малых магнитных полях (относительная ошибка растет). Для полевых зависимостей намагниченности отчетливо видно, что они линейны в пределах погрешности для обоих образцов, что соответствует парамагнитному образцу без ферромагнитных примесей.

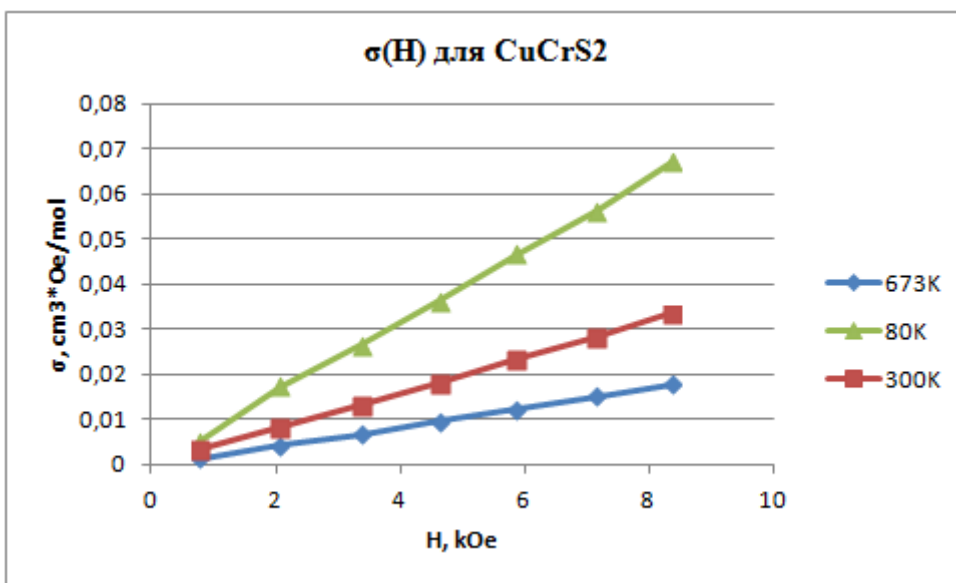


Рис. 7 Зависимость намагниченности от поля для CuCrS_2

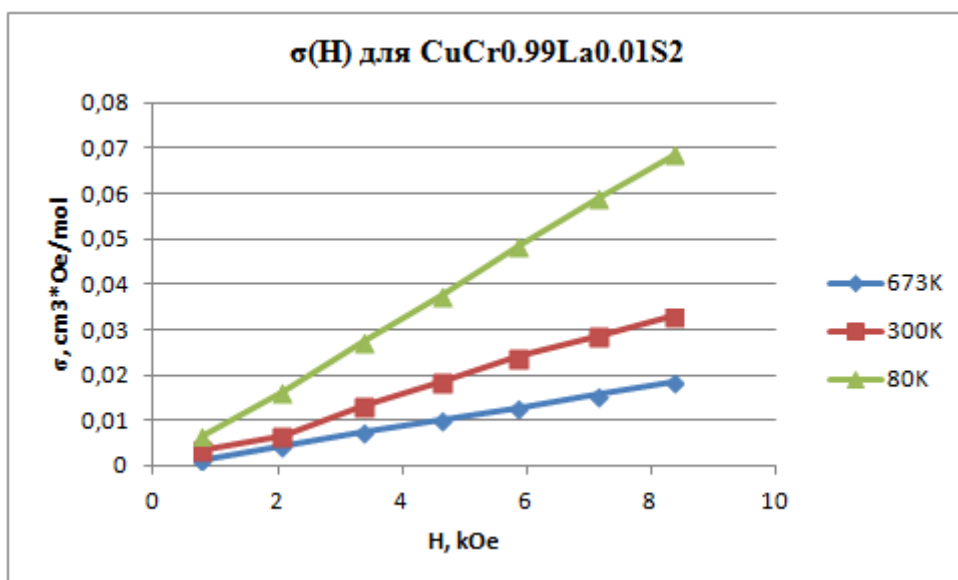


Рис. 8 Зависимость намагниченности от поля для $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$

Из вышесказанного можно заключить, что и допированный лантаном образец не приобрел видимой зависимости своих магнитных свойств от поля в исследуемом диапазоне (0.8 – 8.3 Э).

5. Заключение

Посредством метода Фарадея были получены температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2$ в диапазонах $T = 80..673\text{ K}$, $H = 0.8...8.3\text{ кЭ}$ соответственно. Температурная зависимость оказалась соответствующей закону Кюри-Вейсса в пределах статистической погрешности ($\approx 3\%$), соответствующие коэффициенты: $C(\text{CuCrS}_2) = 1.77 \pm 0.01\text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, $\theta(\text{CuCrS}_2) = 148.2 \pm 3.5\text{ K}$ и $C(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 1.83 \pm 0.02\text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$, $\theta(\text{CuCr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{S}_2) = 152.5 \pm 4.0\text{ K}$. Также были проведены измерения при разных полях которые показали независимость магнитной восприимчивости от поля в пределах погрешности для обоих образцов. Замещение хрома лантаном в рассматриваемой системе не привело к существенным изменениям в величинах эффективного магнитного момента и параметра обменного взаимодействия (парамагнитной температуры Кюри), что хорошо согласуется с результатами проведенных теоретических оценок.

6. Список литературы

1. Г.М. Абрамова, Г.А. Петраковский Переход металл–диэлектрик, магнитосопротивление и магнитные свойства сульфидов 3d-элементов // Физика низких температур, 2006, т. 32, № 8/9, с. 954–967
2. П. Селвуд Магнетохимия (Перевод с английского канд. хим. Наук А. Б. Нейдинга) — М. : Издательство иностранной литературы, 1958

3. I.G.Vasilyeva CHEMICAL ASPECT OF THE STRUCTURAL DISORDER IN CuCrS_2 AND $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ SOLID SOLUTIONS // Journal of Structural Chemistry. Vol. 58, No. 5, pp. 1009-1017, 2017
4. N. Tsujii, H. Kitazawa Substitution effect on the two-dimensional triangular-lattice system CuCrS_2 // J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007)
5. Я. Г. Дорфман Диамагнетизм и химическая связь. – М. : Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1961. – 231 с. - (Современные проблемы физики / Под общ. руковод. ред. коллегии журн. "Успехи физ. Наук")
6. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии // М.: Наука, 1980, - 302 с.
7. ТЕХНИЧЕСКИЙ ПАСПОРТ Установка для измерения магнитной восприимчивости, ИНХ СО РАН г. Новосибирск, 2015 г - 8 с.

7. Приложение 1

поле, Э	коэффициент
8372	0,43512
7812	0,5041
7162	0,59322
6510	0,72266
5875	0,88033
5255	1,12776
4625	1,41694
3965	1,97256
3367	2,73011
2712	4,23382
2075	7,20884
1400	16,59464
790	51,22926