

ШЕРОКАЛОВА Елизавета Маратовна

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛАЦИИ АТОМОВ $3d$ - И $4f$ -ЭЛЕМЕНТОВ НА
СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: **Баранов Николай Викторович**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Биккулова Нурия Нагимьяновна**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики Стерлитамакского филиала ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Стерлитамак

Митрофанов Валентин Яковлевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН Института металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института: www.imr.uran.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Интенсивное изучение слоистых интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов ведется с начала 70-х годов XX века и связано с одной стороны с необходимостью выяснения механизмов, ответственных за формирование электронных и решеточных свойств дихалькогенидов и интеркалированных соединений на их основе, и с другой стороны, с проблемой получения материалов с новыми функциональными характеристиками для практического применения [1,2]. Системы с пониженной размерностью в последние годы привлекают все возрастающий интерес исследователей, так как многие гранулированные системы, пленки, искусственные многослойные структуры и квазиодномерные системы обладают уникальными характеристиками с точки зрения их возможного практического применения. Дополнительный толчок для расширения исследований дало открытие возможности получать графеноподобные монослои дихалькогенидов переходных металлов с многообещающими электрическими свойствами [3,4]. Дихалькогениды переходных металлов TX_2 (Т – переходный металл IV, V групп, X – халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием существования в них так называемой «Ван-дер-Ваальсовой щели» между трехслойными блоками («сэндвичами») X-T-X , куда оказывается возможным внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов или даже целые молекулы. Физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений TX_2 . Значительное внимание уделялось исследованиям дихалькогенидов TX_2 , интеркалированных атомами 3d-переходных металлов, атомы которых обладают магнитным моментом [5]. Взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки, изменениям электропроводности соединений и магнитного момента интеркалированных 3d-атомов, а также к возникновению различных магнитных состояний. Большая часть исследований была посвящена изучению влияния сорта и концентрации интеркалированных атомов, при этом не уделялось достаточного внимания влиянию самого исходного соединения (матрицы интеркалирования) и исследованию эффектов замещения одного халькогена другим на формирование физических свойств интеркалированных соединений.

В настоящей работе проведено исследование физических свойств дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп типа TX_2 (Т = Ti, V, Nb; X

= S, Se, Te), интеркалированных 3d-элементами (Cr, Fe), редкоземельными элементами (Gd, Dy, Lu), а также с одновременной совместной интеркаляцией 3d- и 4f-переходными элементами. Кроме того, исследованы соединения с частичным замещением по подрешетке халькогена в исходных материалах.

Целью работы являлось выяснение влияния интеркалированных атомов 3d- и 4f-элементов на структуру, фазовые превращения и физические свойства слоистых соединений на основе дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп, а также установление роли соединения-матрицы в формировании свойств интеркалированных соединений.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие конкретные **задачи**:

- Синтез различных дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп типа TX_2 ($T = Ti, V, Nb, Ta$; $X = S, Se$), в том числе, и с частичным замещением по подрешетке халькогена.

- Синтез соединений на основе матриц TX_2 , интеркалированных 3d-элементами M_xTX_2 ($M = Cr, Fe$) или редкоземельными элементами R_xTX_2 ($R = Gd, Dy, Lu$), а также соединений, совместно интеркалированных 3d- и 4f-переходными элементами $R_xFe_yTiSe_2$.

- Аттестация фазового состава и исследование изменений структуры синтезированных соединений рентгеновскими методами и с помощью сканирующей электронной микроскопии.

- Изучение влияния интеркаляции Cr на фазовый переход в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) на примере соединений Cr_xVSe_2 .

- Исследование магнитного состояния полученных соединений с помощью измерений магнитной восприимчивости и намагниченности, а также магнитосопротивления и дифракции нейтронов. Выявление закономерностей поведения основных магнитных характеристик при интеркаляции.

- Исследование кинетических и тепловых свойств синтезированных соединений.

Методология и методы исследования

Поликристаллические образцы синтезированы методом твердофазных реакций по двухстадийной технологии в вакуумированных кварцевых ампулах. Монокристаллы были получены методом газотранспортных реакций в градиентной печи. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической и магнитной структур соединений проводились методами рентгеновского и нейтронографического дифракционного анализ. Обработка

дифракционных данных проводилась методом полнопрофильного анализа с помощью программы *FullProf*. Для уточнения химического состава использовался рентгеновский энергодисперсионный микроанализ. Для получения информации о влиянии интеркаляции на кинетические свойства проводились измерения температурных зависимостей электросопротивления в широком интервале температур, в том числе в присутствии магнитного поля. Из данных измерений теплового расширения были сделаны выводы о влиянии интеркаляции на фазовые превращения. Для выявления изменений магнитных моментов внедряемых атомов $3d$ -элементов были проведены высокотемпературные измерения намагниченности на вибрационном магнитометре. Данные о поведении магнитной восприимчивости в парамагнитной области были использованы для определения парамагнитных температур Кюри и установления преобладающего типа обменного взаимодействия в интеркалированных соединениях. Для характеристики магнитного состояния соединений выполнялись измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в широком интервале магнитных полей и температур, в том числе в сверхсильных импульсных магнитных полях. Измерения теплоемкости, проведенные для некоторых соединений, позволили оценить различные вклады в теплоемкость, а также определить критические температуры фазовых переходов. Использование комплексного подхода к проведению исследований позволило сделать выводы о влиянии интеркаляции атомов хрома, железа, гадолиния и диспрозия на физические свойства матриц VSe_2 , TiS_2 , $TiSe_2$, $TiS_{2-y}Se_y$, $NbSe_2$.

В представляемой работе были получены и выносятся на защиту следующие **новые научные результаты**:

1. Впервые синтезирован ряд интеркалатных материалов M_xTX_2 , R_xTX_2 и $R_xFe_yTiSe_2$ ($M = Cr, Fe$; $R = Gd, Dy$; $T = Ti, V, Nb$; $X = S, Se, Te$). Получены данные об изменениях кристаллической структуры в результате интеркаляции.
2. В соединении VSe_2 , наряду с известным переходом в состояние с ВЗП при $T = 110$ К, обнаружен второй фазовый переход при $T \sim 350$ К. Установлено, что внедрение атомов хрома в матрицу VSe_2 приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки, подавлению перехода в состояние с волной зарядовой плотности.
3. Показано, что внедрение атомов хрома в матрицы VSe_2 , $TiTe_2$ и $NbSe_2$ до $x = 0.25$ приводит к формированию магнитных состояний типа спинового или кластерного стекла; при больших концентрациях хрома в системах Cr_xTiTe_2

и Cr_xNbSe_2 устанавливается ферромагнитное упорядочение, а в системе Cr_xVSe_2 дальний магнитный порядок не наблюдается вплоть до $x = 0.5$.

4. Установлено, что величина эффективного магнитного момента хрома зависит от длины связи между катионами в направлении перпендикулярном плоскости слоев. Выявлена немонотонность в изменении критических температур магнитных превращений при увеличении содержания хрома в соединениях Cr_xTSe_2 ($T = \text{Cr}, \text{Nb}$), что объясняется конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена.
5. Показано, что замещение серы селеном в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ приводит к изменению периода антиферромагнитной структуры. Обнаружено, что под действием магнитного поля в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с содержанием селена менее $y = 0.5$ может быть индуцировано метастабильное ферромагнитное состояние, перемангничивание которого сопровождается большим гистерезисом с коэрцитивной силой при низких температурах до 60 КЭ.
6. Впервые осуществлена интеркаляция дихалькогенидов переходных металлов редкоземельными элементами до высоких концентраций редкоземельных ионов ($\sim 30\%$). Показана возможность интеркаляции одновременно атомами редкоземельных и $3d$ -элементов.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в настоящей работе результаты о влиянии интеркалированных атомов $3d$ - и $4f$ -элементов на структуру, фазовые превращения и физические свойства слоистых соединений на основе дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп позволят построить более общую картину физических свойств халькогенидов переходных металлов со структурой типа NiAs и могут быть использованы для разработки новых теоретических моделей, описывающих поведение интеркалированных систем. Данные о поведении магнитосопротивления и магнитных гистерезисных свойств в железосодержащих интеркалированных соединениях на основе дихалькогенидов титана могут быть использованы при разработке магнитных материалов с новыми функциональными характеристиками.

Личный вклад автора заключается в том, что автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и задач исследования. Автором выполнен синтез поликристаллических образцов M_xTX_2 , R_xTX_2 и $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$

(M=Cr, Fe; R= Gd, Dy; T=Ti, V, Nb; X=S, Se, Te), проведен фазовый анализ рентгеновских данных для синтезированных образцов и уточнение кристаллических структур с помощью программного пакета *Fullprof*. Расчет моделей кристаллических структур выполнен совместно с Н.В. Селезневой. Автором выполнены все измерения температурных зависимостей электросопротивления, часть магнитных исследований в области температур (90 – 300) К. Автором совместно с научным руководителем составлены программы измерений магнитных свойств, а также измерений теплоемкости и теплового расширения. Автором лично проведена обработка и анализ результатов измерений. Измерения магнитосопротивления проведены автором совместно с А.В. Прошкиным и А.А. Шерстобитовым. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует формуле паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, основой которой «является теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и, в том числе, пункту 1 области исследования «теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» паспорта данной специальности. Исследование имеет общезначимый характер, поэтому соответствует отрасли физико-математических наук.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик измерений. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов с имеющимися в литературе для диалектогенидов ванадия, титана и ниобия. Экспериментальные данные, полученные разными методиками, находятся в согласии друг с другом.

Основные результаты работы представлялись и обсуждались на научных семинарах кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных

систем ИЕНиМ УрФУ, на международных и всероссийских конференциях и семинарах, в том числе Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества СПФКС (Екатеринбург, 2005, 2006, 2007, 2008, 2017 г.); XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, ВНКСФ-12 (Новосибирск, 2006 г.); 20 международной школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2006 г.); Евро-азиатском симпозиуме EASTMAG-2007 (Казань, 2007 г.), EASTMAG-2013 (Владивосток, 2013 г.); Международном, междисциплинарном симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением» Multiferroics (Ростов-на-Дону, 2009, 2015 г.); Московском международном симпозиуме по магнетизму MISM-2011 (Москва, 2011 г.); Международной научной школе для молодёжи «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям» (Дубна, 2011 г.); Междисциплинарном, международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА (Ростов-на-Дону, 2013, 2017 г.); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 2015 г.); XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» НМММ-XXIII (Москва, 2018 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Физика конденсированного состояния и ее приложения» (Стерлитамак, 2018 г.)

Публикации

Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в 37 научных работах, включая 8 статей в ведущих рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 главу в монографии, 1 статью в Российском рецензируемом журнале и 27 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 172 страницы, включая 122 рисунка, 15 таблиц и список цитированной литературы из 119 наименований.

Работа по теме диссертации выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6 ПЧ); а также при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 16-32-00278 мол_а (2016 – 2017 гг.), 16-02-00480 и № 16-03-007331 (2016 – 2018 гг.)

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В **первой главе** диссертации кратко представлены основные теоретические и экспериментальные результаты выполненных ранее исследований кристаллической и электронной структуры, а также кинетических и магнитных свойств как самих дихалькогенидов переходных металлов IV-й и V-й групп, так и соединений на их основе, полученных путем интеркаляции атомов $3d$ - и $4f$ -элементов.

Во **второй главе** подробно описаны методики получения моно- и поликристаллических соединений M_xTX_2 ($M = Cr, Fe, Gd, Dy$; $T = Ti, V, Nb$; $X = S, Se$). Синтез включал две стадии: на первой готовилась матрица интеркалирования (TX_2), на второй – интеркалированные соединения M_xTX_2 . Получены соединения следующих составов: Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 ($0 \leq x \leq 0.5$), $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$), R_xTiSe_2 ($R = Gd, Dy$) ($0 \leq x \leq 0.33$), $R_xFe_yTiSe_2$ ($R = Gd, Dy$) и $Lu_xFe_yTiSe_2$ ($x = 0.1$; $y = 0.1$). Выращивание монокристаллов соединений VSe_2 и Fe_xTiS_2 проводилось методом газотранспортных реакций в градиентной печи.

Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры соединений проводились методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. Нейтронографические измерения были проведены в Институте Пауля Шеррера (Виллиген, Швейцария) на дифрактометре DMC. Электронно-зондовый микроанализ проводился в УЦКП УрФУ на сканирующем электронном микроскопе Auriga (Carl Zeiss, Германия). Измерения намагниченности проводились в отделе магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ с использованием СКВИД-магнитометра (MPMS-XL7 EC, Quantum Design, USA) в температурном интервале (2 – 400) К, а также вибромагнитометра (Lake Shore-7407 VSM, USA) в температурном интервале (300 – 1000) К в ЦКП ИФМ УрО РАН. Погрешность в измерении магнитного момента образцов не превышала 1 %. Измерения намагниченности в импульсных магнитных полях проводились в полях до 580 кЭ в лаборатории высоких магнитных полей Дрезден-Розендорф (HLD-EMFL, Германия). Измерения температурных зависимостей теплоемкости образцов проводились с использованием установки PPMS (Quantum Design, USA) в температурном интервале (1.8 – 300) К. Погрешность

измерений теплоемкости составляла 3 % в диапазоне (5 – 100) К и 0.7 % в диапазоне (100 – 325) К. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления образцов выполнялись четырехконтактным методом в температурном интервале (5 – 300) К с помощью автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204. Погрешность в определении абсолютного значения электросопротивления не превышала 5 %. Температурная зависимость коэффициента термического линейного расширения измерялась в Институте физики металлов УрО РАН на кварцевом dilatометре типа DL-1500 RHP фирмы ULVAC-SINKU RIKO (Япония). Погрешность измерений среднего КТЛР во всем интервале температур (80 – 400) К составляла не более $\pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

В **третьей главе** представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств интеркалированных хромом соединений на основе диселенидов ванадия и ниобия. Показано, что температура синтеза существенно влияет на степень дефектности образцов VSe_2 , в частности, из-за появления атомов ванадия в слое между Se-V-Se блоками и вакансий в катионном слое. Установлено, что в соединении-матрице $1T\text{-VSe}_2$ наблюдается anomальное поведение физических свойств (теплового расширения, магнитной восприимчивости, электросопротивления) при температурах $T_{\text{crit}} \sim 110 \text{ К}$ и $T_{\text{crit}} \sim 330 \text{ К}$ ([рисунок 1](#)). Наличие низкотемпературного перехода в VSe_2 согласуется с литературными данными и обусловлено формированием состоянием с ВЗП ниже 110 К. Высокотемпературная аномалия при температуре около 330 К обнаружена впервые, ее существование подтверждается данными, полученными на монокристаллическом образце ([рисунок 2](#)) и, по-видимому, она имеет аналогичную природу, что и переход, наблюдаемый при 110 К. Все соединения Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 с содержанием хрома в интервале $0.01 \leq x \leq 0.5$ получены однофазными. Установлено, что для обеих систем при увеличении концентрации хрома до $x \sim 0.25$ симметрия исходных матриц сохраняется. Дальнейшее увеличение содержания атомов Cr приводит к их упорядочению, что в случае системы Cr_xVSe_2 сопровождается понижением симметрии решетки с тригональной до моноклинной сингонии, а в соединениях Cr_xNbSe_2 – к смене пространственной группы. На [рисунке 3](#), в качестве примера, представлены дифрактограммы соединений Cr_xVSe_2 . Как показано на [рисунке 4](#), увеличение концентрации хрома в обеих системах приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки.

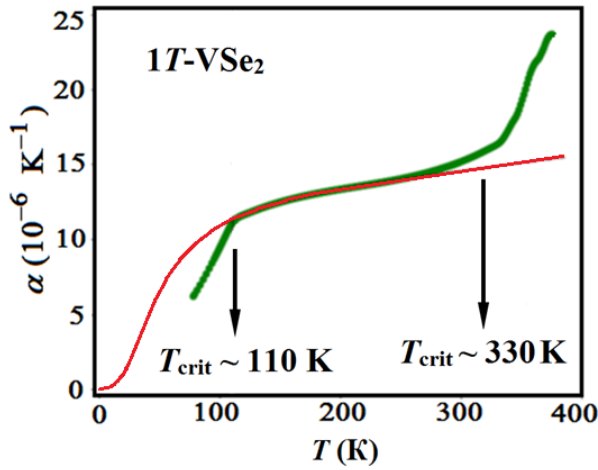


Рисунок 1 – Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения для соединения $1T\text{-VSe}_2$ и результат её аппроксимации формулой Дебая-Грюнаизена.

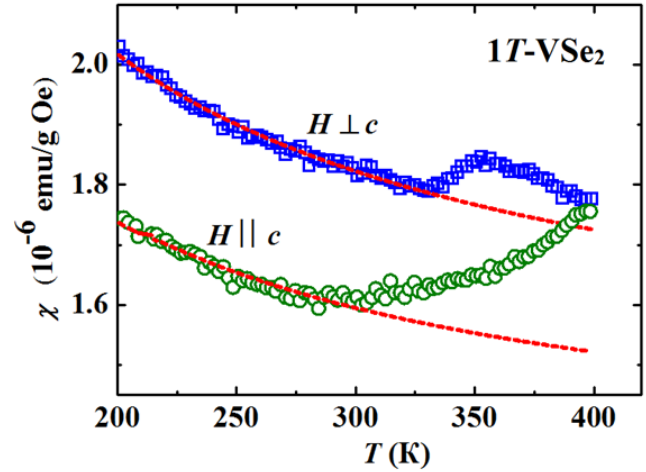


Рисунок 2 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристалла VSe_2 , измеренной в разных кристаллографических направлениях. Линии – результат аппроксимации с помощью закона Кюри-Вейсса.

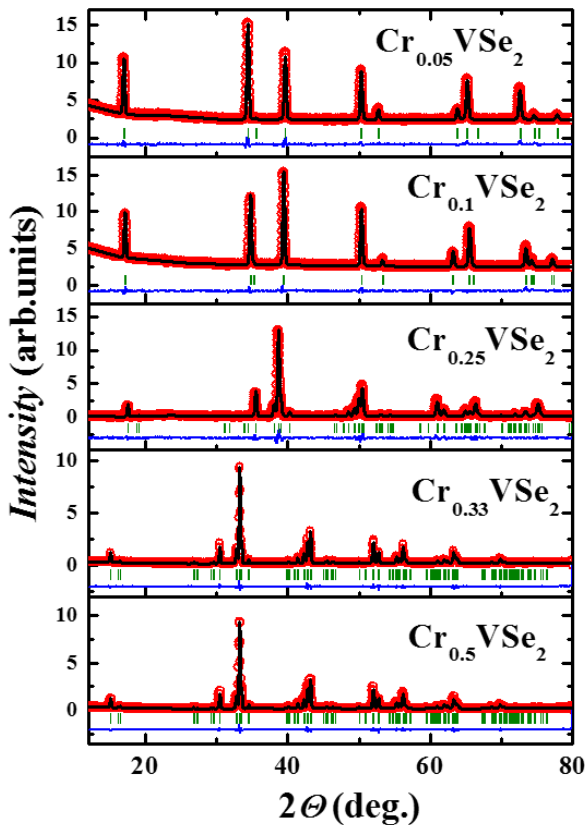


Рисунок 3 – Дифрактограммы соединений Cr_xVSe_2 ($0.05 \leq x \leq 0.5$). Символы – наблюдаемый профиль, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов.

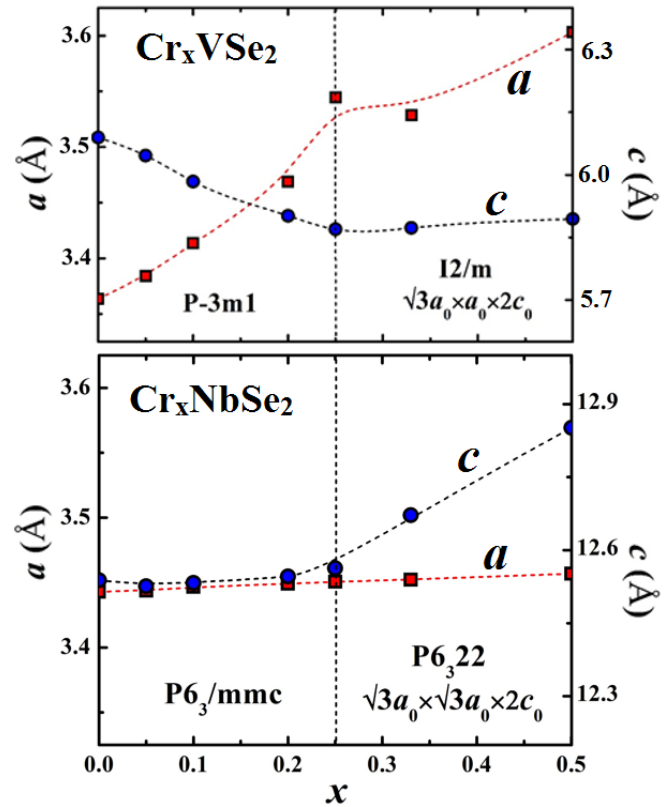


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c для соединений Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 .

При увеличении концентрации Cr до $x \sim 0.05$ в системе Cr_xVSe_2 наблюдается подавление перехода в ВЗП состояние (рисунок 5), а в Cr_xNbSe_2 исчезает переход в сверхпроводящее состояние. Кроме того, в соединениях Cr_xVSe_2 при $x > 0.2$ происходит смена знака температурного коэффициента сопротивления с положительного, что свойственно соединениям с металлическим типом проводимости, на отрицательный, что, по-видимому, связано с уменьшением длины свободного пробега. На рисунке 6 для соединений Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 представлены концентрационные зависимости критических температур магнитных превращений, которые носят немонотонный характер. Такое поведение может быть обусловлено конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена. В системе Cr_xVSe_2 интеркаляция хромом до $x = 0.5$ приводит к формированию магнитных состояний типа спинового и кластерного стекла. В соединениях $1T\text{-Cr}_x\text{TiTe}_2$ и $2H\text{-Cr}_x\text{NbSe}_2$ при больших концентрациях хрома ($x > 0.25$) устанавливается дальний ферромагнитный (Ф) порядок в отличие от антиферромагнетизма (АФ) в системе $1T\text{-Cr}_x\text{TiSe}_2$. Наличие ферромагнитного упорядочения с температурой Кюри $T_c \sim 100$ К в соединении $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ подтверждено нейтронографическими измерениями.

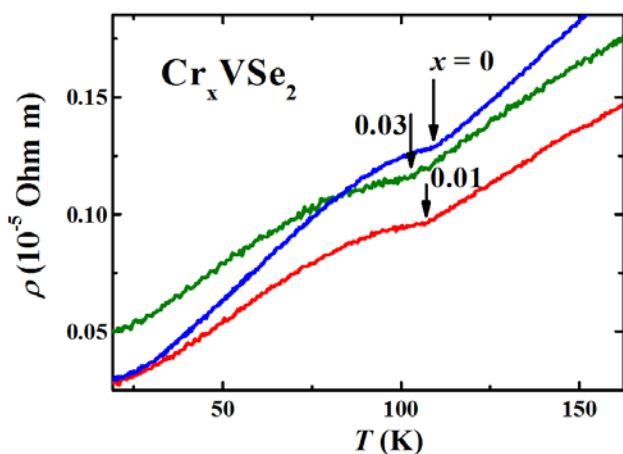


Рисунок 5 – Температурные зависимости электросопротивления для соединений Cr_xVSe_2 .

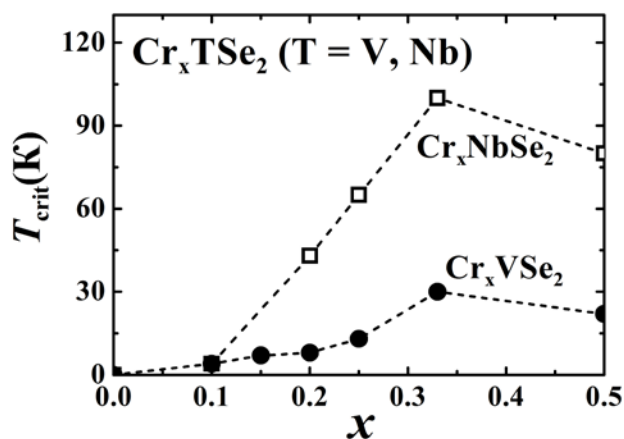


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости критических температур магнитных превращений для соединений Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 .

Полученные данные свидетельствуют об определяющей роли соединения-матрицы в формировании магнитного состояния. Обнаружено, что эффективный магнитный момент атомов Cr в соединениях Cr_xTX_2 зависит от

длины связи между интеркалированным атомом Cr и атомом переходного металла в соединении-матрице TX_2 . Причиной этого может являться различие в степени гибридизации $3d_{z^2}$ орбиталей хрома и $3d_{z^2}$ орбиталей переходного Т-металла в матрице и, соответственно, зависимость степени локализации $3d$ электронных состояний хрома от межатомных расстояний при переходе от одного типа соединения-матрицы к другому.

Четвертая глава посвящена результатам исследования влияния замещения по анионной подрешетке на кинетические, тепловые и магнитные свойства соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$). Особое внимание уделено соединению $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$, поскольку в литературе отсутствовало однозначное мнение о магнитном состоянии этого соединения. На температурной зависимости теплоемкости $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ обнаружено две аномалии при $T_{\text{crit}} \sim 125$ К и $T_N \sim 140$ К ([рисунок 7](#)). Аномалия $C_p(T)$ при $T_N \sim 140$ К так же наблюдается на температурных зависимостях электросопротивления и намагниченности и обусловлена переходом из парамагнитного состояния в АФ состояние. С помощью нейтронографического эксперимента показано, что аномалия, наблюдаемая при дальнейшем понижении температуры до $T_{\text{crit}} \sim 125$ К, связана с переходом от одной АФ структуры (несоизмеримой) к другой (соизмеримой).

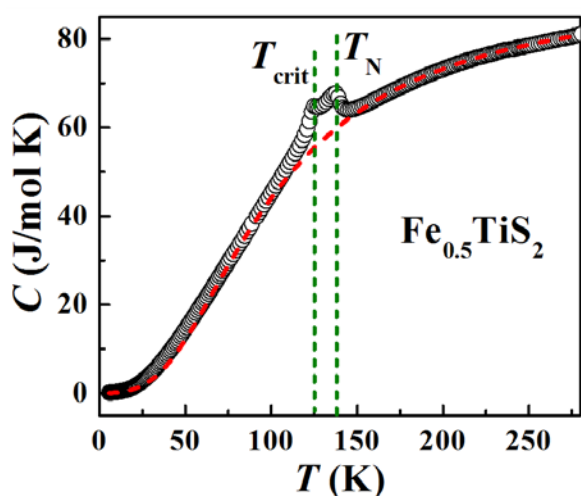


Рисунок 7 – Температурная зависимость теплоемкости для соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$.

$\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) обладают АФ упорядочением при температурах ниже $T_N \sim (110 - 140)$ К. Концентрационная зависимость температуры Нееля для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при замещении серы селеном, как следует из [рисунка 8а](#), имеет минимум при концентрации $y = 1$. Такое поведение может быть обусловлено ослаблением обменного взаимодействия из-за уменьшения длины свободного пробега электронов и увеличения степени их локализации, так как при

Все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) получены однофазными; они обладают моноклинной структурой типа Cr_3S_4 и образуют ряд твердых растворов замещения по анионной подрешетке во всем концентрационном диапазоне. Замещение серы селеном приводит к линейному росту объема элементарной ячейки, однако изменения параметров решетки с концентрацией носят анизотропный характер.

Как показали нейтронографические исследования, все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$.

исследования, все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) обладают АФ упорядочением при температурах ниже $T_N \sim (110 - 140)$ К. Концентрационная зависимость температуры Нееля для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при замещении серы селеном, как следует из [рисунка 8а](#), имеет минимум при концентрации $y = 1$. Такое поведение может быть обусловлено ослаблением обменного взаимодействия из-за уменьшения длины свободного пробега электронов и увеличения степени их локализации, так как при

концентрации $y = 1$ наблюдается максимальное значение остаточного сопротивления. Отрицательный знак парамагнитной температуры Кюри Θ_p (рисунок 8b) свидетельствует о доминировании отрицательных обменных взаимодействий, а небольшой рост эффективного магнитного момента μ_{eff} с ростом концентрации селена (рисунок 8c) указывает на увеличение степени локализации $3d$ -электронов Fe из-за увеличения межатомных расстояний. Как следует из анализа нейтронографических данных для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, увеличение межатомных расстояний, вызванное замещением серы селеном, сопровождается перестройкой антиферромагнитной структуры и изменением ее волнового вектора от $k = (1/4 \ 0 \ 1/4)$ при $y < 0.5$ к АФ структуре с волновым вектором $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ при $y > 0.5$. Такая трансформация магнитного упорядочения происходит через несоизмеримую магнитную структуру, которая формируется при $y \sim 0.5$ и сохраняется вплоть до низких температур, что, по-видимому, обусловлено фрустрациями обменного взаимодействия, вызванными замещением.

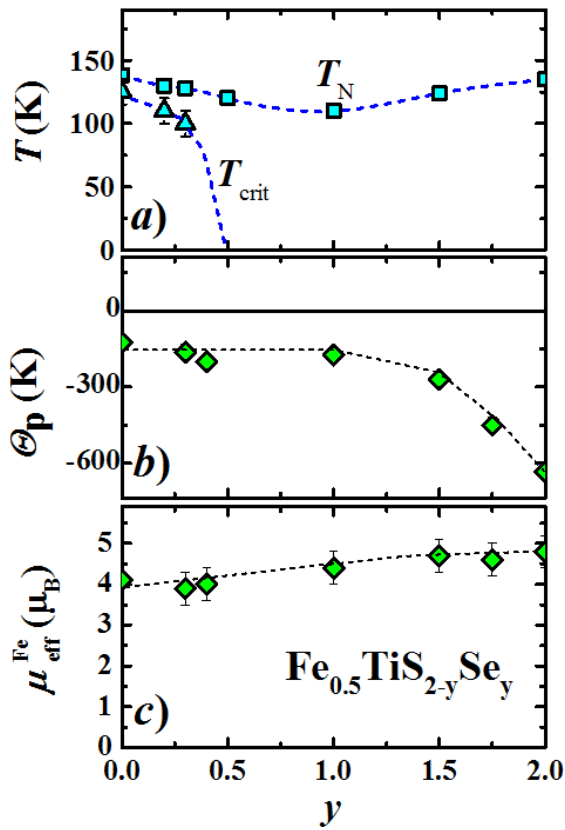


Рисунок 8 – Концентрационные зависимости критических температур магнитных превращений (a), парамагнитной температуры Кюри (b) и эффективного магнитного момента на атоме Fe (c) для системы $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$.

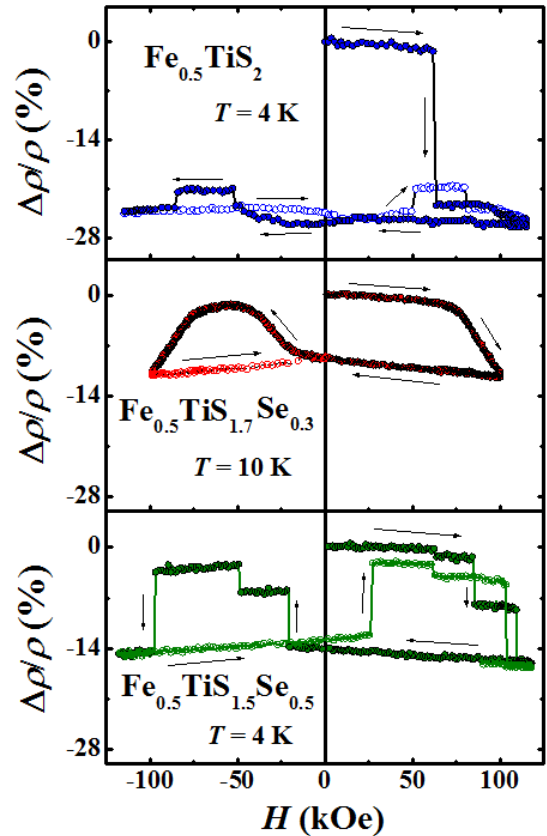


Рисунок 9 – Полевые зависимости магнитосопротивления для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с $y = 0, 0.3, 0.5$.

В соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при $T < T_N$ приложение магнитного поля индуцирует метамagnetный фазовый переход из АФ состояния в ферромагнитное состояние. Наблюдаемый АФ-Ф переход в соединениях с содержанием селена менее $y = 0.5$ сопровождается эффектом гигантского магнитосопротивления ($|\Delta\rho/\rho|$ до 27%, [рисунок 9](#)). Как установлено с помощью измерений магнитосопротивления и нейтронографии в присутствии магнитного поля, такой АФ-Ф переход при низких температурах является необратимым. Возвращение из индуцированного метастабильного Ф состояния в основное АФ состояние возможно после нагрева образцов до температуры выше 100 К и последующего охлаждения в отсутствие магнитного поля. Обнаружено, что перемagnetчивание образцов $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ в индуцированном Ф состоянии сопровождается большим гистерезисом; коэрцитивная сила при $T = 2$ К достигает значения около 60 кЭ ($y = 0.3$, [рисунок 10a](#)).

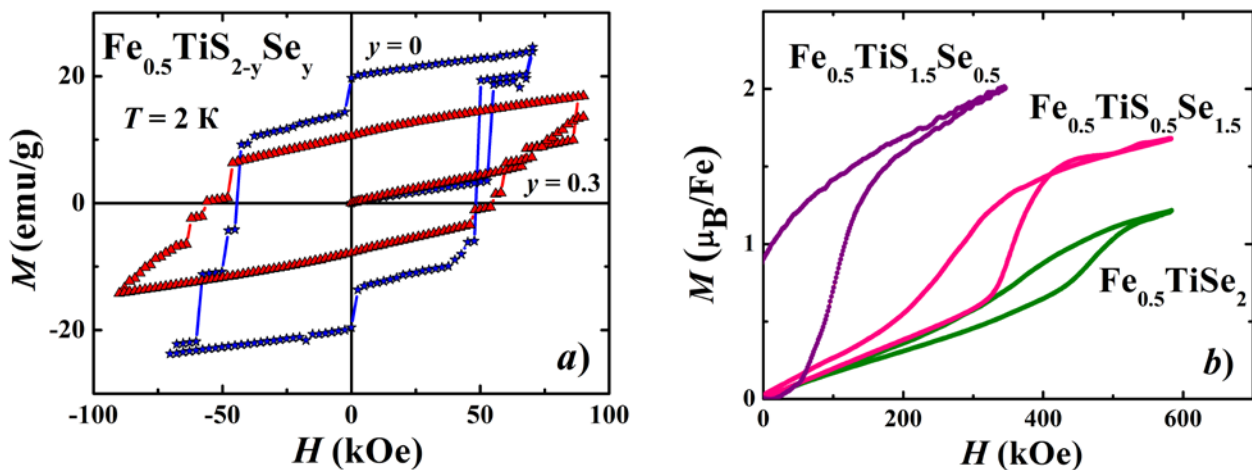


Рисунок 10 — Полевые зависимости намагниченности для соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, измеренные при $T = 2$ К.

Значение критического поля фазового перехода АФ-Ф возрастает с увеличением содержания селена от ~ 50 кЭ для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ ($y = 0$) и достигает максимального значения около 470 кЭ для состава $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ ($y = 2$) ([рисунок 10b](#)), что, по-видимому, связано с уменьшением отношения энергии анизотропии к энергии междоузельного обменного взаимодействия. Большая магнитокристаллическая анизотропия богатых серой соединений обусловлена существованием ненулевого орбитального момента атомов Fe и проявляется в необычно большом магнитном гистерезисе при перемagnetчивании. Оценка поля анизотропии по данным измерений намагниченности на монокристаллическом образце $\text{Fe}_{0.44}\text{Ti}_{0.9}\text{S}_2$, выращенном

методом газотранспортных реакций, дала значение поля анизотропии около 200 кЭ.

Антиферромагнитные соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ с содержанием селена $y < 0.5$ проявляют уникальные свойства, поскольку, будучи намагниченными в высоких магнитных полях, они ведут себя как высококоэрцитивные ферромагнитные материалы. Формирование индуцированного магнитным полем метастабильного состояния указывает на наличие локального минимума свободной энергии, включающей наряду с энергией обменного взаимодействия, энергией магнитокристаллической анизотропии и энергией Зеемана, еще и энергию магнитоупругих взаимодействий.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры, кинетических и магнитных свойств соединений R_xTiSe_2 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$), полученных путем прямой интеркаляции редкоземельными элементами, и соединений $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$, интеркалированных совместно R-атомами и железом. Установлено, что при внедрении атомов Gd и Dy в матрицу TiSe_2 до $x = 0.33$ сохраняется структурный тип CdI_2 , а R-атомы располагаются в Ван-дер-Ваальсовых промежутках в позициях с октаэдрической координацией. Относительное изменение параметров решетки при интеркаляции 4f-атомами аналогично поведению при внедрении 3d-металлов в матрицу TiSe_2 (рисунок 11). В данном случае сжатие решетки, по-видимому, связано с образованием ковалентноподобных связей внедренных R-атомов с решеткой матрицы.

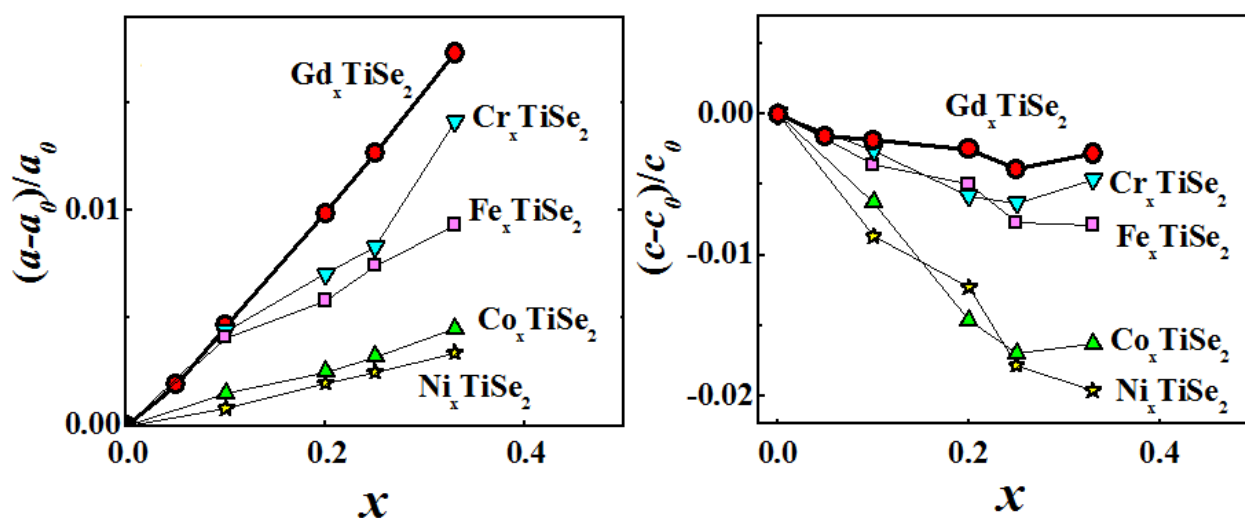


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости относительного изменения параметров кристаллической структуры соединений M_xTiSe_2 и R_xTiSe_2 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$) [A9, A10].

По сравнению с чистым диселенидом титана все образцы $R_x\text{TiSe}_2$ имеют более высокие значения электросопротивления, несмотря на увеличение концентрации электронов, вносимых в кристаллическую решетку атомами интеркаланта, однако металлический тип проводимости при интеркаляции сохраняется. Установлено, что подавление состояния с ВЗП при внедрении атомов гадолиния в диселенид титана происходит при концентрациях менее $x = 0.05$, однако при внедрении диспрозия ВЗП состояние может сохраняться до большей концентрации диспрозия, поскольку его внедрение вносит меньшие искажения в структуру TiSe_2 .

В результате анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости (рисунк 12) и кривых намагничивания установлено, что в соединениях Gd_xTiSe_2 и Dy_xTiSe_2 с $x > 0.1$ формируется антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля $T_N \sim 9$ К и $T_N \sim 3$ К, соответственно. Величина эффективного магнитного момента на редкоземельных ионах практически не зависит от состава соединений и составляет $\mu_{\text{eff}} = (7.9 \pm 0.2) \mu_B$ в расчете на атом гадолиния и $\mu_{\text{eff}} = (10.6 \pm 0.2) \mu_B$ на атом диспрозия, что согласуется со значениями $\mu_{\text{eff}} = 7.94 \mu_B$ и $\mu_{\text{eff}} = 10.6 \mu_B$ для свободных ионов Gd^{3+} и Dy^{3+} соответственно. Такое поведение магнитного момента показывает, что, как и можно было ожидать, $4f$ -электроны редкоземельных ионов, в отличие $3d$ -электронов переходных металлов, хорошо локализованы и не участвуют в образовании связей с Se-Ti-Se слоями.

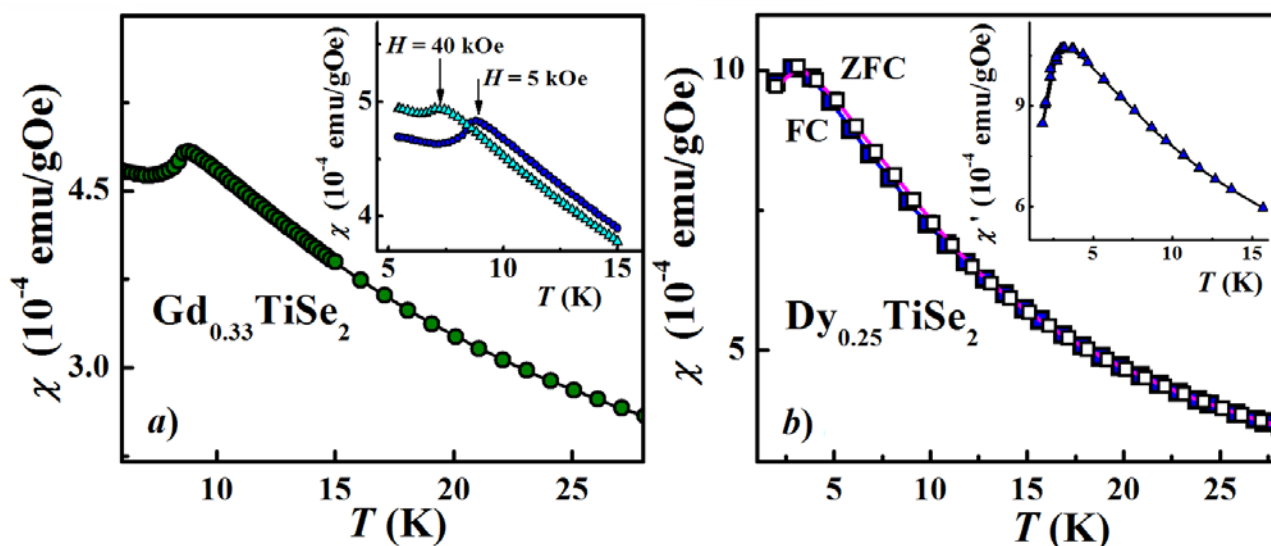


Рисунок 12 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений $\text{Gd}_{0.33}\text{TiSe}_2$ (a) и $\text{Dy}_{0.25}\text{TiSe}_2$ (b). На вставках показаны температурные зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Gd}_{0.33}\text{TiSe}_2$ в магнитных полях 5 кЭ и 40 кЭ, а также температурная зависимость ac -восприимчивости для $\text{Dy}_{0.25}\text{TiSe}_2$.

Для соединений $R_x\text{TiSe}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$) получены небольшие отрицательные значения Θ_p , что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Учитывая металлический характер проводимости исследованных соединений $R_x\text{TiSe}_2$, магнитное упорядочение в них устанавливается благодаря косвенному обменному взаимодействию через электроны проводимости типа РККИ. Обнаружено, что приложение магнитного поля вызывает в соединениях Gd_xTiSe_2 переход от антиферромагнитного к ферромагнитному расположению магнитных моментов в полях больше 100 кЭ.

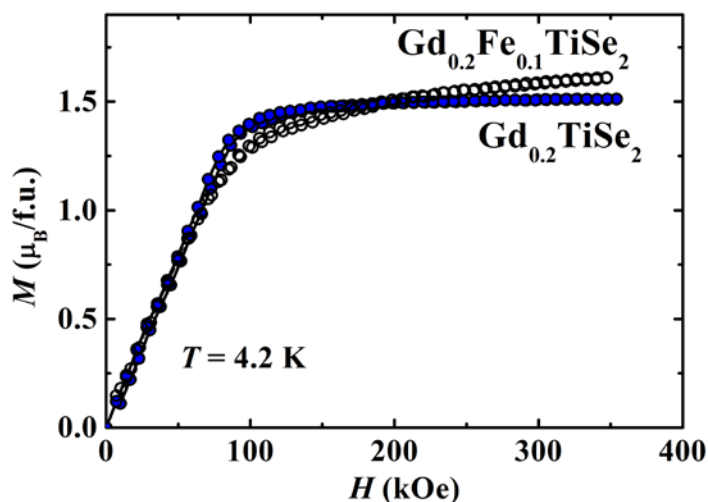


Рисунок 13 – Полевые зависимости намагниченности для соединений $\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Gd}_{0.2}\text{TiSe}_2$, измеренные при $T = 4.2 \text{ K}$ в импульсных магнитных полях.

ферримагнитным. Для примера на [рисунке 13](#) представлены данные измерения полевых зависимостей намагниченности для соединений $\text{Gd}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Gd}_{0.2}\text{TiSe}_2$.

Как и следовало ожидать, внедрение атомов железа и последующее увеличение его концентрации, приводит к росту магнитной восприимчивости соединений $R_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$. Полученные данные, позволяют предположить, что магнитные моменты атомов Gd и Fe ориентированы в противоположных направлениях, а магнитное упорядочение в этих соединениях является

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

В работе выполнен синтез, аттестация и проведено исследование кристаллической структуры и физических свойств дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп, интеркалированных атомами хрома и железа, а также редкоземельными элементами. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют сделать следующие выводы:

1. В соединении VSe_2 , наряду с известным переходом в состояние с волной зарядовой плотности при $T_{\text{crit}} = 110 \text{ K}$, впервые обнаружен второй фазовый переход при $T_{\text{crit}} \sim 330 \text{ K}$, сопровождающийся аномалиями теплового

расширения и магнитной восприимчивости и имеющий, по-видимому, аналогичную природу.

2. Обнаружено, что увеличение содержания хрома в системах Cr_xTSe_2 ($\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$) приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки. При $x > 0.03$ в соединениях Cr_xVSe_2 наблюдается подавление перехода в состояние с волной зарядовой плотности, а в случае Cr_xNbSe_2 – исчезновение перехода в сверхпроводящее состояние.
3. Установлено, что величина эффективного магнитного момента хрома в соединениях Cr_xTX_2 ($\text{T} = \text{Ti}, \text{V}; \text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) зависит от длины связи $\text{Cr} - \text{T}$ -металл и, соответственно, от степени гибридизации $\text{Cr } 3d_{z^2}$ орбиталей и $3d_{z^2}$ орбиталей переходного металла.
4. Выявлено немонотонное изменение критических температур магнитных превращений при увеличении содержания хрома в соединениях Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 , что может быть обусловлено конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена.
5. Получены данные, свидетельствующие об определяющей роли соединения-матрицы в формировании магнитного состояния интеркалированных соединений. Установлено, что при $x > 0.25$ в системе $1\text{T-Cr}_x\text{VSe}_2$ наблюдается магнитное состояние типа кластерного стекла, в соединениях $1\text{T-Cr}_x\text{TiTe}_2$ и $2\text{H-Cr}_x\text{NbSe}_2$ – ферромагнитное упорядочение, а в системе $1\text{T-Cr}_x\text{TiSe}_2$ – антиферромагнетизм.
6. Установлено, что все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже $T_N \sim 140 \text{ K}$. Показано, что при $y < 0.5$ под действием магнитного поля в них может быть индуцировано метастабильное ферромагнитное состояние, переманчивание которого сопровождается большим гистерезисом с коэрцитивной силой при низких температурах до 60 кЭ.
7. Установлено, что увеличение межатомных расстояний, вызванное замещением серы селеном в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, приводит к значительному росту критического поля метамагнитного фазового перехода от 50 кЭ до 470 кЭ из-за уменьшения отношения энергии анизотропии к энергии межаподрешеточного обменного взаимодействия.
8. Впервые синтезированы соединения на основе диселенида титана, интеркалированные атомами гадолиния и диспрозия, а также соединения, интеркалированные одновременно атомами редкоземельных и $3d$ -элементов. Показано, что в соединениях R_xTiSe_2 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$) при низких

температурах устанавливается антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов R-ионов, обусловленное косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основное содержание диссертации изложено в 8 статьях в ведущих рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, определенных Перечнем ВАК:

- A1. Substitution effects on the magnetic properties of Fe-containing chalcogenides with NiAs-type structures / N.V. Baranov, N.V. Seleznev, **E.M. Sherokalova**, A.F. Gubkin, A.A. Sherstobitov, D.A. Shishkin. // Acta Physica Polonica A. – 2018. – V. 133. – P. 447-449.
- A2. Crystal and magnetic structures of $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$ from neutron diffraction / A.F. Gubkin, E.P. Proskurina, Y. Kousaka, **E.M. Sherokalova**, N.V. Selezneva, J.P. Miao, S. Lee, J. Zhang, Y. Ishikawa, S. Torii, T. Kamiyama, J. Campo, J. Akimitsu, N.V. Baranov // Journal of Applied Physics. – 2016 – V. 119. – № 1. – P. 013903.
- A3. Suppression and inducement of the charge-density-wave state in Cr_xTiSe_2 / N.V. Selezneva, **E.M. Sherokalova**, V.G. Pleshchov, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – V. 28. – P. 315401.
- A4. Effects of S–Se substitution and magnetic field on magnetic order in $\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ layered compounds / A.F. Gubkin, **E.M. Sherokalova**, L. Keller, N.V. Selezneva, A.V. Proshkin, E.P. Proskurina, N.V. Baranov // J. Alloys Compounds. – 2014. – V. 616. – P. 148-154.
- A5. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ / N.V. Baranov, **E.M. Sherokalova**, N.V. Selezneva, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, L. Keller, A.S. Volegov, E.P. Proskurina // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. – V. 25. – P. 066004.
- A6. Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-x}\text{Se}_x$ / Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, **Е.М. Шерокалова**, Н.В. Селезнева, А.С. Волегов // ФТТ. – 2011. – Т. 53. – № 4. – С. 654-659.
- A7. Ferromagnetism and structural transformations caused by Cr intercalation into TiTe_2 / N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, **E.M. Sherokalova**,

A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – V. 21. – P. 506002.

- A8. Magnetic properties of titanium diselenide intercalated with gadolinium / **Е.М. Sherokalova**, V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.V. Korolev // Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. – 2007. – V. 369. – P. 236-242.

Список других публикаций по теме диссертации

- A9. Квазидвумерные магнитные системы на основе интеркалированных дихалькогенидов титана / Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н.Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, **Е.М. Шерокалова** // Нанотехника. – 2008. – № 3(15). – С. 15-30.
- A10. Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, **Е.М. Шерокалова**. Глава I «Квазидвумерные системы на основе дихалькогенидов титана, интеркалированных 3d- и 4f-металлами», С. 10-59 в хрестоматии «Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов», под ред. В.О. Васьковского, – Екатеринбург, УрГУ, 2008. – 263 с.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson J.A. The Transition Metals Dichalcogenides. Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties / J.A. Wilson, A.D. Yoffe // Adv. Phys. 18. – 1969. – №73. – P. 193-367.
2. Castro Neto A.H. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides / A.H. Castro Neto // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86. – P. 4382-438.
3. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.J. Li, K.P. Loh, H. Zhang // Nat. Chem. – 2013. – Vol. 5. – P. 1589.
4. Novel structured transition metal dichalcogenide nanosheets / X. Zhang, Z. Lai, Q. Ma, H. Zhang // Chem. Soc. Rev. – 2018. – 47. – P. 3301-3338.
5. Baranov N.V. Magnetism of compounds with a layered crystal structure / N.V. Baranov, E.G. Gerasimov, N.V. Mushnikov // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112. – №7. P. 711-744.

Отпечатано в ИФМ УрО РАН, тираж 100, зак. № 48
Объем 1 печ. л. Формат 60×84 1/16
620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18