# Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

### 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

## ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2018

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Кристаллическая структура и физические свойства дихалькогенидов переходни	ых металлов
IV и V групп TX <sub>2</sub> (T=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X=S, Se, Te)	
1.1.1 Особенности кристаллической структуры и структурные переходы	
1.1.2 Влияние нестехиометрии и особенности синтеза некоторых соединений Т	<i>X</i> <sub>2</sub> 19
1.1.3 Особенности электронной структуры и физические свойства соединений	<i>TX</i> <sub>2</sub> 22
1.2 Влияние интеркалации атомов переходных металлов на кристаллическую стру	ктуру и
физические свойства слоистых соединений ТХ2	
1.2.1 Кристаллическая структура интеркалированных соединений M <sub>x</sub> TX <sub>2</sub>	
1.2.2 Влияние интеркалации атомов 3d-металлов на электронную структуру,	
электрические свойства и теплоемкость соединений TX2	
1.2.3 Магнитные свойства интеркалированных соединений $M_x TX_2$ и основные	
взаимодействия, ответственные за магнитное упорядочение	
1.2.4 Интеркалированные соединения, содержащие редкоземельные ионы	
1.3. Цели и задачи исследования	39
2 МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ	40
2.1 Синтез соединений	40
2.2 Рентгеноструктурный анализ	
2.3 Сканирующая электронная микроскопия	
2.4 Нейтронографические измерения	44
2.5 Измерение электросопротивления и магниосопротивления	44
2.6 Измерение магнитных характеристик	
2.7 Методика измерения коэффициента линейного термического расширения	49
2.8 Измерение теплоемкости	50
3 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИН	ЕНИЙ
$Cr_x TSe_2 (T = V, Nb)$	
3.1 Влияние интеркалации Сг на структуру, электрические и магнитные свойства д	иселенида
ванадия	
3.1.1 Фазовые превращения в соединении-матрице VSe2	
3.1.2 Кристаллическая структура и электросопротивление интеркалированных	с соединений
$Cr_x VSe_2$	61
3.1.3 Магнитные свойства соединений Cr <sub>x</sub> VSe <sub>2</sub>	

3.2 Эволюция кристаллической структуры, электросопротивления и магнитных свойств
диселенида ниобия при интеркалации хромом 69
3.2.1 Аттестация и кристаллическая структура интеркалированных соединений Cr <sub>x</sub> NbSe <sub>2</sub> 69
3.2.2 Электросопротивление и магнитные свойства соединений Cr <sub>x</sub> NbSe <sub>2</sub>
3.3 Влияние состава соединения-матрицы на формирование магнитного момента атомов хрома
и магнитное упорядочение в соединениях Cr <sub>x</sub> TX <sub>2</sub> 81
3.4 Заключение к главе 3
4 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
Fe0.5TiS2-ySey
4.1 Соединение Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2</sub> : особенности формирования магнитного порядка
4.1.1 Кристаллическая структура, теплоемкость и электросопротивление соединения
<i>Fe</i> <sub>0.5</sub> <i>TiS</i> <sub>2</sub>
4.1.2 Магнитное состояние соединения Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2</sub>
4.1.3 Необратимость в поведении магнитосопротивления соединения Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2</sub> 100
4.1.4 Магнитная структура соединения Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2</sub> 103
4.1.5 Магнитные свойства монокристалла Fe <sub>0.44</sub> Ti <sub>0.9</sub> S <sub>2</sub> 109
4.2 Влияние замещения по подрешетке халькогена на структуру и магнитные свойства
соединений Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub>
4.2.1 Кристаллическая структура и электрические свойства соединений Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub> 114
4.2.2 Магнитные и магниторезистивные свойства соединений Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub> 118
4.2.3 Магнитная структура соединений Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub> 126
4.2.4 Поведение намагниченности соединений Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub> в сверхсильных магнитных полях 129
4.3 Заключение к главе 4 132
5 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДА
ТИТАНА ПРИ ИНТЕРКАЛАЦИИ 4ƒ–ЭЛЕМЕНТАМИ И СОВМЕСТНОЙ
ИНТЕРКАЛАЦИИ 3d- И 4f-ЭЛЕМЕНТАМИ 136
5.1 Кристаллическая структура соединений $R_x$ TiSe <sub>2</sub> и $R_x$ Fe <sub>y</sub> TiSe <sub>2</sub> (R = Gd, Dy) 136
5.2 Кинетические свойства соединений $R_x$ TiSe <sub>2</sub> и $R_x$ Fe <sub>y</sub> TiSe <sub>2</sub> (R = Gd, Dy) 139
5.3 Магнитное состояние интеркалированных соединений $R_x TiSe_2$ (R = Gd, Dy) и $R_x Fe_y TiSe_2.142$
5.4 Заключение к главе 5 152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ161
БЛАГОДАРНОСТИ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

#### введение

Интенсивное изучение слоистых интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов ведется с начала 70-х г. ХХ века и связано с одной стороны с необходимостью выяснения механизмов, отвественных 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 [1-4]. 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 [5-8]. Кроме того, такие системы в ряде случаев могут выступать в качестве модельных объектов для проверки различных теорий.

Дихалькогениды переходных металлов TX2 (Т – переходный метал IV, V групп, Х – халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием существования в них так называемой «Ван-дер-Ваальсовой щели» между трехслойными блоками («сэндвичами») Х-Т-Х, куда оказывается возможным внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов или даже целые молекулы. Как показали исследования, физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений ТХ2. Значительное внимание уделялось исследованиям дихалькогенидов титана, интеркалированных 3*d*-переходными металлами, атомы которых обладают незаполненными электронными оболочками и могут более эффективно участвовать в образовании химической связи. Взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки, изменению электропроводности и магнитного момента внедренных магнитных атомов, возникновению различных магнитных состояний. Большая часть проводимых исследований была посвящена изучению влияния сорта и концентрации интеркалируемых атомов в широком интервале концентраций, однако при этом не уделялось достаточного внимания влиянию самого исходного соединения (матрицы интеркалирования) и исследованию эффектов замещения одного халькогена другим на формирование физических свойств интеркалированных соелинений.

В связи с этим целью настоящей работы являлось выяснение влияния интеркалированных атомов 3*d*- и 4*f*-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<sub>2</sub> (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 3*d*-элементами  $M_xTX_2$  (M = Cr, Fe), редкоземельными элементами  $R_xTX_2$  (R = Gd, Dy, Lu), а также соединений, совместно интеркалированных 3*d* и 4*f*-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 интеркалации Cr на фазовый переход в состояние с волной зарядовой плотности на примере соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.
- Исследование магнитного состояния синтезированных соединений с помощью измерений магнитной восприимчивости и намагниченности, а также магнитосопротивления и дифракции нейтронов. Выявление закономерностей поведения основных магнитных характеристик при интеркалации.
- Исследование кинетических и тепловых свойств синтезированных соединений M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>.

В представленной работе проведено исследование физических свойств дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп типа  $TX_2$  (T = Ti, V, Nb; X = S, Se, Te), интеркалированных 3*d*-элементами (Cr, Fe), редкоземельными элементами (Gd, Dy, Lu), а также с одновременной совместной интеркалацией 3*d*- и 4*f*-переходными элементами. Кроме того, исследованы соединения с частичным замещением как по подрешетке переходного металла, так и по подрешетке халькогена в исходных материалах.

#### Научная и практическая значимость работы

Полученные в настоящей работе результаты о влиянии интеркалированных атомов 3*d*- и 4*f*-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 при построении новых теоретических моделей для описания

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.

#### Методология и методы исследования

Поликристаллические образцы синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез включал две главные стадии: на первой готовились соединения-матрицы TX<sub>2</sub>, на второй синтезировались интеркалированные соединения M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>. Выращивание монокристаллов проводилось методом газотранспортных реакций в градиентной печи. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической и магнитной структур соединений проводились методами рентгеновского дифракционного и нейтронографического анализов, для некоторых образцов в широком интервале температур. Обработка результатов осуществлялась методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf. Для уточнения химического состава использовался рентгеновский энергодисперсионный микроанализ. Для получения информации о влиянии интеркалации на кинетические свойства проводились измерения температурных зависимостей электросопротивления в широком интервале температур, в том числе в присутствии магнитного поля. Для описания полученных температурных зависимостей сопротивления соединений, имеющих металлический тип проводимости, использовалась модель Блоха-Грюнайзена-Мотта. Из данных измерений теплового расширения были сделаны выводы о влиянии интеркалации на фазовые превращения. Для выявления изменений магнитных моментов внедряемых атомов 3dэлементов были проведены высокотемпературные измерения намагниченности на Данные о поведении магнитной восприимчивости вибрационном магнитометре. 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. Для оценки критического поля, необходимого для перестройки антиферромагнитного состояния, также проведены измерения намагниченности 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 интеркалации атомов хрома,

железа, гадолиния и диспрозия на физические свойства матриц VSe<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>, NbSe<sub>2</sub>.

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

- Впервые синтезирован ряд новых интеркалатных материалов M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>, R<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> и R<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Cr, Fe; R = Gd, Dy, Lu; T = Ti, V, Nb; X = S, Se, Te). Получены данные об изменениях кристаллической структуры в результате интеркалации.
- 2. Впервые в соединении VSe<sub>2</sub>, наряду с известным переходом в состояние с состояние с волной зарядовой плотности при T = 110 K, обнаружен второй фазовый переход при T ~ 350 K. Установлено, что внедрение атомов хрома в матрицу VSe<sub>2</sub> приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки, подавлению перехода в состояние с волной зарядовой плотности, а в случае интеркалации в матрицу NbSe<sub>2</sub> подавляет переход в сверхпроводящее состояние.
- 3. Впервые показано, что внедрение атомов хрома в матрицы VSe<sub>2</sub>, TiTe<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub> до x = 0.25 приводит к формированию магнитных состояний типа спинового или кластерного стекла; при больших концентрациях хрома в системах Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> устанавливается ферромагнитное упорядочение, а в системе Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>TSe<sub>2</sub> (T = Cr, Nb), что объясняется конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена.
- 5. Установлено, что все соединения  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  ( $0 \le y \le 2$ ) обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже  $T_N \sim 140$  К. Показано, что замещение серы селеном приводит к изменению периода магнитной структуры от AФ структуры. Впервые показано, что под действием магнитного поля в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с содержанием селена менее y = 0.5 может быть индуцировано метастабильное ферромагнитное состояние, перемагничивание которого сопровождается эффектом гигантского магнитосопротивления большим гистерезисом с коэрцитивной силой при низких температурах до 60 кЭ.
- 6. Впервые осуществлена интеркалация дихалькогенидов переходных металлов редкоземельными элементами до высоких концентраций (~ 30%). Показана возможность интеркалации одновременно атомами редкоземельных и 3*d* элементов.

#### Личный вклад автора

Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и задач исследования. Автором выполнен синтез поликристаллических образцов  $M_xTX_2$ ,  $R_xTX_2$  и  $R_xFeyTiSe_2$  (M = Cr, Fe; R = Gd, Dy, Lu; 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 H.B. Селезневой. Автором полностью проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления, часть магнитных исследований в области температурных зависимостей электросопротивления, часть магнитных исследований в области температур (90 – 300) К. Автором совместно с научным руководителем составлены программы измерений магнитных свойств на СКВИД-магнитометре и вибрационном магнитометре, а также измерений теплоемкости и теплового расширения. Автором лично выполнена подготовка образцов для измерений их свойств различными методами, проведена обработка и анализ результатов экспериментальных данных. Измерения магнитосопротивления проведены автором совместно с А.В. Прошкиным и А.А. Шерстобитовым. Автор принимал непосредственное участие в выборе объектов, постановке задач исследования, планировании экспериментов, а также в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

#### Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик измерений. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов, полученных на неинтеркалированных образцах дихалькогенидов ванадия, титана и ниобия с имеющимися в литературе данными. Экспериментальные данные, полученные разными методиками, находятся в согласии друг с другом. 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. Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п. 14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой самостоятельную

научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. Исследование имеет общефизический характер, поэтому соответствует отрасли физико-математических наук.

Основные результаты работы представлялись и обсуждались на научных семинарах кафедры конденсированного состояния и наноразмерных материалов ИЕНиМ УрФУ, на международных (17) и всероссийских (3) симпозиумах, конференциях, школах, форумах и Молодежной школе-семинаре проблемам физики семинарах, В том числе: по конденсированного состояния вещества СПФКС-6 (Екатеринбург, 12-16 декабря 2005 г.), СПФКС-7 (Екатеринбург, 28 ноября – 4 декабря 2006 г.), СПФКС-8 (Екатеринбург, 19-25 ноября 2007 г.), СПФКС-9 (Екатеринбург, 17-23 ноября 2008 г.), СПФКС-10 (Екатеринбург, 9-15 ноября 2009 г.); СПФКС-18 (Екатеринбург, 16-23 ноября 2017); XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, ВНКСФ-12 (Новосибирск, 23-29 марта 2006 г.); 20 международной школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 13-16 июня 2006 г.); Евро-азиатском симпозиуме EASTMAG-2007 (Казань, 23-26 августа 2007 г.), EASTMAG-2013 (Владивосток, 15-21 сентября 2013 г.); Международном, междисциплинарном симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением» Multiferroics-2 (Ростов-на-Дону, 23-28 сентября 2009 г.), Multiferroics-5 (Ростов-на-Дону, 15-19 сентября 2015 г.); 7 семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2-5 февраля 2010 г.); Московском международном симпозиуме по магнетизму MISM-2011 (Москва, 21-25 августа 2011 г.); Международной научной школе для молодёжи «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям» (Дубна, 31 октября – 4 ноября 2011 г.); Междисциплинарном, международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-16 (Ростов-на-Дону, 12-17 сентября 2013 г.), ОМА-20 (Ростов-на-Дону, 10-15 сентября 2017 г.); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Челябинск, 24-28 августа 2015 г.); XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» НМММ-ХХІІІ (Москва, 30 июня - 5 июля 2018 г.); Всероссийской научно-практической конференции «Физика конденсированного состояния и ее приложения» (Стерлитамак, 13 – 15 сентября 2018 г.)

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

Основные исследования по теме диссертации выполнены на кафедре физики

конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ (синтез, рентгенографические исследования кристаллической структуры образцов и измерения электрических свойств). Измерения магнитных свойств с помощью СКВИД-магнитометра проводились в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Часть магнитных измерений, а также измерения теплоемкости и коэффициента термического расширения были выполнены в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.

#### 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.

#### Связь работы с научными проектами

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.)

### 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящей главе 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 IVй и V-й групп, так и соединений на их основе, полученных путем интеркалации атомов 3*d*- и 4*f*элементов.

# 1.1 Кристаллическая структура и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп TX<sub>2</sub> (T=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X=S, Se, Te)

#### 1.1.1 Особенности кристаллической структуры и структурные переходы

Слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ) ТХ<sub>2</sub> (Т – металл, Х – халькоген) представляют собой плотные упаковки мономолекулярных тройных слоев Х – Т – Х (структура



подобная сэндвичу) (рисунок 1.1). Связь металлического слоя T со слоями халькогенов X в «сэндвиче» является сильной и преимущественно ковалентной. Силы, связывающие слои TX<sub>2</sub> друг с другом, слабы, поэтому кристаллы легко расслаиваются и многие их физические свойства существенно анизотропны. Информация о величине

Рисунок 1.1 – Структура слоистых этих инфракрасной сил была получена ИЗ дихалькогенидов металлов TX<sub>2</sub>. спектроскопии. Например, в MoS<sub>2</sub> режим жёсткого сдвига слоев наблюдался при 32 см<sup>-1</sup> в сравнении с 384 см<sup>-1</sup> для биполярного режима. Это показывает, что межслоевые силы более чем в 100 раз слабее, чем силы внутрислоевого взаимодействия [1]. Промежуток между тройными блоками ТХ<sub>2</sub> принято назвать Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) щелью. Название "Ван-дер-Ваальсова щель" означает, что силы, связывающие сэндвичи, являются Ван-дер-Ваальсовыми, но более вероятно, что эти силы другой природы. Авторы работы [2] предполагают, что эта связь имеет ковалентную природу и существует благодаря слабому перекрытию *p*<sub>z</sub>-орбиталей халькогена. Эти силы должны противодействовать электростатическому отталкиванию слоев, которое слабо. такой особенности кристаллической базе также Благодаря структуры на дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) может быть получен широкий спектр

интеркалатных материалов путем внедрения различных элементов в ВдВ щель (возможна интеркалация щелочными металлами, переходными металлами и даже органическими молекулами и металлоорганическими комплексами).

В рассматриваемых слоистых структурах атомы одного сорта образуют гексагональные плоскости. В зависимости от относительного расположения двух плоскостей Х-атомов внутри Х-Т-Х сэндвича образуются две различные кристаллические структуры. В одной из них шесть атомов халькогена окружают атом Т металла, образуя октаэдр (рисунок 1.2*a*), а в другой – тригональную призму (рисунок 1.2*b*) [1-3].



**Рисунок 1.2** – (*a*) Октаэдрическая координация металла в тройном X–T–X слое. (*b*) Тригональная призматическая координация. Светлые кружки – атомы халькогена, темный – атом металла.



Рисунок 1.3 – Три возможных положения ионов в плотной упаковке, обозначены А, В, и С.

Слабое В-д-В взаимодействие слоев допускает различные способы упаковки сэндвичей  $TX_2$  в кристалле вдоль оси, перпендикулярной слоям (*с*-оси). Поэтому многие слоистые соединения существуют в нескольких модификациях. Если рассматривать плотнейшую упаковку, то атомы следующего за рассматриваемым слоя сдвинуты либо в позицию *B*, либо в позицию *C* (рисунок 1.3). Таким образом, возможна реализация множества структур,

различающихся лишь последовательностью слоев плотно упакованных атомов. В настоящее время существует одиннадцать различных типов структур, которые схематично представлены на рисунке 1.4 [9].



**Рисунок 1.4** – Схематичное представление структурных политипов дихалькогенидов переходных металлов [9]. Политипы представлены как (1 1 -2 0) проекции гексагональных структур. Маленькие кружки – металлические атомы, большие – халькогены.

На вершине гипотетическая структура, сформированная одним TX<sub>2</sub> слоем разупорядоченной матрицы, являющейся основой для упорядоченных политипов, которая имеет гексагональную симметрию и пространственную группу *P6/mmm*. Процессы упорядочения подобны фазовым переходам порядок-беспорядок. В примитивной ячейке (*P*) атомы T и X распределены статистически с частичным заполнением  $x_M = x_X = \frac{1}{3}$ . Атомы T сорта занимают позиции 1(*b*) (0 0  $\frac{1}{2}$ ) и 2(*d*) ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ ), атомы сорта X разупорядочены по позициям 2(*e*) (0 0 *z*) и 4(*h*) ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ) с *z* близким к *z*<sub>0</sub> =  $\frac{1}{4}$ .

Неупорядоченный структурный политип вызывает дефекты упаковки, что приводит к упорядоченному структурному политипу и благоприятствует переходу между политипами. В качестве источника перехода могут служить температура, количество вносимых дефектов (интеркалация), давление. При этом при небольших концентрациях примеси сохраняется структура исходного соединения и незначительно изменяются параметры элементарной ячейки. Тип упаковки характеризуется цифрой, большой буквой и дополнительными символами, если первые два знака не вносят полную определенность в структуре (1*T*, 2*H*, 3*R*, 4*Ha*, 4*Hb* и 6*R*). Цифра показывает число слоев в элементарной ячейке, большая буква характеризует тип кристаллической симметрии (T – тригональная, H – гексагональная, R – ромбоэдрическая). В фазе 1*T* внутри сэндвича окружение металлического атома является октаэдрическим, в 2*H*, 3*R*, и 4*Ha* – тригональным. В модификациях 4*Hb* и 6*R* чередуются сэндвичи с октаэдрической и тригональной упаковкой.

1. Политип 1*T*: единственная известная структура с одним  $TX_2$  слоем на элементарную ячейку. Данный политип характерен для всей группы IV*b* и дихалькогенидов ванадия, а также для  $TaS_2$ ,  $TaSe_2$ ,  $NbS_2$  и  $NbSe_2$ . Такая структура получается, когда атомы T занимают все частные позиции 1(*b*) и X атомы занимает половину 4(*h*) позиций. Гексагональная симметрия понижается до пространственной группы  $P\overline{3}m1$  с октаэдрической координацией атомов T в положении 1(*a*), атомы халькогена расположены в позиции 2(*d*). Упаковка слоёв имеет тип *CbA*, где заглавные буквы соответствуют позициям атомов халькогена, а прописные определяют положение атомов переходных металлов.

2. Политип 2*H*: известно три различных политипа. Они обладают двумя слоями TX<sub>2</sub> на элементарную ячейку и обозначаются  $2H_a$ ,  $2H_b$ , и  $2H_c$ . Дихалькогениды Nb и Ta кристаллизуются в структуре  $2H_a$ , тогда как  $2H_c$  политипы устойчивы в дихалькогенидах Mo и W.  $2H_b$  политипы получены для нестехиометрических соединений Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> и Ta<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub>, с дополнительными атомами металла, интеркалированными в BдB щель. Для всех трёх политипов характерно удвоение ячейки вдоль параметра *c* относительно *P* структуры, соответствующее одной 2(e) и одной 4(h) позициям для атомов сорта T. Каждая X позиция 2(e) и 4(h) в *P* структуре расщепляется на два 2(e) положения и два 4(h) положения. Дальнейший механизм упорядочения приводит к дифференцированию между 2H политипами.

– в **2***H*<sub>*a*</sub> **политипе** Т атомы занимают 2(*e*) позиции, тогда как Х атомы две 4(*h*), каждая заполненная наполовину. Полученная структура имеет *P6<sub>3</sub>/mmc* симметрию, в которой Т атомы занимает 2(*b*) положения с координатами (0 0 <sup>1</sup>/<sub>4</sub>) и Х атомы позицию 4(*f*) (<sup>1</sup>/<sub>3</sub> <sup>2</sup>/<sub>3</sub> *z*) с *z* ~ <sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Последовательность упаковки - *AbACbC*.

– в **2***H*<sub>b</sub> политипе позиция 2(*e*) заполнена на половину и позиция 4(*h*) заполнена на одну четверть атомами металла Т. Атомы X разделены между двумя начальными 4(*h*) позициями. Первоначальная гексагональная симметрия понижается до *P*-6*m*2 с позициями 1(*a*) и 1(*d*) для атомов Т и позициями 2(*h*) ( $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ ) и 2(*i*) ( $\frac{2}{3}\frac{1}{3}z$ ) для X атомов. Последовательность упаковки - *AbACaC*.

- в 2*H*<sub>c</sub> политипе половина 4(*h*) позиций заполнена атомами металла, тогда как атомы

халькогена занимают половину двух 4(*h*) позиций. Пространственная группа –  $P6_3/mmc$ , как и для политипа  $2H_a$ , но металлические атомы занимают позиции 2(c) ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ ) и позиции атомов халькогена 4(*f*) ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ ), *M* атомы в смежных слоях смещены на ( $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ ) относительно их позиций в  $2H_a$  структуре, где они находятся друг над другом. Последовательность упаковки - *CaCAcA*.

3. Политип 3*R*: структура ромбоэдрическая, пространственная группа *R3m*. В данном политипе кристаллизуются соединения NbS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>. Его структура с тремя слоями соответствует утроению первоначального периода вдоль оси *с* и последовательного упорядочения T и X атомов по доступным позициям. Утроение *P* элементарной ячейки ведет к расщеплению 1(*b*) позиции атомов металла на неэквивалентные 1(*b*) и 2(*e*) позиции, в то время как 2(*d*) позиции металлических атомов расщепляются на позиции 2(*d*) и 4(*h*). Каждая из начальных 2(*e*) и 4(*h*) позиции халькогена расщепляется на три различных 2(*e*) и 4(*h*) положения. В 3*R* политипе позиции 2(*e*) и 2(*d*) заполнены на половину, а позиции 4(*h*), заполненных на половину. В упорядоченной ромбоэдрической структуре и металлические атомы, и атомы халькогена находятся в позиция 3(*a*) (0 0 *z*) с *z* ~ 0 для атомов T сорта, в то время как атомы X сорта имеют координаты  $z \sim \frac{1}{4}$  и  $z \sim \frac{5}{12}$ . Последовательность упаковки - *AbABcBCaC*.

4. Политип 4*H*: в этой модификации в дихалькогенидах переходных металлов обнаружено пять различных политипов с четырьмя слоями, приходящимися на одну элементарную ячейку. Политипы  $4H_a$ ,  $4H_b$ , и  $4H_c$  получены в соединениях TaS<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub> при различных температурах, тогда как политипы  $4H_a$ ,  $4H_{dI}$  и  $4H_{dII}$  формируются в NbSe<sub>2</sub>. В  $4H_a$  и  $4H_c$  структурах металлические атомы находятся исключительно в тригонально-призматическая и тригонально-призматическая координации.

5. Политип 6*R*: с пространственной группой *R3m* наблюдается в TaS<sub>2</sub> и TaSe<sub>2</sub>. Половина T атомов структуры с шестью слоями координирована октаэдрически, вторая половина находится в тригонально-призматической координации. Шестикратное увеличение *P* элементарной ячейки приводит к расщеплению 1(*b*), 2(*d*), 2(*e*) и 4(*h*) позиций на, соответственно, три 2(*e*) и 4(*h*) позиции и шесть 2(*e*) и 4(*h*) позиций. При упорядочении структура состоит из заполненной T атомами одной из 2(*e*) позиций и на половину заполненных двух из 4(*h*) позиций. Х атомы занимают одну из 2(*e*) позиции полностью и две из шести 2(*e*) позиции каждую на половину. Из шести 4(*h*) позиций, три наполовину заполнены и две заняты на одну четверть X атомами. В финале *R3m* структуры все атомы занимают 3(*a*) положения с координатами (00*z*).

Последовательность упаковки AbABcABcBCaBCaCAbC.

В дихалькогенидах переходных металлов 1T политип устойчив при более высоких температурах (например, выше 950 °C в TaSe<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub>), а фазы 2H при более низких температурах (например, 600 °C в TaSe<sub>2</sub>), а политипы 3R, 6R и 4H существуют в промежуточном диапазоне температур.

Для сравнения на рисунке 1.5 представлены самые простые политипы в трехмерном изображении [2].



**Рисунок 1.5** – Структурные политипы 2*H*-MoS<sub>2</sub>, 2*H*-NbS<sub>2</sub> и CdI<sub>2</sub> [2].

Некоторые соединения TX<sub>2</sub> имеют, в некотором смысле, искаженную слоистую структуру. Так, в NbTe<sub>2</sub> и TaTe<sub>2</sub> атомы металла фактически смещены от центра координат (см. рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 – Искаженная октаэдрическая структура NbTe<sub>2</sub> и TaTe<sub>2</sub>[2].

В связи со структурными особенностями данного класса соединений одним из важных параметров является отношение c/a. Это отношение отражает отклонение от идеальной октаэдрической координации металла Т. При c/a = 1.633 и z = 0.250 координация металла Т – идеальный октаэдр. Соотношение c/a > 1.633 (и  $z \approx 0.250$ ) указывает на тригональноудлиненный октаэдр с относительно малыми расстояниями между атомами внутри гексагональных плоскостей. Из соображений простейшей геометрии длину связи T – X можно выразить как  $(1/3a^2+z^2c^2)^{1/2}$ . Дихалькогениды Ti и V имеют отношение c/a > 1.633, которое увеличивается от системы TS<sub>2</sub> к системе TTe<sub>2</sub> и наибольшие значения наблюдаются для систем с ванадием [4].

Отклонение формы халькогенидного окружения от правильного октаэдра в сторону удлинения его вдоль оси с приводит к смене октаэдрической координации атома металла халькогеном на тригонально-призматическую. Это эквивалентно повороту (или сдвигу) халькогенных плоскостей на 60° относительно оси, проходящей через атом металла и совпадающей по направлению с осью с так, чтобы в соседних слоях атомы халькогена располагались строго друг над другом, образуя тригональную призму. Такая ситуация наблюдается в СДПМ V группы. Поэтому, искажение, связанное с удлинением халькогенного октаэдра принято называть тригонально-призматическим. В качестве параметра, определяющего величину тригонально-призматического искажения используется отношение постоянных решётки  $c_0/a_0$ . Такой подход эквивалентен предположению о неизменности толщины «сэндвича» при формировании искажения. Строго говоря, это не так. Толщина «сэндвича» (*z*-координата атомов халькогена) также может увеличиваться при удлинении октаэдра. Однако эта величина определена далеко не для всех соединений семейства СДПМ, а там, где это сделано, эффект невелик – не больше 10%. Поэтому в качестве хорошего приближения для оценки величины тригонально-призматического искажения можно использовать критерий  $c_0/a_0$ . Для идеального октаэдра, как отмечалось, это отношение равно 1.633. Однако, реально c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub> изменяется от 1.587 для ZrS<sub>2</sub> до 1.8 для СДПМ V-й группы, октаэдрическая координация у которых становится неустойчивой.

Структурные характеристики для дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп приведены в таблицах 1.1 и 1.2 [1, 2, 10]. Из таблицы 1.1 видно, что при образовании соединения металла с халькогеном, имеющим больший порядковый номер в таблице Менделеева, все кристаллографические параметры возрастают. Оценить толщину самого сэндвича можно, вычитая из параметра  $c_0$  значение ширины ВдВ щели. Очевидно, что геометрическая ширина слоя дихалькогенида при переходе от TS<sub>2</sub> к TTe<sub>2</sub> растет из-за увеличения размеров ионов в ряду S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>. В работе [10] приведена оценка увеличения ионного радиуса Te<sup>2-</sup> в сравнении с Se<sup>2-</sup> и сопоставление этих данных с изменением размеров Ван-дер-Ваальсовой щели при переходе от TiSe<sub>2</sub> к TiTe<sub>2</sub>, что позволило сделать заключение об уменьшении "физической" ширины расстояния между сэндвичами в соединении TiTe<sub>2</sub> по сравнению с TiSe<sub>2</sub> к o возможном усилении взаимодействия между сэндвичами (слоями) при переходе от TiS<sub>2</sub> к TiTe<sub>2</sub>.

**Таблица 1.1** – Структурные характеристики СДПМ IV группы (О – октаэдрическая координация металлического атома,  $d_{X-X}$  – расстояние между позициями атомов халькогена X, принадлежащих соседним слоям) [1, 2, 10].

TX <sub>2</sub>	Коорди- нация металла	Степень ионности (по Поллингу)	a, Å	<i>c</i> , Å	c/a	Ширина ВдВ щели <i>d<sub>X-X</sub>,</i> Å	Литературный источник
	•		Γ	'iX <sub>2</sub>			•
TiS <sub>2</sub>	0	0.22	3.407	5.695	1.672		[1]
			3.4048	5.6904	1.671		[2]
TiSe <sub>2</sub>	0	0.18	3.540	6.008	1.697		[1]
			3.535	6.004	1.698		[2]
			3.542	6.004	1.695	2.964	[10]
TiTe <sub>2</sub>	0	0.09	3.766	6.491	1.724	3.121	[1,2,10]
			Z	rX <sub>2</sub>			
$ZrS_2$	0	0.26	3.662	5.8139	1.588		[1,2]
ZrSe <sub>2</sub>	0	0.22	3.770	6.138	1.628		[1,2]
ZrTe <sub>2</sub>	0	0.12	3.950	6.630	1.678		[1,2]
HfX <sub>2</sub>							
HfS <sub>2</sub>	0	0.30	3.635	5.837	1.606		[1,2]
HfSe <sub>2</sub>	0	0.26	3.748	6.159	1.643		[1,2]
HfTe <sub>2</sub>	0	0.15	3.949	6.651	1.684		[1]

**Таблица 1.2** – Структурные характеристики СДПМ V группы (О – октаэдрическая, Т – тригональнопризматическая, ИО – искаженная октаэдрическая координация металлического атома).

TX <sub>2</sub>	Коорди- нация металла	Степень ионности (по Поллингу)	a, Å	<i>c</i> , Å	c/a	Литературны й источник
		·	VX <sub>2</sub>		·	
$VS_2$	0	0.18	3.221	5.755	1.787	[1]
VSe <sub>2</sub>	0	0.15	3.359	6.108	1.818	[1,2]
VTe <sub>2</sub>	0	0.06	3.6	6.45	1.79	[1,2]
			NbX <sub>2</sub>			
$2H-NbS_2$	Т	0.18	3.31	2×5.945	2×1.796	[1,2]
$3R-NbS_2$			3.33	3×5.967		[2]
2H-NbSe <sub>2</sub>	Т	0.15	3.449	2×6.27	2×1.821	[1,2]
3R-NbSe <sub>2</sub>	Т		3.45	3×6.29	3×1.824	[2]
4H-NbSe <sub>2</sub>	Т		3.44	4×6.31	4×1.835	[2]
NbTe <sub>2</sub>	ИО		3.75	6.677	1.78	[2]
			TaX <sub>2</sub>			
1T-TaS <sub>2</sub>	0		3.346	5.860	1.751	[2]
2H-TaS <sub>2</sub>	Т	0.22	3.315	2×6.05	2×1.826	[1,2]
3R-TaS <sub>2</sub>	Т		3.32	3×5.937	3×1.797	[2]
1T-TaSe <sub>2</sub>	0		3.477	6.272	1.804	[2]
2H-TaSe <sub>2</sub>	Т	0.18	3.434	2×6.348	2×1.849	[2]
3R-TaSe <sub>2</sub>			3.437	2×6.362	2×1.851	[1]
4 <i>H</i> -TaSe <sub>2</sub>	Т		3.435	3×6.392	3×1.861	[2]
	Т		3.46	4×6.29	4×1.82	[2]
TaTe <sub>2</sub>	ИО		3.74	6.720	1.797	[2]

Поскольку взаимодействие между трехслойными блоками X–T–X является слабым по сравнению с межатомными взаимодействиями внутри блока, то неудивительно, что физические свойства слоистых соединений определяются преимущественно структурой решетки внутри сэндвича.

Дихалькогениды титана и ванадия TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, TiTe<sub>2</sub> и VSe<sub>2</sub> изоструктурны, кристаллизуются в 1*T* структурном типе в тригональной сингонии, пространственная группа  $P\overline{3}m1$  ( $D^{3}_{3d}$ ), имеют октаэдрическую координацию атомов Ti (V) в положении 1(*a*) (0 0 0) и атомов халькогена в положениях 2(*d*) ( $\frac{1}{3}\frac{2}{3}z$ ) (рисунок 1.7) [1, 2, 10, 11]. Кристаллографические параметры приведены в таблице 1.2.



**Рисунок 1.7** – (*a*) Слоистая структура  $TiX_2$  (X = S, Se, Te), темные кружки – атомы титана, светлые кружки – атомы халькогена; (*b*) проекция на плоскость *ab*; (*c*) проекция на ось *c*, *z* – варьируемая координата атомов халькогена, *c* – параметр решетки [11].

#### 1.1.2 Влияние нестехиометрии и особенности синтеза некоторых соединений TX<sub>2</sub>

Исследование фазы **TiSe**<sup>2</sup> с нестехиометрическим составом показало, что изменение параметров *a* и *c*, а также объема элементарной ячейки, как функции состава фазы, неодинаково. Параметр *c* с понижением содержания Se сначала уменьшается, а затем увеличивается, проходя через минимум при отношении Se/Ti = 1.58. Объем ячейки с уменьшением Se/Ti постепенно увеличивается. Увеличение составляет  $\approx 4\%$  и происходит главным образом за счет увеличения параметра *a* [12]. TiSe<sub>2</sub> получается в результате реакции титана с селеном в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре (550 – 580) °C. Длительное выдерживание TiSe<sub>2</sub> при (600 – 700) °C не приводит к изменению стехиометрического соотношения компонентов; длительное же выдерживание TiSe<sub>2</sub> при 950 °C в вакууме сопровождается отгонкой селена, что приводит к изменению соотношения компонентов. В результате термической обработки стехиометрическое соотношение становится

равным TiSe<sub>1.70</sub>. В работе [13] температура  $T \sim 570$  °C указана как оптимальная для приготовления стехиометрической фазы TiSe<sub>2</sub>, при этом добавлялся избыточный селен. Но при такой низкой температуре процесс синтеза достаточно длительный и может достигать нескольких месяцев.

Соединение **TiTe**<sup>2</sup> может быть получен при взаимодействии стехиометрических количеств элементарных титана и теллура. Область гомогенности фазы TiTe<sup>2</sup> уже, чем для TiSe<sup>2</sup> [14].

Дисульфид титана TiS<sub>2</sub> получают прямым взаимодействием расплавленной или газообразной серы с нагретым элементарным титаном при плавном нагреве до высокой температуры (800 – 850) °C. При ампульном синтезе после взаимодействия серы с титаном необходимо гомогенизировать препараты при более высоких температурах [15].

Установлено, что в системах TiX<sub>2</sub> возможен непрерывный переход от одного структурного типа к другому: TiSe<sub>2</sub>-TiSe, TiTe<sub>2</sub>-TiTe.

Отличительной особенностью диселенида ванадия VSe<sub>2</sub> (75.5 вес. % Se) является широкая область гомогенности, которая лежит в области составов 71.51 – 75.55 вес. % селена и распространена в интервале VSe<sub>1.62</sub> – VSe<sub>1.97</sub>. Постоянные кристаллической решетки в зависимости от состава приведены в таблице 1.3 [12].

Состав фазы	a, Å	c, Å	c/a
VSe <sub>1.62</sub>	3.403	5.977	1.751
VSe <sub>1.75</sub>	3.366	6.061	1.801
VSe <sub>1.85</sub>	3.350	6.096	1.820
VSe <sub>1.97</sub>	3.348	6.122	1.828

Таблица 1.3 – Структурные характеристики диселенида ванадия [12].

Авторы работы [4] отмечают не только широкую область гомогенности VSe<sub>2</sub>, но и сильную зависимость состава соединения от температуры синтеза. Так при  $T \sim 800$  °C соединение будет иметь состав от V<sub>1.01</sub>Se<sub>2</sub> до V<sub>1.18</sub>Se<sub>2</sub>, а при  $T \sim 300$  °C – от V<sub>1.04</sub>Se<sub>2</sub> до V<sub>1.10</sub>Se<sub>2</sub>. В связи со сложностью получения диселенида ванадия стехиометрического состава, в исследовании [16] предложено описывать продукт синтеза формулой V<sub>x</sub>V<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub>, где *x* - атомы V, интеркалированные между трехслойными блоками Se–V–Se, и *y* – вакансии в ванадиевом слое. Отмечено, что оба и *x* и *y* уменьшаются с уменьшением температуры синтеза (от 800 °C до 580 °C) и увеличением давления паров Se (количество избыточного халькогена ~ 1 мг/см<sup>3</sup> объема ампулы), при этом термодинамические данные указывают, что  $y \leq x$ . Более высокие температуры синтеза приводят к появлению как промежуточного (интеркалированного)

ванадия, так и к вакансиям ванадия в номинально полных слоях. Более того, физические свойства соединений VSe<sub>2</sub> и V<sub>x</sub>V<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub> будут различны (далее параграф 1.1.3).

В отличие от дихалькогенидов титана и ванадия, в которых атомы металла занимают октаэдрические позиции, в **дихалькогенидах ниобия NbX**<sup>2</sup> атомы металла располагаются в тригонально-призматической или искаженной октаэдрической позициях [1, 2, 17]. Пространственная группа *P6<sub>3</sub>/mmc* (2*H*-тип) (рисунке 1.8).

Элементарная ячейка кристаллической структуры Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> (2*H*-типа) пространственной группы *P6<sub>3</sub>/mmc* состоит из 4 атомов ниобия и 4 атомов селена.



Рисунок 1.8 – (*a*) Слоистая структура 2*H*–NbSe<sub>2</sub>. (*b*) Структура в двух проекциях. Четыре элементарные ячейки показаны вдоль [001] и выше проекция ортогексагональной ячейки вдоль [100]. Цифры указывают частоту заполнения позиций атомами. Темные кружки – атомы ниобия, светлые кружки – атомы селена, крестики – частично заполняемые позиции [17].

Область гомогенности диселенида ниобия лежит в области составов (60.8 – 66.67) ат. % селена, что соответствует ряду соединений Nb<sub>1.29</sub>Se<sub>2</sub> – Nb<sub>1.00</sub>Se<sub>2</sub>. Параметры кристаллической решетки лежат в следующих пределах: Nb<sub>1.29</sub>Se<sub>2</sub>: a = 3.450 Å, c = 13.02 Å; Nb<sub>1.00</sub>Se<sub>2</sub>: a = 3.446 Å, c = 12.55 Å. Между ~ 63 ат. % и ~ 65 ат. % селена образуются сверхструктуры [17].

Термодинамические исследования показали, что для получения соединений TX<sub>2</sub> в соотношении максимально близком к 1:2 (TiS<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> и др.) необходимо поддерживать высокое давление паров халькогена. Это возможно реализовать путем добавления избыточного халькогена [13, 16, 18].

В NbSe<sub>2</sub> 1*T* политип устойчив при более высоких температурах (выше 950 °C), фазы  $2H_a$  и  $2H_b$  при более низких температурах (~ 600 °C), а политипы 3*R* и 4*H* существуют в промежуточном диапазоне температур.

Общим свойством дихалькогенидов переходных металлов является склонность к образованию нестехиометрических фаз. Как будет показано дальше, проявление нестехиометрии может резко изменять физические свойства.

#### 1.1.3 Особенности электронной структуры и физические свойства соединений ТХ2

Электронная структура СДПМ, и в особенности природа связи между атомами переходного металла и атомами халькогена, была предметом многих работ [1, 19-21]. Общая схема электронных уровней, предложенная Уилсоном и Иоффе [1] и Хьюзманом [19] была подтверждена большим количеством расчётов структуры энергетических уровней. Плотность состояний как функция энергии представлена схематически на рисунке 1.9 для нескольких типичных случаев.





Из рисунка 1.9 видно, что имеет место широкая щель между широкими связующими и разрыхляющими *s* и *p* валентными зонами и зонами проводимости, вызванная сильной ковалентной связью и перекрытием *s* и *p* орбиталями металла и халькогена. В этой щели располагаются более узкие *d* зоны металла. Октаэдрическое связующее поле расщепляет зону *d* на две подзоны:  $e_{2g}$  и  $t_{2g}$ . В случае тригонально-призматической координации более низкая  $t_{2g}$  зона расщепляется далее на вышележащий дублет и нижележащий синглет - зону  $d_z^2$ . В зависимости от заполнения этих зон материал будет либо металлом, либо полупроводником.

Многочисленные работы подтверждают не только справедливость описанной зонной схемы, предложенной Вилсоном и Иоффе, но и одновременно демонстрируют зависимость электронной структуры СДПМ от типа координации атома переходного металла атомами халькогена.



**Рисунок 1.10** – Схема электронной структуры TiS<sub>2</sub> [22].

На рисунке 1.10 для примера представлена схема электронной структуры TiS<sub>2</sub>, предложенная в работе [22]. Подобная ситуация наблюдается и для других дихалькогенидов титана (TiSe<sub>2</sub> и TiTe<sub>2</sub>). Самая нижняя узкая зона составлена главным образом ИЗ 3*s* электронных состояний серы. Далее, вверх по энергии, идет зона 3*р* состояний серы (шириной около 6 эВ). Затем следует зона 3d состояний титана (отделенная от Зр состояний серы щелью шириной около 0.2 эВ). Еще выше расположены состояния 4s и 4p состояния титана. Все состояния являются смешанными вследствие гибридизации, а приписанные им значения, указывают

на то, что вклад этих состояний в данной зоне преобладает. Число валентных электронов на элементарную ячейку TiS<sub>2</sub> является в точности таким, какое требуется для заполнения S 3*s* и 3*p* зон. Поэтому состояния Ti 3*d* должны быть полностью пустыми и TiS<sub>2</sub> определен таким образом, как узкощелевой полупроводник [22]. Соединения TiSe<sub>2</sub> и TiTe<sub>2</sub> являются полуметаллами, поскольку для них наблюдается перекрытие между 4*p* состояниями селена и 3*d* состояниями титана для TiSe<sub>2</sub> и 5*p* состояниями теллура с 3*d* состояниями титана для TiTe<sub>2</sub>. По сравнению с другими дихалькогенидами слоистая структура 1*T*–VSe имеет более сильную ковалентную связь внутри каждого слоя и более слабую между блоками. Это приводит к более узкой зоне проводимости ~ 0.3 эВ (для большинства дихалькогенидов переходных металлов > 1 эВ) и к увеличенному кулоновскому отталкиванию [23].

Дихалькогениды переходных металлов проявляют широкий спектр электрических свойств от изолятора, например, соединение HfS<sub>2</sub> до сверхпроводимости для NbSe<sub>2</sub> [2, 4, 24]. Следует отметить наличие во всех СДПМ существенной анизотропии электронных свойств, связанной в первую очередь с тем, что электроны могут свободно двигаться внутри слоев, но между слоями перекрытие электронных волновых функций мало из-за Ван-дер-Ваальсового характера взаимодействия слоев. Наибольший интерес привлекают к себе слоистые соединения, в которых анизотропия является экстремально сильной и по существу приводит к почти двумерному движению электронов в кристалле. Сильная анизотропия кинетических свойств наблюдается, например, в 4*Hb*-TaS<sub>2</sub> (рисунок 1.11) [25].



Рисунок 1.11 — Сопротивление  $4H_b$ -TaS<sub>2</sub> параллельно и перпендикулярно слоям [25].

Во многих дихалькогенидах переходных металлов наблюдаются фазовые переходы с образованием волны зарядовой плотности (B3∏), сопровождающейся аномалиями физических свойств (электросопротивление, коэффициент Холла теплоемкость, И магнитная восприимчивость) [26-28]. Пример наличия таких особенностей на свойствах проиллюстрирован на примере соединения VSe<sub>2</sub> на рисунке 1.12. Постоянная Холла в соединении VSe<sub>2</sub> отрицательна и по абсолютной величине увеличивается более чем на порядок при уменьшении температуры до 2 К.

Сильное влияние на температуры таких переходов оказывают структурная модификация соединения и отклонение от стехиометрии. В литературе до сих пор продолжается дискуссия о взаимном влиянии перехода в состояние с ВЗП и сверхпроводимости [29].



**Рисунок 1.12** – Температурные зависимости теплоемкости, коэффициента Холла, электросопротивления и магнитной восприимчивости для VSe<sub>2</sub> [27, 28].



Рисунок 1.13 - Температурная зависимость электросопротивления соединения 2*H*-NbSe2 [24].

Соединение NbSe<sub>2</sub> обладает металлическим типом проводимости; в нем наблюдается переход в сверхпроводящее состояние при  $T_c \sim 7$  К и переход в состояние с волной зарядовой плотности при  $T_{B3\Pi} \sim 32$  К (рисунок 1.13) [24]. Наличие в нем состояния с ВЗП подтверждено различными экспериментальными методиками: нейтронографией [30, 31], сканирующей туннельной микроскопией [32], ЯМР [33]. D. E. Moncton и

др. показали, что ниже  $T_{\text{B3II}} = 39$  К волновой вектор ВЗП  $q = (1-\delta)a/3$ , при этом несоизмеримость  $\delta$  уменьшается от  $\delta = 0.025$  при T = 33 К до  $\delta = 0.011$  при T = 5 К. В другой

работе показано, ниже *Т*<sub>ВЗП</sub> ~ 40 К элементарная ячейка удваивается вдоль оси *а* [34].

Структурные данные выше и ниже перехода в состояние с ВЗП из работы [34] представлены в таблице 1.4.

2 <i>H</i> -NbSe при <i>T</i> = 298 К	2H-NbSe T = 15  K
<i>a</i> = 3.4446 Å; <i>c</i> = 12.5444 Å; <i>c/a</i> = 3.6418 Å	a = 6.880 Å; $c = 12.482$ Å; $c/a = 1.814$ Å
Пр.группа Р6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i> Z=2	Пр.группа Р6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i> Z=8
2 Nb (0,0,1/4)	6 Nb $(x,2x,1/4)$ $x = 0.4967$
4 Se $(1/3, 2/3, z) z = 0.1172$	2 Nb (0,0,1/4)
	12 Se $(x, 2x, z)$ $x = 0.1678, z = 0.1160$
	4 Se $(2/3, 1/3, z)$ $z = 0.1178$

Таблица 1.4 – Структурные характеристики 2*H*-NbSe при T = 298 К и T = 15 К [34].

Авторы работы [35] обнаружили линейное уменьшение температуры перехода в состояние с ВЗП при приложении давления, при этом температура сверхпроводящего перехода увеличивалась. Температура перехода в сверхпроводящее состояние в NbSe<sub>2</sub> в значительной мере зависит и от политипа соединения. В 2*H* модификации сверхпроводящий переход наблюдается при температуре  $T_c = 7.2$  К (рисунок 1.13). В 4*H* модификации соединение NbSe<sub>2</sub> имеет сверхпроводящий перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 6$  К. При отклонении от стехиометрии температура перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) для 4*H*-Nb<sub>1.05</sub>Se<sub>2</sub> уменьшается до 5.9 К. Для 2*H*-NbSe<sub>2</sub> это уменьшение гораздо существеннее – до 2.2 К. Такое поведение связано с перестройкой укладки слоев в фазе 2*H*-Nb<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> [36]. В этой же работе сделаны следующие выводы:

1. В дисульфидах и диселенидах W, Mo, Nb, Ta, а также MoTe<sub>2</sub> в ковалентной связи участвуют четыре *d*- и *s*-электрона каждого атома металла и *s*- и *p*-электроны атомов халькогена. Они образуют зону связи, содержащую по 16 электронов на каждую группу MX<sub>2</sub>.

2. Свободные *d*-уровни металлических атомов образуют две разделенные энергетической щелью полосы, емкость первой из них 2 электрона на группу МХ<sub>2</sub>, второй – 4 (для случая тригонально-призматической координации атомов халькогена). Одна из этих полос перекрывается с валентной зоной. Степенью заполнения *d*-полос, как правило, определяются электрические свойства соединений. Дихалькогениды W и Mo – полупроводники, Nb и Ta имеют металлическую проводимость. Слоистая структура соединений является причиной исключительно сильной анизотропии свойств, а также того, что анизотропные по форме зоны Бриллюэна могут полностью заполняться и перекрытие зон (кроме как с валентной) не имеет места.

3. Дихалькогениды W, Mo, Nb, Ta нельзя рассматривать как чисто двумерные системы. Об этом свидетельствует обнаруженная в этих соединениях сверхпроводимость (особенно в направлении оси *c*) и ее зависимость от способа укладки слоев.

4. Соединение WSe<sub>2</sub>, в котором небольшая часть атомов W замещена атомами Nb или Ta, является перспективным материалом для высокотемпературных источников термоэлектричества.

5. Слоистая структура является причиной ничтожно малого сопротивления сдвигу слоев относительно друг друга. В сочетании с высокой адгезией к металлическим поверхностям это делает рассмотренные соединения материалами с отличными антифрикционными свойствами.

6. Дихалькогениды Nb и Ta, и особенно дихалькогениды W и Mo, в которых небольшая часть атомов W или Mo замещена атомами Nb или Ta, обладают уникальным сочетанием высоких электрических и антифрикционных свойств как в глубоком вакууме, так и в атмосфере с высокой влажностью. По этой причине эти материалы чрезвычайно перспективны для применения в качестве скользящих электрических контактов.

Как уже отмечалось выше, явление сверхпроводимости и переходы в состояние с ВЗП наблюдается во многих слоистых соединениях; для некоторых из них значения критических температур приведены в таблице 1.5 [3, 24, 26, 27, 36-40].

**Таблица 1.5** – Критические температурѕ перехода в состояние с ВЗП ( $T_{B3\Pi}$ ) и в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) для соединений TX<sub>2</sub> (T = Ti, V, Nb, Ta; X = S, Se) [3, 24, 26, 27, 36-39].

Соединение	Критическая температура перехода в состояние с ВЗП ( <i>Т</i> взп) и сверхпроводящего	Литературный источник
	T = 200 V	[12]
17-11502	$I_{\text{B3II}} \sim 200 \text{ K}$	
1T-VSe <sub>2</sub>	$T_{\rm B3\Pi} \sim 110 \ {\rm K}$	[27]
$2H-NbS_2$	$Tc \sim (6.1 - 6.3) \text{ K}$	[39]
$3R-NbS_2$	$Tc \sim (5 - 5.5) \text{ K}$	
2H-NbSe <sub>2</sub>	$T_{\rm B3II}$ ~ (35 – 40) K, $T_{\rm c}$ ~ (7 - 7.4) K	[3, 24, 36, 38]
4 <i>H</i> -NbSe <sub>2</sub>	$T_{\rm c} \sim (6-6.5) {\rm K},  T_{\rm B3\Pi} \sim (40-42) {\rm K}$	
2H-TaS <sub>2</sub>	$T_{\rm B3\Pi} \sim 80$ K, $T_{\rm c} \sim (0.8 - 2)$ K	[3, 26, 37, 38]
1T-TaS <sub>2</sub>	$T_{\rm B3\Pi} \sim 600 \ {\rm K},  T_{\rm c} \sim 7.2 \ {\rm K}$	
$4H_b$ -TaS <sub>2</sub>	$T_{\rm B3II} \sim 20 \ {\rm K} \ T_{\rm c} \sim 2.9 \ {\rm K}$	
2H-TaSe2	$T_{\rm B3II} \sim 120 \ {\rm K} \ T_{\rm c} \sim 0.2 \ {\rm K}$	[3, 26, 37, 38]
1T-TaSe <sub>2</sub>	$T_{\rm B3II} \sim 600 \ {\rm K} \ T_{\rm c} \sim 1.1 \ {\rm K}$	

Согласно авторам работы [40], переход в состояние с ВЗП в 1T–VSe<sub>2</sub> сопровождается образованием соизмеримой сверхструктуры  $4a_0 \times 4a_0$  в плоскости и несоизмеримой перпендикулярно слоям с  $c \approx 3c_0$ . Щель при переходе в состояние с ВЗП открывается и



составляет около 40 мэВ при 4.2 К.

Слоистые соединения  $TX_2$  являются удобными и интересными объектами для изучения особенностей сверхпроводящего состояния в системах, приближающихся к двумерным или трехмерным кристаллам с предельно анизотропным движением электронов. Впервые подобное исследование провели на примере соединения NbSe<sub>2</sub>. В работе [41] наблюдали уменьшение  $T_c$  от 7 до 4.5 К по мере уменьшения числа слоев от пяти до двух (рисунок 1.14).

**Рисунок 1.14** – Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от толщины образца для NbSe<sub>2</sub> [41].

По своим магнитным свойствам большинство соединений  $TX_2$  проявляют парамагнетизм Паули с величиной магнитной восприимчивости  $\chi \sim 10^{-6} - 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/моль при комнатной температуре. В большинстве случаев соединения  $TX_2$  (T = V, Nb, Ta; X=S, Se) имеют аномалии на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, связываемые с наличием в этих соединениях переходов с волной зарядовой плотности (рисунок 1.15) [13, 37, 42].



**Рисунок 1.15** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости TiSe<sub>2</sub> [13] и VSe<sub>2</sub> [37]. Данные для TiSe<sub>2</sub> получены на моно- и поликристаллическом образцах.

При низких температурах восприимчивость таких соединений может иметь так называемый Кюри-Вейссовский вклад от локализованных моментов примесных атомов (например, самоинтеркалированных). Так авторы работы [27] указывают на наличие магнитного момента ~ 2.5 µ<sub>B</sub> на самоинтеркалированных атомах ванадия. Следует отметить, что

самоинтеркалация не только искажает магнитные свойства, при критическом содержании таких атомов в щели происходит подавление состояния с ВЗП, например, для V<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> это наблюдается при x > 1% [27]. В статье [42], где исследованы магнитные свойства соединения NbSe<sub>2</sub>, авторы приводят значение для магнитного момента в расчете на ион Nb  $\mu_{eff} = 0.09 \ \mu_B$  в интервале температур 4-30 K, и  $\mu_{eff} = 0.18 \ \mu_B$  в интервале 245-300 K.

Что касается тепловых свойств  $TX_2$ , то зависимость удельной теплоемкости от температуры имеет вид, характерный для любых твердых тел. Так, например, в литературе имеются исследования, проведенные на монокристалле  $TiS_2$  [43]. Авторы показали, что температурная кривая удельной теплоемкости следует закону Дебая и содержит обычные электронный и решеточный вклады, при этом значение коэффициента электронной теплоемкости  $\gamma$  составляет 0.8 – 2 мДж/(моль $K^2$ ), а температура Дебая ( $\Theta_D$ ) – порядка (235-240) К. В области высоких температур закон Дебая для этого соединения не выполняется.

Качественно подобные результаты были получены при измерении температурных зависимостей теплоемкости на соединениях  $TiSe_2$ ,  $VSe_2$  и  $NbSe_2$  за исключением того, что на температурной зависимости теплоемкости этих соединений наблюдаются аномалии, связанные с переходом в состояние с ВЗП. Экспериментально полученные температурные зависимости теплоемкости представлены на рисунке 1.12 для  $VSe_2$  и на рисунке 1.16 для  $TiS_2$  и  $TiSe_2$  [28, 43, 45].



**Рисунок 1.16** – Температурные зависимости теплоёмкости соединений TiS<sub>2</sub> (слева) и TiSe<sub>2</sub> (справа). Экспериментальные кривые показаны пустыми кружками [43, 44].

В работе [45] приведена оценка значение температуры Дебая для TiSe<sub>2</sub>, которая составила  $\Theta_D = 221$  K. Для соединения 1*T*-VSe<sub>2</sub> по данным работы [46]  $\Theta_D = (220 \pm 5)$  K.

1.2 Влияние интеркалации атомов переходных металлов на кристаллическую структуру и физические свойства слоистых соединений ТХ<sub>2</sub>

В общем случае под термином интеркалация обычно понимают процесс обратимого внедрения каких-либо молекул или ионов в межслоевое или другое пространство внутри кристаллических веществ (от лат. intercalarius - "вставной", "добавочный"). Веществом «хозяином» могут служить графит, дихалькогениды переходных металлов, слоистые двойные гидроксиды, природные глины и др.; «гостем» - атомы или ионы, заряженные комплексы или нейтральные молекулы, образующие дискретные слои, разделенные элементами структуры соединения-матрицы. Важной особенностью интеркалации является сохранение целостности кристаллической структуры матрицы; как правило, наблюдается лишь некоторое изменение параметров решетки в одном или нескольких направлениях. Интеркалация может сопровождаться существенным изменением физико-химических свойств, электронной структуры, электрических, магнитных и спектральных характеристик вещества-матрицы [47]. Также хочется отметить, что в литературе наряду с термином «интеркалация» используется и термин «интеркаляция».

Интеркалированные соединения (интеркалаты, интеркаляты) используются в качестве катализаторов, твердых электролитов, анодных и катодных материалов в первичных и вторичных источниках тока, твердых смазок, селективных сорбентов при разделении и очистке веществ. Интеркалаты, образовавшиеся путем внедрения H<sub>2</sub> в кристаллические решетки интерметаллидов, например, TiFe, LaNi<sub>5</sub>, Mg<sub>2</sub>Ni, содержат слабосвязанные с металлической матрицей атомы водорода и могут быть использованы в качестве катализаторов гидрирования и аккумуляторов водорода. Процессы интеркалации-деинтеркалации ионов лития лежат в основе функционирования электродов литий-ионных аккумуляторов.

Как уже отмечалось, интеркалация слоистых дихалькогенидов переходных металлов TX<sub>2</sub> возможна благодаря наличию так называемой «Ван-дер-Ваальсовой щели» между трехслойными блоками X–T–X. В большинстве исследовательских работ интеркалаты дихалькогенидов переходных металлов описываются химической формулой M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>, где

М – внедряемый (интеркалируемый) металл, например Li, Fe, Co, Ni, Cu, Ag и др.;

*х* – концентрация М

Т – переходный металл IV, V, VI группы, например Ті, Hf, Nb, Ta, Mo, W;

X – халькоген, (S, Se, Te).

#### 1.2.1 Кристаллическая структура интеркалированных соединений М<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>

Интеркаланты образуются путем внедрения в решетку TX<sub>2</sub> атомов М, которые располагаются в Ван-дер-ваальсовой щели между трехслойными блоками X–T–X (рисунок 1.17).



**Рисунок 1.17** – Схема интеркалация дихалькогенидов переходных металлов.



интеркалации Рисунок 1.18 – Кристаллическая структура TX<sub>2</sub>. Серые кружки – халькоген; черные кружки – Т, звездочка – октаэдрическая позиция, доступная интеркаланту. Треугольники – тетраэдрические позиции.

Наличие Ван-дер-Ваальсовых щелей в слоистых дихалькогенидах переходных металлов является одним из условий для реализации интеркалирования. При этом имеют место некоторые различия в кристаллографических параметрах элементарных ячеек членов семейства дихалькогенидов титана. Как отмечалось выше, различие в ионных радиусах халькогенов приводит к разной величине межблочных взаимодействий в различных дихалькогенидах и к изменению значения «физической» ширины щели между Т–Х–Т блоками. Все это, несомненно, должно сказываться и на различии в свойствах соединений, получаемых интеркалированием атомов одного сорта в разные дихалькогениды переходных металлов.

Еще одной особенностью структуры соединений TX<sub>2</sub> является наличие неэквивалентных свободных позиций для интеркалируемых в Ван-дер-Ваальсовы щели атомов – позиций октаэдрического и тетраэдрического окружения атомов халькогена (рисунок 1.18). Как следует из экспериментальных данных, предпочтительность к их заполнению при интеркаляции определяется степенью ковалентности связей матрицы и величиной ионного радиуса внедряемых в дихалькогенид объектов [48].

При внедрении инородных атомов в СДПМ основной мотив кристаллической структуры сохраняется. Тем не менее, различным концентрационным интервалам в этих соединениях соответствуют различные структурные модификации, связанные с упорядочением вакансий в Ван-дер-ваальсовых щелях. Так в ряде работ [49, 50] указывается на наличие упорядочений в

системах с большим количеством интеркалированных атомов типа  $M_{1/4}TX_2$  и  $M_{1/2}TX_2$ . Упорядочение, происходящее в подрешетке интеркаланта, кроме кратного увеличения ячейки сопровождается понижением симметрии элементарной ячейки. Например, в соединениях  $M_xTiX_2$  наблюдаются упорядочения интеркалированных атомов в слоях между X–Ti–X, в результате чего возникают сверхструктуры (таблица 1.6), отличающиеся характером заполнения октаэдрических пустот [50]. Подобные упорядочения наблюдаются и в системах  $M_xVX_2$  [51, 52].

Концентрация Сингония		Пространственная	Структурный тип	
интеркаланта <i>х</i> в		группа,		
M <sub>x</sub> TiX <sub>2</sub>		сверхструктура		
$x \le 0.2$	гексагональная	<i>P-3m1</i>	$CdJ_2$	
x = 0.25	моноклинная	$F12/m1 \ 2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$	$M_5X_8$	
<i>x</i> = 0.33	гексагональная	<i>P-31c</i>	$M_2X_3$	
		$\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$		
x = 0.50	моноклинная	I12/m1	$M_3X_4$	
		$\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$		

Таблица 1.6 – Возможные структурные упорядочения в системе M<sub>x</sub>TiX<sub>2</sub>.

Несмотря на подобие кристаллических структур различных СДПМ, при анализе механизмов формирования физических свойств интеркалированных соединений необходимо принимать во внимание не только различия в электронном строении внедряемых атомов, но и характерные особенности матриц, используемых для интеркалирования.

# 1.2.2 Влияние интеркалации атомов 3*d*-металлов на электронную структуру, электрические свойства и теплоемкость соединений *TX*<sub>2</sub>

После интеркалирования дихалькогениды переходных металлов TX<sub>2</sub> (T=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta; X = S, Se, Te) со слоистой кристаллической структурой могут иметь существенно отличающиеся физические свойства по сравнению с исходными соединениями. При этом имеет значение сорт и концентрация интеркалируемого атома, а также состав соединения матрицы. Наиболее изученными являются интеркалированные системы на основе дихалькогенидов титана. Влияние интеркалации атомов 3d-металлов на электронную структуру соединений, электрические свойства, теплоемкость и магнитные свойства представлено в обзоре [48] на примере систем  $M_x$ TiS<sub>2</sub>. Показано, что при интеркалации происходят следующие процессы:

– перенос заряда от интеркалируемых 3*d*–атомов металла в зону проводимости Ti 3*d*, что приводит к увеличению энергии Ферми *E*<sub>F</sub>, плотности состояний на уровне Ферми и к

значительному росту коэффициента у при увеличении концентрации интеркаланта;

 носителями проводимости являются электроны, а проводимость зависит от количества примесных центров;

 – при интеркалации Fe соединения демонстрируют аномальный эффект Холла и отрицательное магнитосопротивление, что, по мнению авторов, указывает на существование подзон со спином вверх и спином вниз, имеющих разную плотность состояний на уровне Ферми;

- наличие сильной гибридизации между электронными состояниями интеркаланта и матрицы.

B работе [53] приведены результаты исследования электронной структуры монокристаллов Fe<sub>x</sub>TiX<sub>2</sub> (X = Se, Te). С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в нерезонансном и резонансном режимах возбуждения, рентгеновской спектроскопии поглощения, а также теоретических расчетов установлено, что в системе Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> преобладает ковалентный вклад в химическую связь между атомами Fe и Ti, тогда как в Fe<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> преобладающим является ионный тип. Химическая связь в Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> более анизотропна по сравнению с Fe<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub>. Это приводит к постепенной делокализация 3d электронов Fe с увеличением концентрации железа и уменьшению эффективного магнитного момента. Из-за анизотропии химической связи в Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> образуются атомные цепочки железа (прямая связь Fe–Fe), в то время как в Fe<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> связь имеет более изотропный характер, атомы железа образуют связи с решёткой-матрицей (Fe – TiTe<sub>2</sub>), а связи Fe-Fe не образуются во всём концентрационном интервале [53].

В работах [10, 48, 54, 55] исследовано поведение электросопротивления интеркалированных соединений  $M_xTX_2$  (M, T = 3*d*-металл, X = халькоген). В большинстве случаев авторы наблюдали рост электросопротивления с ростом температуры, и объясняли такое поведение преобладанием фононного механизма рассеяния носителей заряда. В работе [56] показано, что, при интеркалации TiSe<sub>2</sub> атомами меди более 4% наблюдается появление сверхпроводимости и подавление перехода в состояние с ВЗП.

При исследовании тепловых свойств СДПМ, интеркалированных 3*d*-металлами, установлено, что на характер зависимости  $C_p/T$  от  $T^2$  сильно влияет сорт атомов 3*d*-металла [48, 57, 58]. В работе [48] представлены результаты исследования теплоемкости соединений M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>. Зависимости *C*(*T*) описываются выражением  $C = \gamma T + \beta T^3$  ( $\beta T^3$  – решеточный вклад,  $\gamma T$  – электронный вклад) в области температур 3 K < *T* < 10 K, тогда как при более низких температурах наблюдаются отклонения большей или меньшей степени от этого уравнения. Значения температуры Дебая и коэффициента  $\gamma$  для интеркалированных соединений имеют сложные, немонотонные концентрационные зависимости [48, 57, 58]. Для примера на рисунке 1.19 представлены температурные зависимости электронного вклада в полную теплоемкость

соединений  $M_x TiS_2$  [48]. Приведенные в литературе результаты носят больше описательный характер, остаются не выясненными механизмы изменения различных вкладов в теплоемкость и температуры Дебая при интеркалации. Отмечено, что в большинстве случаев интеркалация приводит к росту коэффициента  $\gamma$  при увеличении концентрации внедренных атомов. Так в работе [59] исследовано влияние интеркалации хрома на теплоемкость TiSe<sub>2</sub> и установлен значительный рост коэффициента  $\gamma$  в соединениях Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>: от  $\gamma \approx 0.3$  мДж/(мольK<sup>2</sup>) при x = 0 до ~ 17.6 мДж/(мольK<sup>2</sup>) при x = 0.5. Также в работе [59] установлена корреляция между поведением температуры Дебая и параметром кристаллической решетки *с* при изменении концентрации хрома (рисунок 1.20).



Рисунок 1.19 – Температурные зависимости электронного вклада в полную теплоемкость образцов  $M_x TiS_2$  (M = V (●), Cr(▲), Mn (■), Fe (□), Co (△), Ni (O)) [48].



**Рисунок 1.20** – Температурные зависимости удельной теплоемкости образцов Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>. На вставке приведены зависимости параметра *с* элементарной ячейки и температуры Дебая от содержания хрома [59].

# 1.2.3 Магнитные свойства интеркалированных соединений M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> и основные взаимодействия, ответственные за магнитное упорядочение

Интеркалация  $TX_2$  атомами 3*d*-переходных (М) или редкоземельных (R) элементов, обладающих незаполненными 3*d*- или 4*f*-электронными оболочками, позволяет получать структуры с чередующимися слоями магнитных и немагнитных атомов [48, 60, 61]. Изменяя концентрацию интеркалированных магнитных атомов разного сорта, можно в широких пределах варьировать обменные взаимодействия внутри слоя и между слоями и формировать магнитные упорядочения различного типа и таким образом создавать объекты с различными магнитными характеристиками.

Большинство исследованных соединений типа  $M_xTX_2$  при маленьких концентрациях интеркалированных 3*d*- атомов (*x* < 0.25) в области низких температурах проявляют поведение типа спинового или кластерного стекла [48, 59, 60, 63], возникающего благодаря конкуренции между обменным взаимодействием внутри слоя между 3*d*- электронами интеркалированных атомов через электроны проводимости и обменным взаимодействием между слоями с участием *p*-электронов халькогена. Дихалькогениды титана, интеркалированные атомами ванадия [48] и никеля [48, 59] являются парамагнетиками в широком диапазоне концентраций до *x* = 0.5. Многие из интеркалатных соединений при  $x \ge 0.25$  обладают дальним магнитным порядком. Например, в системе  $Cr_xTiSe_2$  в низкотемпературной области наблюдается поведение, характерное для состояния спинового (*x* = 0.1) или кластерного (*x* = 0.25; 0.33) стекла, тогда как при *x* = 0.5 обнаружено существование АФ упорядочения при температурах ниже  $T_N$  = 44 K [59]. На температуру перехода в магнитоупорядочение состояние, как правило, значительное влияние оказывают различные термообработки соединений [59]. Сведения о типе магнитного упорядочения и значениях температур магнитных фазовых переходов в системах  $M_xTX_2$  (*T* = Ti, V, Nb, Ta) с большой концентрацией интеркалированных *M* атомов представлены в таблице 1.7.

**Таблица 1.7** Тип магнитного упорядочения и значения критических температур магнитных превращений для соединений M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> [48, 59, 60, 63]

		V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni
M <sub>1/2</sub> TiS <sub>2</sub>	Тип упоряд.				F		
	Крит. темп.				80 <sup>F</sup> ,		
	_				140 <sup>AF</sup>		
M <sub>1/2</sub> TiSe <sub>2</sub>	Тип упоряд.		AF		AF		
	Крит. темп.		42		135		
M <sub>1/2</sub> TiTe <sub>2</sub>	Тип упоряд.		F				
	Крит. темп.		78				
$M_{1/2}VS_2$	Тип упоряд.				AF		
	Крит. темп.				135		
M <sub>1/2</sub> VSe <sub>2</sub>	Тип упоряд.				AF		
	Крит. темп.				94,5		
M <sub>1/3</sub> TaS <sub>2</sub>	Тип упоряд.	F	F	F	F	AF	AF
	Крит. темп.	35	115	70	35	35	120
M <sub>1/4</sub> TaS <sub>2</sub>	Тип упоряд.			F	F		
	Крит. темп.			80	160		
M <sub>1/3</sub> TaSe <sub>2</sub>	Тип упоряд.		F				
	Крит. темп.		120				
M <sub>1/3</sub> NbS <sub>2</sub>	Тип упоряд.	F	AF	F	AF	AF	AF
	Крит. темп.	55	115-127	40-53	45	25	90
M <sub>1/4</sub> NbS <sub>2</sub>	Тип упоряд.			F	AF		
	Крит. темп.			120	137		
M <sub>0.33</sub> NbSe <sub>2</sub>	Тип упоряд.		F		AF		
	Крит. темп.		100-105		135		

Наибольшее количество работ по исследованию магнитных свойств интеркалированных дихалькогенидов титана было выполнено для систем  $Fe_xTiS_2$  [48, 64] и  $Fe_xTiSe_2$  [49, 65, 66]. В области малых концентраций (x < 0.2) в обеих системах наблюдается спинстекольное состояние, а при промежуточных концентрациях ( $0.2 \le x \le 0.4$ ) – состояние типа кластерного стекла. Следует отметить, что температуры замерзания в обеих системах при (0.2 < x < 0.4)различаются незначительно. В работе [67] сообщается, что парамагнитная температура Кюри для этих соединений имеет положительный знак и монотонно возрастает с увеличением x, что свидетельствует о преобладании ферромагнитного обменного взаимодействия между 3d электронами атомов железа, внедренных в ВдВ щели дисульфида титана. Имеющиеся данные о магнитном упорядочении соединений Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> с большой концентрацией атомов Fe носят противоречивый характер. Так, например, исследуя соединение Fe0.5TiS2 авторы работ [61, 68, 69] сообщают о возникновении ферромагнитного упорядочения ниже критической температуры Tc ~ 85 К В работе [70] сообщается, что это соединение находится в антиферромагнитном состоянии ниже температуры T<sub>N</sub> ~ 138 К. В работе [71] предполагается более сложное магнитное состояние: ферромагнитные кластеры в антиферромагнитной матрице. Фазовые диаграммы для системы Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, представленные в различных работах [61, 69], приведены на рисунке 1.21.



**Рисунок 1.21** – Магнитные фазовые диаграммы для Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, предложенные в работе [61] (левый рисунок) и в работе [69] (правый рисунок).

В соединениях на основе диселенида титана  $Fe_xTiSe_2$ , в отличие от системы  $Fe_xTiS_2$ , при концентрации x > 0.4 устанавливается однозначно установленное AФ упорядочение, хотя при этом, парамагнитная температура Кюри имеет также положительный знак [49, 65, 66].



**Рисунок 1.22** – Магнитная структура соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> [66].

Согласно данным нейтронографии [65] соединение Fe0.5TiSe2 при температурах ниже температуры Нееля 135 К обладает наклонной антиферромагнитной структурой, В которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно внутри слоя и расположены 74.4° под углом около к плоскости слоев. Схематическое изображение магнитной структуры соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> представлено на рисунке 1.22. Величина магнитного момента Fe в Fe0.5TiSe2 по

данным нейтронографии составляет ~ 3  $\mu_B$ , Заниженное значение  $\mu_{Fe}$  авторы связывают с участием 3*d* электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с 3*d* состояниями Ti и 4*p* состояниями Se. Магнитная ячейка Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> удвоена по осям *с* и *a* относительно кристаллической. Магнитные моменты атомов Fe, находящихся в одном слое, но расположенных в соседних цепочках вдоль оси *b*, имеют противоположную ориентацию. В этой же работе [65] получены данные о наличии небольшого индуцированного магнитного момента ~ (0.4±0.3)  $\mu_B$  на атомах титана, связываемого с влиянием внедренных атомов железа. Величина эффективного магнитного момента  $\mu_{эф\phi}$  в расчете на ион Fe во всех соединениях Fe<sub>x</sub>TiX<sub>2</sub> составляет (2.6 – 4.2)  $\mu_B$  и проявляет слабую зависимость от концентрации Fe [48, 64, 65, 66].

Относительно магнитных свойств интеркалированных систем  $M_xTSe_2$ , где в качестве T выступают элементы V, Nb, Ta в литературе имеется значительно меньшее количество работ. В интеркалированных 3d металлами дихалькогенидах ванадия  $M_xVX_2$  [63] дальний магнитный порядок наблюдается только при высоких концентрациях M атомов ( $x \sim 1/2$ ). В соединениях на основе TaX<sub>2</sub> и NbX<sub>2</sub> с тригонально-призматическим окружением T металла атомами халькогена (2*H*-модификация) магнитное упорядочение реализуется и при меньших концентрациях (x = 1/4, x = 1/3) [60]. Так магнитное состояние соединений Cr<sub>0.25</sub>NbSe<sub>2</sub> и Mn<sub>0.25</sub>NbSe<sub>2</sub> при температуре ниже  $T_c = 79$  K и  $T_c = 22$  K, соответственно, определено как слабое ферромагнитное [72]. Ферромагнитное упорядочение при температурах ниже 100 K обнаружено в Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> [24], а в соединении Cr<sub>0.33</sub>NbS<sub>2</sub> устанавливается длиннопериодическая геликоидальная магнитная структура [73]. В соединении Cr<sub>0.5</sub>NbSe<sub>2</sub> при температуре ниже T = 53 K наблюдается антиферромагнитное упорядочение [74]. Так же авторами рассчитан магнитный момент  $\mu = 4.4\mu_B$  на атом хрома. В интеркалированных атомами железа соединениях Fe<sub>0.25</sub>TaX<sub>2</sub> и Fe<sub>0.25</sub>NbX<sub>2</sub> наблюдается ферро– или антиферромагнитное упорядочения с критическими
температурами 130-160 К [60]. При этом в соединении  $Fe_{0.25}TaS_2$  (монокристаллический образец) поле магнитокристаллической анизотропии в этом соединении составляет около 590 кЭ [75], а коэрцитивная сила при перемагничивании достигает при низких температурах 50 кЭ [76]. Как показано в работе [72], значения эффективных магнитных моментов на атомах железа, марганца и кобальта в системах  $M_xNbSe_2$  близки к значениям для свободных ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . В отношении валентного состояния никеля ванадия и кобальта авторы не пришли к однозначному ответу ( $V^{4+}$  ?,  $Co^{3+}$  ?). Подобное поведение эффективного магнитного момента наблюдается и для систем  $M_xTiSe_2$  (рисунок 1.23) [77].



Рисунок 1.23 – Концентрационные зависимости эффективного магнитного момента на атоме M в системах  $M_x TiSe_2$  (M = Cr, Mn, Co, Ni) [78].

При объяснении формирования магнитного порядка интеркалированных в магнитными атомами слоистых дихалькогенидах переходных металлов обсуждаются два типа косвенных обменных взаимодействий: взаимодействие между 3d электронами атомов М через электроны проводимости и сверхобмен через немагнитные атомы халькогена [67, 78]. В первом случае определяющую роль играет ширина зоны электронов проводимости, во втором взаимное расположение и заполнение орбиталей аниона (халькогена) И катиона (интеркалированного

атома). Первое обменное взаимодействие типа Рудерман-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ) предположительно доминирует в слоях интеркалированного переходного металла М, поскольку соединения M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> демонстрируют более высокую проводимость в направлении, параллельном по сравнению с проводимостью в перпендикулярном направлении. Второе слоям, взаимодействие становится возможным благодаря гибридизации состояний атомов «магнитного» металла и «немагнитной» матрицы интеркалирования. Однако, однозначного мнения, какой из видов обменного взаимодействия в интеркалированных соединениях M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> является преобладающим, до сих пор нет.

Из анализа литературных данных видно, что интеркалированные 3*d*-металлами соединения на основе дихалькогенидов переходных металлов являются интересными объектами с точки зрениях их магнитных свойств. При этом до конца не понятна роль матрицы, сорта интеркалируемого атома, а также его концентрация в формировании того или иного типа магнитного упорядочения. Не ясна природа локализации/делокализации магнитных моментов. В связи с этим восполнение недостающих данных, уточнение имеющихся, а также поиск новых

перспективных материалов является актуальной задачей.

# 1.2.4 Интеркалированные соединения, содержащие редкоземельные ионы

Соединения на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов ТХ<sub>2</sub>, интеркалированных редкоземельными металлами, существенно менее изучены в сравнении с системами M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> (М – переходный металл). Имеющиеся в этом направлении работы посвящены в основном изучению несоразмерных фаз (RS)<sub>1+ $\delta$ </sub>TS<sub>2</sub> (T = Nb [79-81], Ta [82]), структура которых представляет собой чередующиеся сэндвичи S-T-S и двухслойные блоки R-S. Большинство этих соединений проявляют металлическое поведение. Как показали магнитной восприимчивости [79], а также данные фотоэлектронной исследования спектроскопии [80] редкоземельные ионы в соединениях (RS)NbS<sub>2</sub> находятся в состоянии  $R^{3+}$ . В некоторых соединениях  $(RS)TS_2$ обнаружено антиферромагнитное упорядочение с температурами Нееля в несколько Кельвин [79, 81]. В большинстве таких соединений R ионы обладают эффективными магнитными моментами близкими по величине к значениям, характерным для свободных ионов  $R^{3+}$ . В литературе имеются сведения, что в соединениях  $Yb_xTiS_2$  и Eu<sub>x</sub>TiS\_2 [83], полученных химическим методом (сначала синтезировались соединения R<sub>x</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>v</sub>TiS<sub>2</sub>, а затем путем отжига при 270 °C была проведена деинтеркалация групп NH<sub>3</sub> и  $NH_4^+$ ), интеркалированные R-ионы в ВдВ щели находятся одновременно в двух состояниях  $R^{2+}$ и R<sup>3+</sup>. Что касается прямой интеркалации R-ионов, известно несколько работ. Авторам работы [84] удалось успешно интеркалировать двухвалентный Еи в монокристалл TiSe<sub>2</sub> и получить электронные спектры соединений Eu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, которые, как утверждают авторы, не могут быть описаны в модели жесткой зоны и должны быть приняты во внимание эффекты гибридизации 5d-электронов Eu с 3d- электронными состояниями Ti и 2p Se. В работе [85] представлены термоэлектрические свойства соединений Gd<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, однако содержание гадолиния в изученных соединениях не превышал 5%.

Известные результаты свидетельствуют, что локализованные 4*f*-электроны большинства редкоземельных ионов не участвуют в образовании гибридных состояний с электронными состояниями матрицы  $TiX_2$  в отличие от 3*d*-электронов переходных металлов. Поэтому можно ожидать, что магнетизм интеркалатов  $R_xTiX_2$  будет обладать большей степенью двумерности по сравнению с соединениями  $M_xTiX_2$ , интеркалированными 3*d* переходными элементами.

Кроме того, из многочисленных литературных источников известно, что сосуществование в твердофазных системах ионов редкоземельных элементов и переходных металлов приводит к возникновению различных магнитных состояний.

## 1.3. Цели и задачи исследования

Анализ литературных данных показал, что большая часть результатов исследований, опубликованных к началу настоящей работы, была посвящена изучению влияния сорта и концентрации интеркалируемых атомов В широком интервале концентраций на кристаллическую структуру и физические свойства. Было опубликовано достаточно много работ по исследованию замещенных соединений типа TX<sub>2</sub>, в которых проводилось замещение одного халькогена другим или замещения в катионной подрешетке. Большая часть исследований была направлена на изучение механизмов влияния замещения на фазовые переходы в состояние с волной зарядовой плотности или переходов в сверхпроводящее состояние. Однако, выяснению роли самого исходного соединения-матрицы, в структуру которого проводилась интеркалация других атомов, а также исследованию эффектов замещения одного халькогена другим на формирование физических свойств интеркалированных соединений внимания уделялось явно недостаточно, в результате чего многие вопросы остались невыясненными.

В связи с этим целью настоящей работы являлось выяснение влияния интеркалированных атомов 3*d*- и 4*f*-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, Te), в том числе, и с частичным замещением по подрешетке халькогена.
- Синтез соединений на основе матриц  $TX_2$ , интеркалированных 3*d*-элементами  $M_xTX_2$  (M = Cr, Fe), редкоземельными элементами  $R_xTX_2$  (R = Gd, Dy, Lu), а также соединений, совместно интеркалированных 3*d* и 4*f*-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 интеркалации Cr на фазовый переход в состояние с волной зарядовой плотности на примере соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.
- Исследование магнитного состояния синтезированных соединений с помощью измерений магнитной восприимчивости и намагниченности, а также магнитосопротивления и дифракции нейтронов. Выявление закономерностей поведения основных магнитных характеристик при интеркалации.
- Исследование кинетических и тепловых свойств синтезированных соединений M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>.

# 2 МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

В настоящей главе подробно описана методика получения моно- и поликристаллических соединений  $M_xTX_2$  (M = Cr, Fe, Gd, Dy, Lu; T = Ti, V, Nb; X = S, Se, Te). Представлены использованные методы и подходы для получения экспериментальных данных и их дальнейшей обработке, приведены основные используемые формулы.

# 2.1 Синтез соединений

#### Поликристаллические образцы

Поликристаллические образцы, на которых были получены результаты, приведенные в настоящей диссертации, представляли собой спеченные прессовки мелкозернистых порошков, для приготовления которых использовался метод ампульного синтеза (или твердофазных реакций). Именно этот метод зарекомендовал себя как наиболее простой и надежный для получения как дихалькогенидов переходных металлов ТХ<sub>2</sub> (Т – элемент IV-V групп, Х – халькоген), так и их интеркалатов M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> (T – 3*d*- или 4*f*- элемент) [54, 86, 87]. Синтез включал две главные стадии: на первой готовилась матрица интеркалирования (TX<sub>2</sub>), на второй – интеркалированные соединения M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> непосредственно. В качестве исходных материалов использовались гранулированный селен (Se) марки ОСЧ 22-4 (чистота 99.9996 %), сера элементарная (S) марки ОСЧ 14-4 (чистота 99.999 %), титан (Ti) в кристаллическом бруске, полученный иодидным методом (чистота 99.99 %), гранулированное железо (Fe) карбонильное марки ОСЧ 13-2 (чистота 99.98 %), хром (Сг) металлический в пластинках (чистота 99.95 %), металлический гадолиний (Gd) в бруске марки ГМ-0 (чистота 99.98 %), металлический диспрозий (Dy) в пластине марки ДиМ-1 (чистота 99.9 %) ванадий (V) металлический электролитический марки ВЭЛ-1 (чистота 99.95 %), ниобий (Nb) металлический (чистота 99.98 %). Металлы Nb, Ti, Gd и Dy предварительно измельчался до линейных размеров кусочков приблизительно 2 – 3 мм. В некоторых случаях проводилось травление плавиковой кислотой в присутствии азотной. В стандартном случае первая стадия синтеза заключалась в приготовлении TX<sub>2</sub> и занимала две недели. В течение первых семи суток шла реакция переходного металла Т с халькогеном, затем конечные продукты вынимались из ампулы, перетирались в агатовой ступке, запрессовывались в таблетки и вновь запаивались в вакуумированную кварцевую ампулу для последующего 7-дневного гомогенизационного отжига. Получение интеркалированных соединений занимало по времени 14 – 21 сутки. В течение первых семи суток спекалась навеска – прессованная таблетка смеси TX<sub>2</sub> с выбранным 3d- или 4f-металлом, взятыми в требуемых молярных пропорциях. Затем конечный продукт этой реакции вновь подвергался гомогенизационному отжигу. В некоторых случаях для получения однородного однофазного материала требовались повторные отжиги, между которыми также проводилась процедура перемалывания и прессования. Температур отжига и вариант последующей термообработки (закалка или медленное охлаждение) подбирались индивидуально для каждой системы соединений. Из полученных однородных материалов с использованием пресс-форм из закаленной инструментальной стали статическим одноосным прессованием с усилием до 5 тонн формировались таблетки диаметром 5 мм – 10 мм.

#### Монокристаллические образцы

Выращивание монокристаллов проводилось методом газотранспортных реакций в градиентной печи. В случае соединения VSe<sub>2</sub> монокристаллы росли непосредственно в ампуле при синтезе, при достаточно малом градиенте (~ 20 °C). В случае соединений Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> требовался газ-переносчик (йод) и более значительный градиент (до 400 °C) Сложность заключалась в том, что как правило, состав монокристаллов, отличается от состава закладываемого поликристаллического материала. Поэтому в качестве исходного материала были испробованы порошки разного состава Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> ( $0.5 \le x \le 0.9$ ), предварительно полученные методом твердофазного синтеза. В результате кристаллы наиболее близкого состава к желаемому Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> были получены из шихты Fe<sub>0.66</sub>TiS<sub>2</sub>. Монокристаллы представляли собой пластинки площадью 2 – 12 мм<sup>2</sup> и толщиной около 30 мкм.

Состав, температура и суммарное время отжига исследованных соединений приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав, температура и суммарное время отжига исследованных соединений.

Система	Концентрации интеркалируемых, и замещающих элементов	Температура и характерные особенности синтеза				
Глава 3						
Cr <sub>x</sub> VSe <sub>2</sub>	поликристаллические соединения x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.5	800 °С, +0.05% избыток селена для $x = 0$ закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов до 700 часов для $x = 0$ : 580 °С, +0.05% избыток селена + медленное охладление 6°/час,				
	монокристалл x = 0	600 °C, +0.05% избыток селена, градиент ~ 20 °C				
Cr <sub>x</sub> NbSe <sub>2</sub>	x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.38, 0.5	800 °С при $x < 0.33$ 1000 °С при $x \ge 0.33$ +0.05% избыток селена для $x = 0$ закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов до 700 часов				
Глава 4						
Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2-y</sub> Se <sub>y</sub>	y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.5, 2	800 °С, закалка ампулы на воздух				
Fe <sub>0.5</sub> TiS <sub>2</sub>	<i>y</i> = 0	800 °С, закалка ампулы на воздух, 350 °С 340 часов, медленное охладление 6°/час, 1100 °С 3 часа, закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов 700 часов				
Глава 5						
$R_x TiSe_2$ $(R = Gd, Dy)$	x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5	800 °С, закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов до 1300 часов				
$R_x Fe_y TiSe_2$ (R = Gd, Dy)	$x = \overline{0.1, 0.05, 0.2, 0.25, 0.33};$ y = 0.1, 0.2, 0.33	800 °C, закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов до 700 часов				
Lu <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> TiSe <sub>2</sub>	$ \begin{array}{l} x = 0.1 \\ y = 0.1 \end{array} $	800 °C, закалка ампулы на воздух; суммарное время отжигов 950 часов				

# 2.2 Рентгеноструктурный анализ

Для аттестации фазового состава и уточнения кристаллической структуры синтезированных соединений использовали методы рентгеноструктурного анализа на порошковых материалах. Съёмку рентгенограмм осуществляли (совместно с Селезневой Н.В.) на автодифрактометрах ДРОН-6 (с геометрией съёмки плоского образца по Бреггу-Брентано, излучение СоКа1,2, Fe-фильтр, напряжение на аноде U = 30 кB, анодный ток I = 20 мA) и Bruker AXS D8 ADVANCE (с использованием зеркала Гёбеля для монохроматизации пучка, щелей Соллера для ограничения расхождения пучка, излучение CuKa1.2, напряжение на аноде U = 40 кB, анодный ток I = 40 мA). Температурные исследования изменения параметров проводились в широком интервале температур (93 К до 700 К) с использованием низко-(ТТК450) и высокотемпературных (НТК16) приставок к Bruker AXS D8 Advance. Запись дифракционных картин при разной температуре проводили в интервале углов  $3^{\circ} \le 2\theta \le 120^{\circ}$ (шаг  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ ,  $0.03^\circ$ ,  $0.05^\circ$ , сканирования в точке составляло от 2 до 16 секунд).

Компьютерную запись измеренных в каждой точке интенсивностей дифракционного профиля обрабатывали методом полнопрофильного анализа с помощью программ *FullProf*.

# 2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования образцов были проведены Кузнецовым Д.К. в Уральском центре коллективного пользования "Современные нанотехнологии" УрФУ с помощью системы с электронным и сфокусированным ионным пучком Auriga (Carl Zeiss, Германия) со следующими характеристиками: диапазон ускоряющих напряжений для электронной колонны 0.1 – 30 кВ, для ионной колонны 1 – 30 кВ. Электронно-зондовый микроанализ проводится с помощью рентгеновского детектора X-Max (Oxford, Великобритания). Обработка и анализ полученных данных проводятся с помощью программных пакетов SmartSEM (CarlZeiss, Германия), IncaEnergy (Oxford, Великобритания).

Ускоряющее напряжение выбиралось таким образом, чтобы его величина в 1.5 – 2 раза превышала длину волны *k*<sub>α</sub> линии элемента с наибольшим номером в таблице Менделеева.

Последовательное сканирование электронным пучком поверхности монокристаллических образцов, а также срезов прессованных поликристаллических образцов в форме таблеток и сбор рентгеновских спектров в каждой точке поверхности позволил определить фазовый и химический состав.

# 2.4 Нейтронографические измерения

Нейтронографические измерения на синтезиворанных и аттестованных нами образцах были проведены Губкиным А.Ф. на DMC-дифрактометре с использованием холодных нейтронов, установленном на импульсном нейтронном источнике SINQ (Институт Пауля Шеррера, Виллиген, Швейцария). Основное направление использования установки – исследования магнитных структур с малой интенсивностью пиков. Диапазон длин волн от 2.3 Å до 6.5 Å. Высокое разрешение  $\Delta d/d \ge 0.006$ . Многодетекторная система, состоящая из 400 детекторов в диапазоне углов до 80° с шагом 0.2°. Монохроматор – кристалл пиролитического графита (002) и германия (311).

#### 2.5 Измерение электросопротивления и магниосопротивления

Измерения проводились на кафедре конденсированного состояния и наноразмерных систем на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204, установки DMS-1000, а также в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики УрФУ.

**Криостат-рефрижератор СтуоFree204** предназначен для исследования физических свойств различных образцов при температурах от 4.2 до 300 К. Создание и поддержание низкой температуры в рабочей области криостата осуществляется за счет работы криорефрижератора мощностью 0.5 Вт при 4.2 К. Образец на держателе загружается в вертикальную шахту, заполненную газом гелий-4 для улучшения теплообмена с криокулером. На держателе имеется подогреватель для регулирования скорости охлаждения/нагрева и терморезистор, с помощью которого определяется температура образца. Измерения производятся при постоянном токе, значения которого подбираются индивидуально в каждом отдельном случае. Для исследованных в работе соединений величина тока варьировалась от 30 до 80 мА.

Автоматизированная многофункциональная установка DMS-1000 фирмы Dryogenic Ltd (Великобритания) позволяет измерять электрическое сопротивление на переменном токе в диапазон от 10<sup>-8</sup> Ом до 10<sup>8</sup> Ом, в постоянном магнитном поле от 0 до 120 кЭ в интервале температур от 4 К до 300 К. Измерения можно проводить при заданной температуре и при изменении напряженности магнитного поля, а также при заданном магнитном поле и при заданной скорости изменения температуры. Измерения образцов проводятся по заданной программе, подготовленной с использованием специализированного программного пакета DMSLab (выбирается режим измерений, величина пропускаемого тока, скорость нагрева, величина максимального магнитного поля).

В систему для измерения электросопротивления в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики УрФУ входят следующие основные блоки: криостат со сверхпроводящим соленоидом (система MPMS), вставка для измерения электросопротивления, многофункциональный прибор Keithley 2001 Digital Multimeter, компьютер. Мультиметр Keithley 2001 оснащен десятиканальным сканером, с помощью которого можно было измерять до 10 физических величин. В качестве источника питания использовался двухканальный программируемый линейный источник питания LPS-301 (Motech Industries Inc.). Измерение температуры образца производится с помощью термометра сопротивления. Погрешность в определении температуры не превышает 0.1% в диапазоне 2-50 К и 0.5% в диапазоне 50-300 К. Данная система, управляемая программой, написанной в среде LabView, позволяет проводить эксперимент в диапазоне температур от 2 – 300 К и магнитном поле до 50 кЭ.

Поликристаллический образец для измерения электросопротивления на всех описанных выше установках представлял собой прессовку правильной геометрической формы (цилиндр или параллелепипед с площадь поперечного сечения не более 0.3 мм<sup>2</sup>, длиной не более 8 мм), к которому с помощью токопроводящей пасты прикреплялись 4 контакта из медной проволоки диаметром 0.1 мм.

Монокристалл выбирался наиболее правильной формы (квадрат, прямоугольник), на поверхность которого также наносились четыре контакта с помощью токопроводящей пасты.

Результаты измерений записывались в электронном виде в текстовые файлы, содержащие таблицы с результатами измерений. Далее файлы обрабатывались с помощью программы Origin8.5.

Для электрического сопротивления магнитосопротивления измерения И поликристаллических образцов использовался стандартный четырехзондовый метод позволяющий избежать нагревания подводящих проводов и образца, а также не учитывать вклад в сопротивление от контактов или проводов. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления основан на измерении разности потенциалов в двух точках, расположенных на плоской поверхности образца, при пропускании электрического тока определенной величины через два точечных контакта, расположенных на той же поверхности образца.

Измерение электрических свойств на монокристаллических образцах проводилось с помощью метода Ван-дер-Пау – так же четырехзондовый способ измерения величины удельного электросопротивления плоского образца произвольной формы. Основное требование к образцу – толщина должна быть намного меньше расстояния между омическими контактами, которые помещены по периметру образца. Для описания полученных температурных

зависимостей сопротивления соединений, имеющих металлический тип проводимости, использовалась формула Блоха-Грюнайзена-Мотта [88]

$$\rho = \rho_0 + c\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{[e^x - 1][1 - e^{-x}]} dx - KT^3 \quad (2.1)$$

где  $\rho_0$  – сопротивление при T = 0 К;

с, К – константы;

*Θ*<sub>D</sub> – температура Дебая

Первый член формулы (2.1) характеризует вклад в сопротивление, обусловленный рассеянием на дефектах кристаллической решетки и не зависящий от температуры. Второй описывает температурную зависимость вклада, обусловленного рассеянием электронов проводимости на тепловых колебаниях атомов кристаллической решётки. При температурах много меньше температуры Дебая второй член пропорционален пятой степени температуры, при температурах много выше – пропорционален температуре. Третий член описывает сопротивление, обусловленное механизмом *s-d* рассеяния Мотта [88]. Этот член получается вследствии учета анизотропии кристалла, для поликристаллов этот вклад, как правило, пренебрежимо мал. Из аппроксимации температурных зависимостей сопротивления образцов формулой Блоха-Грюнайзена-Мотта можно получить оценку температуры Дебая.

## 2.6 Измерение магнитных характеристик

Магнитные измерения проводились в квазистационарных и импульсных полях и включали в себя получение полевых зависимостей намагниченности и температурных зависимостей восприимчивости.

# SQIUD магнитометр

Исследования проводились в отделе магнетизма твердых тел НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ (Волеговым А.С.) и в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН (Королевым А.В.) на магнитоизмерительных установках MPMS (Quantum Design, USA) с первичным преобразователем в виде сверхпроводящего квантового интерференционного датчика (SQUID), работающего на основе эффекта Джозефсона, в поле до 70 кЭ и до 50 кЭ, соответственно.

Температурный интервал измерений базовой установки составлял (2 – 400) К. Измерение *dc*-восприимчивости в расширенном температурном диапазоне до 600 К выполнены с применением опционального нагревателя Sample Space Oven. Температурные зависимости намагниченности в поле измерены при постоянном изменении температуры со скоростью 2 К/мин. Погрешность измерения намагниченности и восприимчивости не превышала 3 %. Погрешность измерения температуры образца не превышала 0.5 %. Установка MPMS состоит из измерительного блока с гелиевым дьюаром имеющий механизм перемещения образца, а также блока электронного управления с персональным компьютером.

Магнитное поле в SQUID-магнетометре создается сверхпроводящим соленоидом из Nb<sub>3</sub>Sn, работающим в короткозамкнутом режиме. Для создания малого переменного магнитного поля при измерении *ac*-восприимчивости используется медный соленоид.

В магнитоизмерительной установке MPMS обеспечивается стабильный и непрерывный контроль температуры во всем диапазоне измерения от 1.7 до 400 К (до 800 К при использовании дополнительного устройства – Sample Space Oven) с плавным переходом через 4.2 К. Погрешность в измерении магнитного момента образцов с помощью установки MPMS не превышает 1 %. Относительная погрешность в определении напряженности магнитного поля составляет 1 %.

Измерения магнитной *ac*-восприимчивости проведены в переменном магнитном поле при частоте *v* = 80 Гц. С помощью программного обеспечения MPMS вычисляется действительная и мнимая части дифференциальной восприимчивости образца.

#### Вибрационный магнитометр

Исследования намагниченности в парамагнитной области проводились (Шишкиным Д.А.) в секторе вибрационной магнитометрии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН на вибромагнетометре 7407 VSM (Lake Shore, USA) в интервале температур от 300 К до 1000 К в магнитном поле H = 10 кЭ.

В основе работы вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Исследуемый образец, закрепленный в магнитометре, испытывает колебание в системе измерительных катушек. Возникающее ЭДС в катушках зависит не только от магнитного момента образца, но и от его геометрии, т.е. размеров и формы (потокосцепления с образцом).

При измерении намагниченности образцов температура изменялась с постоянной заданной скоростью 2 К/мин. Погрешность измерения намагниченности и восприимчивости не превышает 1 %.

# Измерение намагниченности в импульсных магнитных полях

Измерения намагниченности образцов в импульсных магнитных полях были проведены в Центре импульсных магнитных полей ИФМ УрО РАН (Н.В. Мушниковым), а также по нашей заявке в лаборатории высоких магнитных полей в Дрездене (Drezden High Magnetic Field Laboratory, HZDR, Rossendorf). В первом случае полевые зависимости были получены при температурах 4.2 К и 15 К в полях до 350 кЭ.

Во втором случае температуры варьировались от 2.5 К до 120 К в импульсных магнитных полях до 600 кЭ.

Полученные температурные зависимости в парамагнитной области аппроксимировались формулой:

$$\chi(T) = C / (T - \Theta_p) + \chi_d + \chi_p \qquad (2.2)$$

где С – постоянная Кюри,  $\Theta_p$  – парамагнитная температура Кюри,  $\chi_d$  и  $\chi_p$  – вклады, слабо зависящие от температуры и определяемые, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек и парамагнетизмом свободных носителей заряда (магнетизм Паули). Парамагнитная температура Кюри  $\Theta_p$  характеризует среднее от алгебраической суммы обменных взаимодействий в магнетике [89]

Паулиевский вклад в магнитную восприимчивость  $\chi_p$  выражается, в общем случае [90]:

$$\chi_p = \mu_F^2 g(E_F) \left[ 1 - \frac{\pi^2 k_B^2}{6} \left\{ \left( \frac{g}{g} \right)^2 - \left( \frac{g}{g} \right)^2 \right\}_{E=E_F} \times T^2 \right]$$
(2.3)

где *g*, *g*' и *g*'' – плотность состояний на уровне Ферми и её первая и вторая производные по энергии, соответственно, *k*<sub>B</sub> – постоянная Больцмана, а *µ*<sub>B</sub> – магнетон Бора.

Оценка диамагнитного вклада может быть выполнена с помощью стандартного выражения [90]:

$$\chi_{d} = -Z_{i} \left(\frac{e^{2}}{\hbar c}\right)^{2} \frac{N_{A} a_{0}^{3}}{6} \left\langle \left(\frac{r_{i}}{a_{0}}\right) \right\rangle^{2} = 0,79 \times 10^{-6} \sum_{i} Z_{i} \left(\frac{r_{i}}{a_{0}}\right)^{2}$$
(2.4)

где Z – порядковый номер элемента,  $a_0$  – Боровский радиус,  $r_i$  – радиус *i*-той электронной орбиты,  $N_A$  – число Авогадро, c – скорость света.

Эффективный магнитный момент  $\mu_{\to \phi \phi}$  рассчитывался по формуле:

$$\mu_{g\phi\phi} = \left(\frac{3kC}{N\mu_{E}^{2}}\right)^{1/2} \qquad (2.5)$$

где *N* - концентрация магнитных атомов, а *k* - постоянная Больцмана.

Погрешность рассчитанных значений с использованием данных, полученных на SQUIDмагнетометре составляла  $\pm 0.2 \ \mu_{B}$ , а с использованием данных с вибрационного магнитометра  $\pm 0.4 \ \mu_{B}$ , В случае наличия в составе соединения двух магнитных атомов *A* и *B* использовалось выражение:

$$\left(\mu_{eff}^{u_{3M}}\right)^2 = x \cdot \left(\mu_{eff}^A\right)^2 + y \cdot \left(\mu_{eff}^B\right)^2 \qquad (2.6)$$

где  $\mu_{eff}^{u_{3M}}$  – эффективный магнитный момент рассчитанный по формуле (2.5) из экспериментальной зависимости  $\chi(H)$  на формульную единицу соединения; *x* – концентрация атома A; *y* – концентрация атома B;  $\mu_{eff}^{A}$  - эффективный магнитный момент на атоме A;  $\mu_{eff}^{B}$  – эффективный магнитный момент на атоме B.

## 2.7 Методика измерения коэффициента линейного термического расширения

Температурная зависимость коэффициента термического линейного расширения измерялась Казанцевым В.А. в Институт физики металлов УрО РАН на кварцевом дилатометре типа DL-1500 RHP фирмы ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме нагрева/охлаждения с постоянной скоростью нагрева 2 К/мин в атмосфере чистого гелия (99.99) при давлении  $P \sim (55 - 70)$  кПа. Погрешность измерений среднего КТЛР во всем интервале температур (80 – 400) К составляла не более ±  $0.3*10^{-6}$  K<sup>-1</sup>.

Коэффициент линейного температурного расширения (2.7) характеризует относительное изменение линейных размеров тела, происходящее в результате изменения его температуры на 1 К при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \tag{2.7}$$

Принцип действия дилатометра основан на строго пропорциональном преобразовании изменения длины образца в электрический сигнал. В данном приборе это преобразование реализуется с помощью дифференциального трансформатора, который представляет собой устройство из двух аксиально расположенных катушек, включенных между собой последовательно-встречно.

В нейтральной точке между ними располагается ферритовый сердечник, который перемагничивается от встроенного генератора с частотой 300 Гц. Этот сердечник жестко связан с толкателем, воспринимающим удлинение. При нагревании образца происходит аксиальное перемещение этого сердечника относительно катушек дифференциального трансформатора, что и приводит к появлению ЭДС вследствие разбаланса дифференциального моста.

Температурная зависимость КТР в модели Грюнайзена-Дебая выражается как:

$$\alpha \sim \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$
(2.8)

Здесь *Θ*<sub>D</sub> – температура Дебая. Для соединений с металлическим типом проводимости, для описания коэффициента температурного расширения помимо фононного вклада (2.9) нужно учитывать и электронный вклад, который, как известно, пропорционален температуре. Таким образом, выражение (2.10) должно быть преобразовано следующим образом:

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{ph} = aT + b \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \times \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \qquad (2.9)$$

где *а* и *b* – константы.

#### 2.8 Измерение теплоемкости

Теплоемкость соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> измерялась релаксационным методом в Центре магнитометрии ИФМ УрО РАН на установке Quantum Design PPMS-6000 в интервале температур (2 – 300) К. Одной из стандартных опций данной установки является калориметрическая ячейка. Калориметрическая ячейка подключается к стандартному разъему в рабочей области прибора. Образец монтируется на платформе, имеющей контролируемое тепловое соединение («тепловой контакт») с криостатом. На этой же платформе устанавливается нагреватель и термометр. После выравнивания температуры образца и криостата подаётся импульс нагрева и записывается отклик термометра как функция времени. Наличие контролируемого теплового соединения позволяет избежать трудной задачи адиабатической изоляции образца и позволяет создать достаточно гибкую систему, работающую в широком диапазоне температур. Погрешность в измерении теплоемкости на данной установке составляла 3 % – 5 % в диапазоне температур (2 – 100) К и меньше 1% при температурах (100 – 300) К [91].

Полученная экспериментальная зависимость  $C_{\text{total}}(T)$  рассматривалась как сумма вкладов:

$$C_{total} = C_{el} + C_{lat} + C_{mag}$$
(2.11)

где *C*<sub>lat</sub> – решеточный вклад, *C*<sub>el</sub> – электронный вклад, *C*<sub>mag</sub> – магнитный вклад. Вклад решетки, используя приближение Дебая, можно представить в виде:

$$C_{lat} = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{0}^{\frac{T}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \qquad (2.12)$$

6

где  $x = \hbar v / kT$ .

При  $T/\Theta >> 1$  (высокие температуры)  $C_{\text{lat}} = 3Nk$ .

При 
$$T/\Theta \ll 1$$
 (низкие температуры)  $C_{lat} \sim \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = 234 Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \sim \beta T^3$ 

В переносе тепла участвуют не все электроны, а лишь те, энергия которых близка к энергии Ферми (в пределах kT от энергии Ферми). Таких электронов мало, примерно  $\frac{N_e kT}{E_F}$  и выражение для теплоемкости электронного газа можно записать в виде:

$$C_{\rm el} = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{kT}{E_F} \right) N_e k = \gamma T \quad (2.13)$$

При высоких температурах вклад электронной подсистемы в теплоёмкость металла малый по сравнению с вкладом атомов кристаллической решётки. При малых температурах ( $T < 0.1\Theta_{\rm D}$ ), когда теплоёмкость решётки пропорциональна  $T^3$ , а теплоёмкость электронной подсистемы пропорциональна T, вклад электронов в теплоёмкость доминирует. В силу вышеизложенных рассуждений полная теплоемкость ( $T < 0.1\Theta_{\rm D}$ ), без магнитного вклада, может быть записана в виде:

$$C_{p} = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + \beta T^{3} \rightarrow \frac{C_{p}}{T} = \gamma + \beta T^{2}$$
(2.14)

Построение экспериментально полученной зависимости  $C_p$  в координатах  $\frac{C_p}{T}(T^2)$  позволяет оценить значение коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$ , а зная значение  $\beta$ , оценить и значение температуры Дебая по формуле:

$$\Theta_D = \left(\frac{234R}{\beta}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{2.15}$$

Также, если предположить, что магнитный вклад является несущественным в парамагнитной области значительно выше температуры магнитного упорядочения (для  $Fe_{0.5}TiS_2$  это  $T_N > 170$  K), то можно вычислить немагнитный вклад, используя программный пакет MathCAD и приближение Дебая:

$$C_{nonmag} = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \int_{0}^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$
(2.16)

Описав экспериментальную зависимость, можно вычислить два переменных параметра  $\gamma$  и  $\theta_{\rm D}$ .

# 3 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Cr<sub>x</sub>TSe<sub>2</sub> (T = V, Nb)

Обзор литературы показывает, что к настоящему времени не выявлены основные закономерности влияния ни состава матрицы, ни сорта и концентрации внедренных атомов на магнитные, электрические и тепловые свойства дихалькогенидов переходных металлов, интеркалированных 3d-элементами  $M_xTX_2$  (M - 3d металл; T = Ti, V, Nb, Ta; X = Se, Te). Имеют место пробелы в экспериментальных данных, а в ряде случаев – противоречивость информации, как в количественном, так и в качественном отношении.

В настоящей главе представлены результаты исследований структуры, магнитных, тепловых и электрических свойств соединений Cr<sub>x</sub>TSe<sub>2</sub> (T = V, Nb).

Представленные в данной главе результаты опубликованы в работах [А2, А3 и А7].

3.1 Влияние интеркалации Cr на структуру, электрические и магнитные свойства диселенида ванадия.

## 3.1.1 Фазовые превращения в соединении-матрице VSe<sub>2</sub>

Резюмируя литературный обзор, можно сказать, что в настоящее время возникновение волны зарядовой плотности (ВЗП) в слоистых дихалькогенидах переходных элементов Vb группы таблицы Менделеева считается однозначно установленным [13, 26, 27, 37, 38, 92, 93]. Существует большое количество трудов, посвященных изучению ВЗП состояния в соединениях  $TX_2$  (T = Ti, V, Nb, Ta; X = S, Se). Однако, исследования фазовых переходов в соединении 1T–VSe<sub>2</sub> очень немногочисленны, более того, результаты, полученные в разных работах, зачастую противоречат друг другу, в частности, разногласия касаются измерений магнитной восприимчивости и величины вектора ВЗП [27, 92, 93]. Очевидно, причиной таких работы изначально не являлось изучение исходного соединения, а ставилась задача выяснить, как интеркалация хрома влияет на физические свойства и, в частности, на переходы образованием ВЗП. Но, принимая во внимание имеющиеся литературные разногласия, была подробно исследована исходная матрица, на базе которой в дальнейшем предполагалось получить интеркалатные соединения.

Синтез поликристаллического соединения VSe<sub>2</sub> проводился двумя различными способами при различных температурах. В первом случае использовалась стандартная для такого типа

соединений температура синтеза  $T = 800 \,^{\circ}\text{C}$  и пропорция элементов, соответствующая стехиометрическому составу (далее в тексте VSe<sub>2</sub> ( $T = 800 \,^{\circ}\text{C}$ )). Во втором случае температура синтеза составляла  $T = 580 \,^{\circ}\text{C}$  и также был добавлен избыточный селен в количестве 1 мг/см<sup>3</sup> объема ампулы (далее VSe<sub>2</sub> ( $T = 580 \,^{\circ}\text{C}$ )).

Как показала рентгенографическая аттестация, в обоих случаях получившиеся соединения являются однофазными. Полученные при комнатной температуре рентгенограммы (рисунок 3.1) индицируются в тригональной сингонии с пространственной группой *Р*  $\overline{3}m1$  и имеют следующие параметры кристаллической решетки:

VSe<sub>2</sub> (800°C): *a* = 3.3636 Å, *c* = 6.0895 Å, *c/a* = 1.8104

VSe<sub>2</sub> (580°C): 
$$a = 3.3528$$
 Å,  $c = 6.1063$  Å,  $c/a = 1.8213$ 



Рисунок 3.1 – Дифрактограммы соединений VSe<sub>2</sub> (800°C) и VSe<sub>2</sub> (580°C). Символы – экспериментальный спектр, сплошная линия – расчётный спектр. Вертикальные штрихи – позиции бреговских рефлексов.

Полученные различия в параметрах при использовании разных условий синтеза могут быть объяснены тем, что отжиг при повышенной температуре (в нашем случае при T = 800 °C) приводит к самоинтеркалации соединения атомами ванадия. Процесс самоинтеркалации схематически проиллюстрирован на рисунке 3.2.



**Рисунок 3.2** – Схематическая иллюстрация процееса самоинтеркалации на примере соединения VSe<sub>2</sub>.

Из литературы известно [16], что расположение некоторой части ванадия в Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) щели сопровождается увеличением параметра *a* и уменьшением параметра *c*, что и наблюдается на эксперименте.

Различие в свойствах образцов VSe<sub>2</sub>, полученных при разных условиях, ярко проявляется в поведении магнитной восприимчивости (рисунок 3.3).



**Рисунок 3.3** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединения VSe<sub>2</sub>, синтезированного при *a*) T = 580 °C (на вставке увеличенный фрагмент зависимости) и *b*) T = 800 °C.

При низких температурах восприимчивость обоих соединений имеет так называемый Кюри-Вейссовский вклад от локализованных моментов самоинтеркалированных атомов ванадия. Очевидно, в образце VSe<sub>2</sub> (800°C) этот вклад является преобладающим и, следовательно, степень самоинтеркалации в соединении VSe<sub>2</sub> (800°C) гораздо выше.

Предполагая, что в Ван-дер-Ваальсовой щели действительно имеются атомы ванадия, каждый из которых обладает величиной магнитного момента 2.5 µв [16], нами была оценена их низкотемпературной части температурной зависимости магнитной концентрация ИЗ восприимчивости. Ниже 25 К зависимости  $\chi(T)$  для обоих образцов могут быть хорошо описаны стандартным выражением Кюри-Вейсса (2.2).В результате обработки экспериментальных данных получены следующие результаты:

 $VSe_2 (800^{\circ}C) \rightarrow V_{0.02}V_{1-\delta}Se_2$ 

 $VSe_2 (580^{\circ}C) \rightarrow V_{0.001}V_{1-\delta}Se_2$ 

При этом, учитывая значения полученных параметров кристаллической решетки, определяющих соотношение метал/халькоген [12], можно сделать вывод, что полученные нами соединения имеют состав:

 $VSe_2 (800^{\circ}C) \rightarrow V_{0.02}V_{1.06}Se_2$  $VSe_2 (580^{\circ}C) \rightarrow V_{0.001}V_{1.02}Se_2$  Очевидно, что условия синтеза значительно влияют на состав получаемых материалов и, как следствие, на их физические свойства.

Возвращаясь к анализу температурных зависимостей магнитной восприимчивости (рисунок 3.3), следует обратить внимание, что температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения VSe<sub>2</sub> (T = 800 °C) (рисунок 3.3b) удовлетворительно описывается законом Кюри-Вейсса с учетом температурно-независимого параметра  $\chi_0$  (выражение 2.2) во всем исследованном интервале температур (2 – 300) К. Рассчитанное значение среднего эффективного магнитной для образца VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C) (рисунок 3.3*a*) наблюдаются две аномалии. Первая, в виде ступени, при  $T \sim 110$  K, известна в литературе, и связывается с образованием состояния с волной зарядовой плотности [27, 16]. Для визуализации этой особенности на рисунке 3.4 представлены различные вклады в магнитную восприимчивость для соединения VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C) в интервале температур (2 – 250) К. Значение среднего эффективного магнитного момента, приходящегося на атом ванадия составило 0.1 µ<sub>B</sub>.



**Рисунок 3.4** – Экспериментально полученная температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C) и составляющие ее вклады, полученные после математической обработки.

При повышении температуры до  $T \sim 320$  К наблюдается вторая аномалия (рисунок 3.3*a*, вставка), упоминаний о которой в литературе до настоящего времени не было. В совсем новой публикации (июль, 2018) [94] авторы, сообщают о результатах исследований VSe<sub>2</sub> с помощью ARPES и сканирующей туннельной микроскопии, подтверждающей формирование состояния с ВЗП при  $T \sim 350$  К. Далее втексте будут представлены наши результаты исследований

кинетических и тепловых свойств соединения VSe<sub>2</sub>, в том числе проведенные и на монокристаллическом образце.

Температурные зависимости электрического сопротивления VSe<sub>2</sub> (T = 800 °C) и VSe<sub>2</sub> (T =580 °C) (рисунок 3.5) в целом демонстрируют металлическое поведение с изменением температуры. Наблюдаемые в области Т ~ 110 К особенности связаны с образованием состояния с волной зарядовой плотности. Небольшая разница в величине сопротивления и наклоне зависимости для соединений, приготовленных при разных температурах, связана, вопервых, с увеличением степени дефектности, а во-вторых, с изменением электронной плотности (структуры) вследствие самоинтеркалации атомов ванадия. Стоит отметить, что 2 % V в ВдВ щели в соединении VSe<sub>2</sub> (T = 800 °C) не достаточно для подавления состояния с ВЗП. Полученные нами результаты в целом хорошо согласуются с литературными данными [27, 92]. Различие в поведении восприимчивости и электрического сопротивления образцов VSe<sub>2</sub>, полученных при разных условиях, свидетельствует о сильном влиянии структурных особенностей на образование волны зарядовой плотности, несмотря на то, что они обладают практически одинаковым составом. Причиной такого различия, по-видимому, является более дефектная структура образцов полученных при повышенной температуре, в частности, присутствие атомов ванадия в Ван-дер-Ваальсовой щели между Se-V-Se трехслойными блоками и соответственно вакансий в слое ванадия. Следует отметить, что сильное влияние условий синтеза образцов на переход в ВЗП состояние наблюдалось и в других соединениях типа TX<sub>2</sub>, например, в TiSe<sub>2</sub> [95].



**Рисунок 3.5** – Температурные зависимости электросопротивления для поликристаллического соединения VSe<sub>2</sub>, синтезированного при различных температурах и монокристалла. Сплошная линия - аппроксимация формулой Блоха-Грюнайзена-Мотта.

Для менее дефектного образца VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C) была произведена оценка температуры Дебая  $\Theta_D$  путем аппроксимации формулой Блоха-Грюнайзена-Мотта (2.1)  $\Theta_D = (200 \pm 20)$  К. Такое значение хорошо согласуется с приведенным в работе [46].

Для образца VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C) нами были проведены также низкотемпературные и высокотемпературные структурные исследования: получено 38 рентгенограмм в интервале температур 93 К – 653 К с шагом  $\Delta T = 10$  К. Дифрактограммы, полученные при минимальной и максимальной температурах представлены на рисунке 3.6, для сравнения там же приведена дифрактограмма, полученная при комнатной температуре.

Наблюдаемое появление сверхструктурных рефлексов (отмечены стрелками) можно связать со структурными фазовыми переходами, происходящими как при низких, так и при высоких температурах. По угловому положению пиков (004), (112) и (200) (рисунок 3.7) были рассчитаны межплоскостные расстояния (по формуле Вульфа-Брэггов) и параметры кристаллической решетки (по квадратичной форме).



**Рисунок 3.6** – Дифрактограммы образца VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C), полученные при температурах T = 93 K, 298 К и 600 К.

По полученным данным построены температурные зависимости кристаллографических параметров элементарной ячейки *a* и *c*, и её объема *V* (рисунок 3.8). На графиках видны существенные отклонения от обычного (линейного) хода параметров решетки и объема в области 400 К.



**Рисунок 3.7** – Положение пиков (004), (112) и (200) при *T* = 93 К.

Для более детального изучения поведения решетки VSe<sub>2</sub> нами были дополнительно проведены исследования теплового расширения при непосредственном измерении относительного изменения линейных размеров.



**Рисунок 3.8** – Температурные зависимости кристаллографических параметров *a* и *c* (*a*) и объема элементарной ячейки (*b*) для соединения VSe<sub>2</sub> (T = 580 °C).

На рисунке 3.9 представлена температурная зависимость коэффициента термического линейного расширения. Можно отметить наличие двух аномалий в области низких температур (ниже  $T \sim 110$  K), а также при высоких температурах ( $T \sim 360$  K). Резкое падение  $\alpha$  ниже  $T \sim 110$  K не соответствует обычному дебаевскому изменению с температурой, и, по всей видимости, обусловлено переходом в состояние с ВЗП. Аппроксимации экспериментальной кривой  $\alpha(T)$  с помощью выражения (2.11) позволила визуализировать отклонения от классической кривой, а также оценить температуру Дебая для монокристалла VSe<sub>2</sub> (580°C), значение которой составило  $\Theta_D \sim 200$  K.



**Рисунок 3.9** – Температурная зависимость коэффициента линейного температурного расширения для соединения 1*T*-VSe<sub>2</sub> (*T* = 580 °C). Сплошная линия – результат апроксимации формулой Дебая-Грюнайзена.

Поскольку полученные на поликристаллическом образце новые оригинальные результаты свидетельствуют о существовании в соединении VSe<sub>2</sub> высокотемпературного перехода в состояние с ВЗП, нами был синтезирован монокристаллический образец для получения более достоверных данных. Выращенные монокристаллы представляли собой пластинки площадью 2 – 9 мм<sup>2</sup> и толщиной около 30 мкм (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Изображение поверхности монокристалла VSe<sub>2</sub> и его спектра.

На данном этапе нам не удалось померить электросопротивление полученного монокристалла в высокотемпературной области, однако зависимость  $\rho(T)$ , полученная в интервале температур 10 К – 30 К, свидетельствует о высоком качестве образца (рисунок 3.11). Как и следовало ожидать, при температуре  $T \sim 110$  К имеется изменение хода зависимости. Значение температуры Дебая  $\Theta_D$ , полученное из аппроксимации формулой Блоха-Грюнайзена-Мотта (2.1) составило  $\Theta_D = (210 \pm 20)$  К.



**Рисунок 3.11** – Температурная зависимость электросопротивления для монокристаллического соединения VSe<sub>2</sub>. Сплошная линия - аппроксимация формулой Блоха-Грюнайзена-Мотта.

Измерение магнитной восприимчивости выше 200 К на монокристалле при приложении магнитного поля вдоль плоскости кристалла и перпендикулярно ей выявило при  $T \sim 320$  К резкое падение восприимчивости при понижении температуры. Такое поведение может быть обусловлено снижением паулевского парамагнитного вклада в полную восприимчивость, связанного с образованием щели в электронном спектре при переходе в состояние с ВЗП. Подобная зависимость намагниченности от температуры вдоль разных кристаллографических направлений наблюдалось и для TiSe<sub>2</sub>, обладающего переходом в состояние с ВЗП: размытый переход вдоль оси *с* и более резкий перпендикулярно *c* [13].



**Рисунок 3.12** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для монокристаллического соединения VSe<sub>2</sub>, измеренной при приложении магнитного поля вдоль оси с и перпендикулярно ей. Красная пунктирная линия – аппроксимация с помощью закона Кюри-Вейсса.

# 3.1.2 Кристаллическая структура и электросопротивление интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>

В ряду интеркалированных соединений  $Cr_xVSe_2$  по описанной в параграфе 2.1. методике нам удалось получить однофазное соединение с максимальной концентрацией x = 0.5. Для каждого соединения  $Cr_xVSe_2$  ( $x \le 0.5$ ) была получена рентгенограмма (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 – 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 в структуре.

При малых концентрациях хрома  $(0.03 \leq x \leq 0.2)$  соединения  $Cr_xVSe_2$ изоструктурны матрице интеркалирования VSe<sub>2</sub>, рентгенограммы индицируются в тригональной сингонии с пространственной  $P \overline{3}m1.$ группой При дальнейшем увеличении x В подсистеме интеркалированных атомов хрома формируется упорядочение  $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ , где *a*<sub>0</sub> и *c*<sub>0</sub> – параметры исходного соединения VSe<sub>2</sub>. На рисунке 3.14 представлена концентрационная зависимость кристаллографических параметров ЛЛЯ системы соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>; параметры для составов  $x \ge 0.25$ , для удобства сравнения, приведены к гексагональной ячейке. Как видно ИЗ рисунка 3.14, интеркалация хрома и увеличение его концентрации приводит к росту параметра а во всем концентрационном интервале. В направлении с при этом происходит сначала

сжатие до  $x \ge 0.25$ , затем небольшой рост. Ранее подобное поведение параметров наблюдали для систем M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Co) и связывали с гибридизацией 3*d*-состояний атомов интеркаланта с *p-d* состояниями атомов в слое TiSe<sub>2</sub>. Более слабое уменьшение зависимости c(x) либо рост выше некоторого x ( $x \sim 0.2 - 0.25$ ) связывали с переходом от разбавленного твердого раствора к концентрированному [10, 54].



Рисунок 3.14 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки *a* (квадратики) и *c* (кружочки) для системы Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

Для соединений  $Cr_xVSe_2$  с наименьшей (x = 0.03) концентрацией хрома и наибольшей (x = 0.5) дополнительно была проведена аттестация с помощью электронно-зондового микроанализа. Изображение с поверхностей и полученные спектры, из которых был рассчитан состав, представлены на рисунке 3.15.



Рисунок 3.15 – Электронные изображения поверхности образцов Cr<sub>0.03</sub>VSe<sub>2</sub> и Cr<sub>0.5</sub>VSe<sub>2</sub> и их спектры.

Анализ спектра соединения  $Cr_{0.03}VSe_2$  подтвердил наличие хрома в количестве ~ 2% (полученный состав из расчетов  $Cr_{0.02}VSe_2$ ), хотя при наборе спектра пик Cr определился на уровне погрешности (показан красными линиями на рисунке 3.15). Рассчитанный состав второго образца с x = 0.5 оказался  $Cr_{0.48}V_{1.05}Se_2$ , что достаточно близко к предполагаемому по навеске. Не менее важно, что в исследуемых соединениях не было обнаружено никаких посторонних фаз.

Далее для аттестованных соединений  $Cr_xVSe_2$  ( $0.03 \le x \le 0.5$ ) были проведены измерения электросопротивления. Результаты, полученные для некоторых составов, представлены на рисунке 3.16.



Рисунок 3.16 – Температурные зависимости электросопротивления для соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

Как видно, при внедрении небольшого количества атомов хрома ( $x \le 0.03$ ) сохраняется металлический тип проводимости и аномалия при  $T \sim 110$  K, связанная с формированием состояния с волной зарядовой плотности, как и у исходного соедиения (рисунок 3.17). Положение максиммума аномалии при этом с увеличением концентрации хрома сдвигается в сторону низких температур, а дальнейший рост x (до x = 0.05) полностью подавляет состояние с ВЗП. Такая же критическая концентрация Cr  $0.03 \le x_{crit} < 0.05$  была определена нами и для системы Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> [96] и является наименьшей в сравнениии с  $x_{crit}$  для систем M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Fe, Co Ni), где  $x_{crit}$  для исчезновения ВЗП оценена как 0.07 [97].

В системе  $Cr_xVSe_2$  при x > 0.2 происходит смена знака температурного коэффициента сопротивления с положительного, что свойственно соединениям с металлическим типом проводимости, на отрицательный, что, возможно, связано с уменьшением длины свободного пробега. В качестве центров рассеяния выступают ионы хрома, статистически распределенные в ван-дер-Ваальсовой щели, а также ионы хрома, занимающие позиции ванадия. В пользу предположения о возрастании влияния рассеяния на какого-либо рода дефектах свидетельствует монотонный рост электросопротивления с увеличением концентрации хрома.



Рисунок 3.17 – Температурные зависимости электросопротивления для соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

# 3.1.3 Магнитные свойства соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>

Поскольку одним из механизмов, ответственных за упорядочение магнитных моментов в интеркалированных соединениях типа  $M_xTX_2$  является косвенный обмен через электроны проводимости, то естественно предположить, что изменения в электронной подсистеме, в частности, концентрации электронов, вносимых при интеркалации, и типа проводимости могут оказывать влияние на магнитное состояние соединений. Нами исследовано поведение магнитной восприимчивости при изменении температуры соединений  $Cr_xVSe_2$  ( $0.1 \le x \le 0.5$ ) с различной концентрацией хрома (рисунок 3.18). Анализируя полученные зависимсоти  $\chi(T)$ , можно отметить, что во всем концентрационном интервале хрома отсутствует дальний магнитный порядок, а ниже критической температуры формируется состояние типа спинового или кластерного стекла. Отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях  $Cr_xVSe_2$  отличается от поведения ряда других  $M_xTX_2$  систем, интеркалированных хромом, в частности, таких как  $Cr_xTiSe_2$ , в которой, как установлено нами при x > 0.33 реализуется антиферромагнитный порядок [98], а также соединений  $Cr_{0.33}NbSe_2$  [24] и  $Cr_{0.65}TiTe_2$  [48] с ферромагнитным упорядочением магнитных моментов хрома.



Рисунок 3.18 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

Вид полевых зависимостей намагниченности, полученных при T = 2 К для соединений  $Cr_xVSe_2$  и представлених на рисунке 3.19 подтверждает сделанные выводы о магнитном состоянии соединений  $Cr_xVSe_2$ .



Рисунок 3.19 – Полевые зависимости намагниченности для соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

Концентрационная зависимость температуры магнитного превращения (температуры замерзания  $T_{\rm f}$ ) (рисунок 3.20) имеет немонотонный характер: сначала возрастает с ростом концентрации хрома, достигая максимума  $T_f \sim 30$  K при x = 0.33, а затем снижается при дальнейшем увеличении содержания Cr. Следует отметить, что аналогичная немонотонная зависимость  $T_{\rm f}(x)$  была обнаружена ранее при исследовании магнитных свойств системы Mn<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> [87]. Как уже отмечалось в обзоре (параграф 1.2.3), в качестве основных механизмов обменных взаимодействий, которые могут приводить к магнитному упорядочению в подсистеме магнитных моментов интеркалированных атомов, в литературе обсуждаются косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости внутри слоя и сверхобменное взаимодействие между слоями М атомов с участием ионов халькогена. Причины отсутствия дальнего магнитного порядка в системе Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> требуют дальнейшего исследования. Однако, можно предположить, что дальний магнитный порядок в этой системе не возникает вследствие того, что наряду с конкуренцией различных по природе обменных взаимодействиями, в них возможна ситуация, когда часть ионов хрома размещается на позициях ванадия, а ионы ванадия в ВдВ щели, то есть имеет место перемешивание существование интеркалированных ионов 3d-металлов. Последнее создает дополнительные фрустрации в магнитной подсистеме и препятствует установлению дальнего порядка.



**Рисунок 3.20** – Концентрационная зависимость температуры магнитного упорядочения для соедиений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.

Все полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов системы  $Cr_xVSe_2$  (0.05  $\leq x \leq$  0.5) в высокотемпературной области 100 К – 300 К удовлетворительно описываются обобщенным законом Кюри-Вейсса. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  с помощью этого закона были определены величины  $\chi_0$ , *C* и  $\Theta$ р и далее значения эффективного магнитного момента в расчете на ион хрома ( $\mu_{eff}$  / Cr) (таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Магнитные характеристики для соединений  $Cr_xVSe_2$ , полученные в результате аппроксимации зависимостей  $\chi(T)$  в соответствие с обобщенным законом Кюри-Вейсса.

x	χ <sub>0</sub> , 10 <sup>-6</sup> emu/gOe	<i>Ө</i> р, К	$\mu_{eff}/Cr, \mu_B$	$T_{f,} \mathbf{K}$
0	0.8	0±5		
mono	0.8	0±5	_	_
0.1	0.6	-5±5	3.7±0.2	4
0.2	0.4	-20±5	3.3±0.2	8
0.25	3	-50±5	3.0±0.2	13
0.33	2	-60±5	2.6±0.2	30
0.5	6	-21±5	2.3±0.2	22

Пример аппроксимации для соединения Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub>, использованной для расчета параметров, приведенных в таблице 3.1, представлен на рисунке 3.21, где экспериментальная зависимость  $\chi(T)$  описана функцией  $\chi(T) = \chi_0 + C / (T + \Theta_p)$ .

Как видно из таблицы 3.1, величина температурно-независимого вклада  $\chi_0$  увеличивается с увеличением содержания хрома. Визуально увеличение влияния этого вклада можно заметить на вставках к рисунку 3.21 и поскольку диамагнитная составляющая определяется главным образом электронными оболочками матрицы, она должна очень слабо зависеть от концентрации хрома. В этом случае можно считать, что концентрационная зависимость этого вклада  $\chi_0$  качественно отражает изменение паулиевской восприимчивости, а значит концентрацию свободных носителей заряда. Полученные значения эффективного магнитного момента Cr монотонно уменьшаются от близкого к ожидаемому значению для свободного иона Cr<sup>+3</sup> (3.87 µ<sub>B</sub>) при x = 0.1 до 2.3 µ<sub>B</sub> при x = 0.5. Такое поведение может указывать на наличие гибридизации 3*d*-электронов хрома с электронными состояниями исходной матрицы.



**Рисунок 3.21** – Экспериментально полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости и их аппроксимация с помощью обобщенного закона Кюри-Вейсса (сплошная красная линия) для соединений Cr<sub>0.1</sub>VSe<sub>2</sub> и Cr<sub>0.33</sub>VSe<sub>2</sub>. На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости с учетом и без учета температурно-независимого вклада  $\chi_0$ .

3.2 Эволюция кристаллической структуры, электросопротивления и магнитных свойств диселенида ниобия при интеркалации хромом

#### 3.2.1 Аттестация и кристаллическая структура интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>

Исследование системы  $Cr_xNbSe_2$  ( $0 \le x \le 0.5$ ) было начато нами с подробной аттестации исходного соединения 2*H*-NbSe<sub>2</sub>, в которое в дальнейшем осуществлялась интеркалация хрома.

Исследование кристаллической структуры (рисунок 3.22) показало, что синтезированное нами соединение NbSe<sub>2</sub> имеет структурную модификацию 2*H*, гексагональную структуру (пространственная группа *P6<sub>3</sub>/mmc*) и параметры элементарной ячейки a = 3.441(6) Å, c = 12.534(1) Å, что хорошо согласуется с литературными данными [36].



**Рисунок 3.22** – Дифрактограмма образца 2*H*-NbSe<sub>2</sub>. Символы – экспериментальные значения интенсивностей, сплошная линия – расчетный профиль. Штрихами показано положение брэговских рефлексов в структуре.

На рисунке 3.23 приведены графики зависимости  $\rho(T)$  и  $\chi(T)$  для соединения 2*H*-NbSe<sub>2</sub>. При температуре T = 6.5 К наблюдается резкое падение как сопротивления, так и величины магнитной восприимчивости в отрицательную область, что свидетельствует о переходе в сверхпроводящее состояние. Наш результат хорошо согласуется с литературными данными. Полученная зависимость  $\chi(T)$  была удовлетворительно описана обобщенным законом Кюри-Вейсса со значением парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p \sim 0$  К, в результате чего было получено численное значение эффективного магнитного момента на ионе ниобия  $\mu_{eff} = 0.29 \mu_B$ . Такой результат близок к опубликованному в работе [42] и равному  $\mu_{eff} = 0.2 \mu_B$ .



**Рисунок 3.23** – Температурные зависимости удельного электросопротивления (*a*) и магнитной восприимчивости (*b*) для соединения 2*H*-NbSe<sub>2</sub>.

В ряду интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>, по описанной в параграфе 2.1 методике синтеза, нам удалось получить однофазные соединения с максимальной концентрацией x = 0.5. Образцы Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>, также как исходное соединение, прошли аттестацию – для каждого соединения была получена рентгенограмма; некоторые из них представлены на рисунке 3.24. До концентрации x < 0.25 соединения  $Cr_xNbSe_2$  изоструктурны матрице 2*H*-NbSe<sub>2</sub>, пространственная группа Р63/ттс. Анализ дифракционных данных полученных нами для состава Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> с большей концентрацией хрома показал, атомы хрома в этом соединении упорядочиваются в плоскости *ab* с образованием сверхструктуры  $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times c$  по отношению к структуре исходного соединения NbSe<sub>2</sub>. Соединение Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа P6322 И имеет следующие кристаллографические параметры: a = 5.9797 Å и с = 12.6868 Å. Аналогичная ситуация наблюдается и для состава x = 0.5. Зависимости параметров кристаллической ячейки a и c (приведенные к параметрам матрицы NbSe<sub>2</sub>) представлены на рисунке 3.25. Параметр *а* монотонно увеличивается с ростом концентрации хрома. На параметре с наблюдается заметный рост при x = 0.25, т.е. в точке концентрационного структурного перехода.



**Рисунок 3.24** – Дифрактограммы для соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>. Символы – экспериментальные значения интенсивностей, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение брэговских рефлексов в структуре.



**Рисунок 3.25** – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки *а* и *с* для системы Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>.

#### 3.2.2 Электросопротивление и магнитные свойства соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>

Согласно проведенным исследованиям поведения электросопротивления при изменении температуры, все составы системы  $Cr_xNbSe_2$  имеют металлический тип проводимости. На рисунке 3.26*a* приведены зависимости  $\rho(T)$ . Наблюдаемый в соединении 2*H*-NbSe<sub>2</sub> сверхпроводящий переход в интеркалированных хромом соединениях  $Cr_xNbSe_2$  отсутствует по крайней мере при  $x \ge 0.05$  (минимальная концентрация, изученная нами в работе) и при температурах  $T \ge 5$  К. На зависимостях  $\rho(T)$  при  $x \ge 0.25$  имеются аномалии, вероятно связанные с формированием магнитного упорядочения ниже  $T_{crit}$ . Для более точного определения значений критических температур была построена температурная зависимость производной электросопротивления  $d\rho/dT$ , представленная на рисунке 3.26*b*.

Из рисунка 3.26*а* видно, что для соединения  $Cr_{0.33}NbSe_2$  аномалия наблюдается при *T* ~ 100 К, ниже которой в этом соединении формируется дальний ферромагнитный порядок [24]. Следует ожидать, что и в соединении  $Cr_{0.5}NbSe_2$  при более низкой температуре формируется подобный порядок.


Рисунок 3.26 – Температурные зависимости электросопротивления (*a*) и производной  $d\rho/dT$  (*b*) для системы Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>.

Для всех полученных составов системы  $Cr_xNbSe_2$  были изучены магнитные свойства. Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные для образцов с небольшим содержанием хрома ( $x \le 0.25$ ) в магнитных полях H = 100 Э и H = 10 кЭ, представлены на рисунке 3.27. Если зависимость  $\chi(T)$  для x = 0.05 имеет вид, типичный для парамагнитного состояния, то при увеличении концентрации хрома наблюдаются различной формы особенности, связанные с формированием областей ближнего порядка. Как и в большинстве других интеркалированных хромом систем, при малых концентрациях Cr в соединениях  $Cr_xNbSe_2$  в области низких температур наблюдаются состояния типа спинового или кластерного стекла. Стоит отметить, что полученная нами зависимость  $\chi(T)$  в поле H = 10кЭ для  $Cr_{0.25}NbSe_2$  качественно похожа на представленную в работе [72], в которой магнитное состояние этого соединения ниже  $T_c = 79$  К определено как слабое ферромагнитное. Наши измерения в малом поле H = 100 Э свидетельствуют в пользу наличия в этом соединении скорее ферромагнитно упорядоченных кластеров.



**Рисунок 3.27** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $Cr_xNbSe_2$  ( $x \le 0.25$ ), полученные в магнитных полях H = 100 Э и H = 10 кЭ.

В пользу правильности сделанного нами предположения о магнитном состоянии  $Cr_xNbSe_2$ ( $x \le 0.25$ ) свидетельствует и вид полевых зависимостей намагниченности, представленных на рисунке 3.28.



**Рисунок 3.28** – Полевые зависимости намагниченности для соединений  $Cr_xNbSe_2$  ( $x \le 0.25$ ), полученные в магнитных полях H = 100 Э и H = 10 кЭ.

Дальний ферромагнитный порядок формируется в соединениях  $Cr_xNbSe_2$  с более высоким содержание хрома: в  $Cr_{0.33}NbSe_2$  при  $T_c \sim 100$  K и в  $Cr_{0.5}NbSe_2$  при  $T_c \sim 85$  K. Это подтверждает вид температурных и полевых зависимостей намагниченности, представлены на рисунке 3.29. Ниже критических температур  $T_c \sim 100$  K и  $Tc \sim 85$  K наблюдается резкий рост намагниченности для обоих соединений. Также на вставке рисунка 3.29*b* представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренной в переменном магнитном поле, а точнее её реальная часть. При температуре  $T \sim 97$  K происходит резкое ступенчатообразное изменение величины  $\chi'$ .



**Рисунок 3.29** – Температурные (*a*) и полевые (*b*) зависимости намагниченности для соединений  $Cr_xNbSe_2 (x \le 0.25)$ , полученные в магнитных полях  $H = 100 \ \exists u H = 10 \ \kappa \exists$ . На вставках: температурные зависимости производной  $d\rho/dT (a)$  и *ac*-восприимчивости (*b*).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости в парамагнитной области для всех составов  $Cr_xNbSe_2$  (0.05  $\leq x \leq 0.5$ ) были обработаны с помощью обобщенного закона Кюри-Вейсса, в результате чего был получен ряд магнитных характеристик, таких как парамагнитная температура Кюри ( $\Theta_p$ ), и эффективный магнитный момент, рассчитанный на формульную единицу ( $\mu_{eff}$ /f.u.) и на ион хрома без учета, и с учетом вклада эффективного магнитного момента на ионе ниобия ( $\mu_{eff}$ /Cr) (таблица 3.2). Парамагнитная температура Кюри положительна для большинства соединений и увеличивается по мере приближения к составу x = 0.33 до значения  $\Theta_p = +97$  K, что указывает на доминирование ферромагнитных обменных взаимодействий, усиливающихся с увеличение концентрации хрома. Полученное нами значение  $\Theta_p$  для Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> практически совпадает с приведенным в работе [99] и равным  $\Theta_p =$ 98 K. Величина эффективного магнитного момента в расчете на ион хрома с учётом погрешности (± 0.2 µ<sub>B</sub>) оказалась близка к расчетному значению  $\mu_{eff} = 3.87$  µ<sub>B</sub> для свободного иона Cr<sup>3+</sup> со спином S = 3/2 и g = 2, как с учетом магнитного момента на атоме Nb, так и без учета.

**Таблица 3.2** – Магнитные характеристики для соединений  $Cr_xNbSe_2$ , полученные в результате аппроксимации зависимостей  $\chi(T)$  в соответствие с обобщенным законом Кюри-Вейсса. Значения эффективного магнитного момента приведены в расчете на формульную единицу ( $\mu_{eff}$ /f.u.) и на ион хрома без учета и с учетом вклада эффективного магнитного момента на ионе ниобия ( $\mu_{eff}$ /Cr).

Концентрация хрома <i>х</i>	<i>Ө</i> р, К	μ <sub>eff</sub> /f.u., μв	µ <sub>eff</sub> /Cr, µв без учёта µ <sub>eff</sub> /Nb	$\mu_{\phi\phi\phi}^{Cr} = \sqrt{\frac{\mu_{f.u.}^2 - \mu_{Nb}^2}{x}} \ \mu_B$ c yuetom $\mu_{eff}/Nb$
0	0	0.29	0	0
0.1	-20±5	1.22	3.85±0.2	3.74±0.2
0.2	+27±5	1.65	3.69±0.2	3.64±0.2
0.25	+31±5	1.94	3.88±0.2	3.84±0.2
0.33	+97±5	2.13	3.71±0.2	3.68±0.2
0.5	+42±5	2.93	4.15±0.2	4.13±0.2

Пример аппроксимации для соединения Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub>, использованной для расчета параметров, приведенных в таблице 3.2, представлен на рисунке 3.30, где экспериментальная зависимость  $\chi(T)$  описана функцией  $\chi(T) = \chi_0 + C / (T + \Theta_p)$ .



Рисунок 3.30 – Экспериментально полученная температурная зависимость магнитной восприимчивости (символы) и ее аппроксимация с помощью обобщенного закона Кюри-Вейсса (сплошная линия) для соединения Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub>. На вставке: температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости с учетом температурно-независимого вклада  $\chi_0$ .

Анализируя полевые зависимости намагниченности, полученные при T = 2 K для  $Cr_{0.5}NbSe_2$  (рисунок 3.29*b*), можно отметить, что намагниченность резко возрастает в полевом диапазоне 0 < H < 500 Э, за которым следует плавное увеличение в диапазоне 500 Э < H < 40 кЭ и в магнитном поле при H > 40 кЭ почти достигается намагниченность насыщения. Такое поведение M(T) типично для ферромагнитных систем с сильной анизотропией типа «легкая плоскость». Величины магнитного момента насыщения  $\mu_S \sim 2.2$  µв для  $Cr_{0.33}NbSe_2$  и  $\mu_S \sim 1.9$  µв  $Cr_{0.5}NbSe_2$ , полученные из экстраполяции кривой M(T) на ось M, оказался существенно ниже теоретического значения  $\mu_S = gS = 3$  µв для иона  $Cr^{3+}$ .

В результате комплексного анализа электрических и магнитных свойств системы соединений  $Cr_xNbSe_2$  ( $x \ge 0.5$ ) нами построена зависимость температуры магнитного упорядочения от концентрации хрома, которая продемонстрирована на рисунке 3.31.



**Рисунок 3.31** – Концентрационная зависимость температуры магнитного упорядочения в системе Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> по данным измерений магнитной восприимчивости (квадратики) и электросопротивления (кружки).

Из рисунка видно, что T<sub>crit</sub> ведет себя немонотонно при изменении состава и имеет максимальное значение при x = 0.33. Далее, несмотря на увеличение концентрации хрома, обладающего магнитным моментом, T<sub>crit</sub> начинает снижаться. Такое поведение может быть обусловлено конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости внутри слоя интеркалированных атомов и сверхобменного взаимодействия между слоями хрома с участием ионов селена, которые, как известно, ответственны за формирование магнитного порядка в соединениях M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> [60]. В подтверждение такого предположения свидетельствуют существенные изменения кристаллографических параметров и величины электросопротивления, поскольку в случае РККИ обмена определяющую роль играет концентрация электронов проводимости, а в случае сверхобмена важным фактором является изменение угла, под которым видна пара магнитных ионов Cr из узла, где находится немагнитный ион Se. Для выяснения основной причины немонотонного изменения температуры магнитного упорядочения при увеличении концентрации хрома в соединениях Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> исследования, необходимы дополнительные В частности, определение концентрационной зависимости угла Cr-Se-Cr.

Для проверки предположения о существовании ферромагнитного упорядочения в соединении  $Cr_{0.33}NbSe_2$  были проведены нейтронографические измерения на порошковом образце при температурах T = 300 K, 135 K и 10 K. На рисунке 3.32 представлена

нейтронограмма порошкового образца Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub>, полученная при T = 300 К. Анализ нейтронограммы, измеренной при комнатной температуре, показал, что образец обладает кристаллической структурой, описываемой в рамках пространственной группы *P6<sub>3</sub>/mcm* с параметрами элементарной ячейки a = b = 5.983(7) Å, c = 12.686(1) Å. Как видно из рисунка 3.33, при температуре 2 К, которая существенно ниже критической температуры  $T_N \sim 100$  К, не появляются дополнительные рефлексы; при низких температурах наблюдается увеличение интенсивности ядерных структурных рефлексов (100) и (102) (рисунок 3.34). Это явно указывает на возникновение ферромагнитного упорядочения в подсистеме интеркалированных атомов хрома. Оценки величины среднего магнитного момента на атоме Cr дают значение около 2.8 µ<sub>B</sub>, которое несколько выше значения, полученного из измерений намагниченности (2.2 µ<sub>B</sub>). Магнитные моменты лежат в плоскости *ab*.



**Рисунок 3.32** — Нейтронограмма порошкового образца  $Cr_{0.33}NbSe_{2}$ , полученная при T = 300 К. Красные точки — экспериментальные значения интенсивности, линия — расчетный спектр, внизу — разностная кривая между ними. Ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов.



**Рисунок 3.33** – Нейтронограммы порошкового образца  $Cr_{0.33}NbSe_{2}$ , полученные при T = 2 К и 300 К. На вставке: схема магнитной структуры.



**Рисунок 3.34** – Изменение интенсивности рефлекса (102) при увеличении температуры от T = 10 К до T = 132 К.

3.3 Влияние состава соединения-матрицы на формирование магнитного момента атомов хрома и магнитное упорядочение в соединениях Cr<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>

Таким образом, в рамках данной работы получены новые данные о характере магнитного упорядочения и основных магнитных характеристиках слоистых соединений  $Cr_xNbSe_2$  и  $Cr_xVSe_2$  в широком дапазоне концентраций хрома. Основные магнитные характеристики, полученные из анализа магнитной восприимчивости в парамагнитной области для соединений  $Cr_xTX_2$  (T = V, Ti, Nb; X = Se, Te) интеркалированных хромом представлены в таблице 3.3.

Соединение	x	0.1	0.25	0.33	0.5	0.65
	•	•	•			
Cr <sub>x</sub> VSe <sub>2</sub>	$\mu_{eff}$ ( $\mu_{B}$ )	3.7	3	2.6	2.3	
	<i>Т</i> <sub>крит</sub> (К)	4	13	30	22	
	Магн. сост.	CC	КС	КС+АФ	KC	
Cr <sub>x</sub> NbSe <sub>2</sub>	$\mu_{\mathrm{eff}}\left(\mu_{\mathrm{B}} ight)$	3.7	3.8	3.7	4.1	
	<i>Т</i> <sub>крит</sub> (К)	4	65	101	80	
	Магн. сост.	CC	КС+Ф	Φ	Φ	
Cr <sub>x</sub> TiTe <sub>2</sub> [24]	$\mu_{eff}$ ( $\mu_{B}$ )	4.1	3.9	3.8	4.1	4.1
	<i>Т</i> <sub>крит</sub> (К)	3	10	12	78	120
	Магн. сост.	CC	CC	СС+Ф	Φ	Φ
Cr <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub> [15]	$\mu_{\rm eff}$ ( $\mu_{\rm B}$ )	3.4	3.3	3.5	3.8	
	<i>Т</i> <sub>крит</sub> (К)	3	8	10	38-42	
	Магн. сост	CC	КС	КС	ΑΦ	

Таблица 3.3 – Основные магнитные характеристики соединений типа Cr<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>

Для сравнения в таблице 3.3 также представлены данные для систем Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub>, взятые из работы [98, 100]. Как видно, при небольших концентрациях внедренных атомов хрома (x < 0.33) во всех соединениях в области низких температур наблюдаются состояния типа спинового или кластерного стекла. Наибольшее отличие значения эффективного магнитного момента хрома от величины  $\mu_{eff} = 2\mu_B[S(S+1)]^{1/2} = 3.87 \mu_B$ , ожидаемой для иона Cr<sup>3+</sup> с g = 2 в рамках локализованной модели наблюдается для соединений на основе Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>. В то же время для соединений на основе дителлурида титана и диселенида ниобия расхождение между

рассчитанной и наблюдаемой величиной  $\mu_{eff}$  не велико. Далее, для выяснения причин такого поведения, мы будем рассматривать системы, интеркалированные на основе матриц одной структурной модификации, а именно 1T-VSe<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>, 1T-TiSe<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и 1T-TiTe<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub>.

Наиболее ярко различие в магнитном упорядочении и поведении интеркалированных хромом соединений на основе различных соединений-матриц проявляется в области низких температур. На рисунке 3.35 представлены полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К на для соединений  $Cr_xTX_2$  (T = V, Ti; X = Se, Te) с максимальными на данном этапе концентрациями внедренных атомов хрома.



**Рисунок 3.35** – Полевые зависимости магнитной восприимчивости для  $Cr_{0.5}TiSe_2$ ,  $Cr_{0.5}VSe_2$  и  $Cr_{0.65}TiTe_2$ , полученные при T = 2 К.

Среди представленных объектов соединение Cr<sub>0.5</sub>VSe<sub>2</sub> проявляет состояние типа кластерного стекла, Cr<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> является антиферромагнетиком, а соединение Cr<sub>0.65</sub>TiTe<sub>2</sub> проявляет ферромагнитное поведение. Такие данные позволяют заключить, что соединениематрица, в структуру которого осуществляется интеркалация, оказывает определяющую роль в формировании того или иного типа упорядочения магнитных моментов хрома. Принимая во обменного внимание отмеченные выше механизмы взаимодействия, которые, как предполагается, приводят, к магнитному упорядочению в высокоинтеркалированных соединениях типа M<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>, причинами различий в магнитном состоянии соединений Cr<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> могут быть различия в межатомных расстояниях, электронных свойствах, а также в характере

расположения атомов металла.

Другой важный вопрос – механизм формирования магнитного момента внедренных атомов. Как уже отмечалось выше, интеркалация атомов 3*d* металлов между трехслойными блоками Х– Т–Х в структуре слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп, приводит к тому, что в большинстве случаев величина среднего магнитного момента в расчете на атом в упорядоченном состоянии, а также величина эффективного момента в парамагнитной области оказываются заметно ниже теоретических спиновых значений.

На рисунке 3.36 представлены данные об изменениях параметров кристаллической решетки, вызванных интеркалацией атомов Cr, а также концентрационные зависимости эффективного магнитного момента для соединений Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>.



**Рисунок 3.36** – Концентрационные зависимости относительного изменения параметра c (*a*) и эффективного момента  $\mu_{eff}$  иона хрома для интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>(*b*).

Как видно из рисунка 3.36а, во всех этих соединениях интеркалация хрома до x ~ 0.25 приводит к уменьшению параметра решетки с, характеризующего среднее межслоевое расстояние. Сжатие решетки при внедрении дополнительных атомов в Ван-дер-Ваальсовые щели дихалькогенидов типа TX<sub>2</sub> объясняется образованием ионно-ковалентных связей между интеркалированными ионами И ионами халькогена в прилегающих слоях. Кроме того, предполагается, что в образовании таких связей могут быть задействованы и ионы переходного Т- металла, расположенные в сэндвичах Х-Т-Х [10, 54]. При увеличении концентрации интеркаланта выше x = 0.25 в Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> наблюдается небольшой рост параметра с, что может быть вызвано усилением взаимодействия интеркалированных ионов внутри слоя вследствие уменьшения расстояния между ними, а также из-за возможного изменения

степени ковалентности связей при увеличении концентрации атомов интекраланта.

Учитывая результаты анализа кристаллической структуры, можно предположить, что заниженное значение  $\mu_{eff}$  в соединениях Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> обусловлено эффектами гибридизации 3*d* состояний Cr с электронными состояниями матрицы, поскольку для этой системы наблюдается

наибольшее сжатие решетки при интеркалации в направлении перпендикулярном плоскости слоев, которое при x = 0.25 достигает 3.6 %. В то же время близость расчитанных значений эффективного магнитного момента на ион хрома к значению для свободного иона для соедиений Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> свидетельствует о значительной локализации 3d электронов ионов хрома. Действительно, эксперименты по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, проведенные на монокристалле Cr<sub>0.33</sub>TiTe<sub>2</sub> показали [101], что интеркалация атомов хрома приводит к появлению в электронном спектре бездисперсионной и достаточно узкой зоны, образованной 3d электронами Cr, которая располагается примерно на 1 эВ ниже уровня Ферми. Здесь следует подчеркнуть, что интеркалация атомов хрома в структуру TiTe<sub>2</sub> приводит к заметному уменьшению среднего межслоевого расстояния, относительное изменение которого при высокой концентрации (x = 0.5) достигает примерно таких же значений, как и в системе Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> (рисунок 3.36*a*). Однако значение эффективного магнитного момента в системе Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> остается практически неизменным, в отличии от системы Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub>. поэтому определяющим фактором является по-видимому не относительное изменение параметров, а абсолютное расстояние между внедренным атомом М и металлом Т. Используя данные рентгенографических исследований, мы провели оценку таких расстояний (длин связи Cr - T) для соединений  $Cr_{0.2}TX_2$ ; результаты представлены в таблице таблице 3.4.

Соединение Сr <sub>0.2</sub> ТХ <sub>2</sub>	Длина связи Cr-T	$\mu_{ m eff},\mu_{ m B}$
Cr <sub>0.2</sub> TiTe <sub>2</sub>	3.198(5)	3.9±0.2
Cr <sub>0.2</sub> TiSe <sub>2</sub>	2.992(3)	3.1±0.2
Cr <sub>0.2</sub> VSe <sub>2</sub>	2.951(7)	3.3±0.2

Таблица 3.4 – Длина связи и величина эффективного магнитного момента для соединений Cr<sub>0.2</sub>TX<sub>2</sub>.

Заниженные значения эффективного момента интеркалированных 3*d* атомов в соединениях на основе диселенида титана  $M_x TiSe_2$  связывались с гибридизацией 3*d* состояний M атомов с 3*d* состояниями Ti [10, 54]. Изменением степени такой гибридизации может быть обусловлено также наличием концентрационной зависимости  $\mu_{eff}$  в системах  $M_x TiSe_2$ , а также существование корреляции в поведении  $\mu_{eff}(x)$  и степени деформации решетки в направлении перпендикулярном плоскости слоев. Как следует из рисунка 3.36*a*, такая корреляция имеет место, в частности, для соединений  $Cr_x VSe_2$  и  $Cr_x TiSe_2$ . Примечательно, что для двух этих систем наибольшее отличие эффективного момента Cr от теоретического наблюдается для

 $Cr_x VSe_2$ . Величина  $\mu_{eff}$  убывает в этой системе с ростом концентрации хрома, достигая при x =0.5 значения ~ 2.3 µ<sub>B</sub>, которое более чем в полтора раза ниже теоретического значения, ожидаемого в рамках локализованной модели. Обращает на себя внимание, что для этой же системы наблюдается максимальная величина сжатия слоев. Для соединений Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> на основе дителлурида титана, для которых тоже характерны сильные деформации решетки при интеркалации, такой корреляции не наблюдается; несмотря на сжатие решетки, величина µeff остается практически постоянной, что может указывать на малость или отсутствие гибридизации Cr 3d и Ti 3d электронных состояний. Причиной этого может являться тот факт, что из-за большего радиуса ионов Te<sup>2-</sup> и, соответственно, больших межатомных расстояний расстояния, перекрытие Cr 3d<sub>2</sub> и Ti 3d<sub>2</sub> орбиталей мало или отсутствует. Подтверждением этому могут служить результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств соединений Cr<sub>0.5</sub>TiSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>, в которых ионы селена в сэндвиче X-T-X замещались теллуром [102]. Как показано в работе [102], увеличение концентрации Te от x = 0 до x = 2 в Cr<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub> приводит к монотонному росту толщины трехслойного блока X-Ti-X и ширины Ван-дер-Ваальсовой щели. Для  $Cr_{0.5}TiSe_2$  (x = 0) получен эффективный магнитный момент иона хрома  $\mu_{eff} = 3.6 \,\mu_B$ , который возрастает до 4.1  $\mu_B$  при увеличении концентрации Те до x = 1 и затем остается почти постоянным. Эти результаты позволяют сделать заключение, что в системе  $Cr_{0.5}TiSe_{2-x}Te_x$  при увеличении концентрации теллура в интервале 0.5 < x < 1происходит переход от коллективизированного к локализованному поведению 3d электронов хрома.

### 3.4 Заключение к главе 3

Установлено, как условия синтеза соединения VSe<sub>2</sub>, в частности, температура, при которой выполнялся синтез, влияют на кристаллическую структуру, поведение его восприимчивости и электросопротивления. В образцах, синтезированных при T = 580 °C, наблюдается аномальное поведение физических свойств (теплового расширения, магнитной восприимчивости, электросопротивления) в окрестности фазового перехода в состояние с ВЗП при  $T \sim 110$  K, что согласуется с литературными данным. Измерения электросопротивления и магнитной восприимчивости на монокристалле VSe<sub>2</sub> подтвердили результаты исследований поликристаллических образцов. Показано, что повышение температуры синтеза до T = 800 °C приводит к увеличению степени дефектности образцов, в частности, из-за появления атомов ванадия в слое между Se-V-Se блоками и вакансий в катионном слое.

При исследовании соединения VSe2 в расширенном диапазоне температур впервые

показано, что в окрестности 350 К в этом соединении наблюдается еще один фазовый переход, который сопровождается аномалиями теплового расширения и магнитной восприимчивости, и, по-видимому, имеет аналогичную природу, что и переход, наблюдаемый при T = 110 К.

Выполнен синтез интеркалированных соединений систем  $Cr_xVSe_2$  (0.01  $\leq x \leq$  0.5) и  $Cr_xNbSe_2$  (0.05  $\leq x \leq$  0.5) с различной концентрацией хрома, проведено исследование влияния интеркалации на кристаллическую структуру, электрические и магнитных свойства, в том числе и с использованием нейтронографии. Установлено, что в системе  $Cr_xVSe_2$  внедрение атомов хрома приводит к анизотропным деформациям кристаллической решетки и подавлению перехода в ВЗП состояние уже при малых концентрациях Cr (x < 0.05). При x < 0.2 наблюдается смена знака температурного коэффициента сопротивления с положительного, что свойственно соединениям с металлическим типом проводимости, на отрицательный, что, возможно, связано с уменьшением длины свободного пробега.

Установлено, что обменное взаимодействие между 3d-электронами атомов хрома, интеркалированных в структуру VSe<sub>2</sub> способствует формированию магнитных состояний типа спинового и кластерного стекла с максимальной температурой замерзания  $T_f \sim 30$  K при x = 0.33. Полагая, что основным механизмом обменного взаимодействия в  $Cr_xVSe_2$  является косвенный обмен через электроны проводимости, немонотонный характер изменения  $T_f(x)$  и уменьшение температуры замерзания при повышении концентрации хрома может быть обусловлен изменением типа проводимости. Однако изменения в энергии сверхобменного взаимодействия из-за деформации кристаллической решетки при интеркалации, по-видимому, также могут давать вклад в наблюдаемые изменения температуры замерзания.

При исследовании интеркалированного хромом диселенида ниобия установлено, что внедрение хрома в структуру NbSe<sub>2</sub> приводит к подавлению перехода в сверхпроводящее состояние и вызывает рост межатомных расстояний в плоскости слоев и перпендикулярно к ним, но не сопровождается изменением симметрии кристаллической решетки. Поведение электросопротивления всех образцов соединений  $Cr_xNbSe_2$  с содержанием хрома до x = 0.5 носит металлический характер. Установлено, что при концентрации хрома x > 0.25 в соединениях  $Cr_xNbSe_2$  устанавливается ферромагнитное упорядочение, что подтверждено нейтронографическими измерениями на порошковом образце  $Cr_{0.33}NbSe_2$ . Критическая температура магнитного упорядочения достигает максимального значения ~ 90 K при x = 0.25 и также как в системе  $Cr_xTiSe_2$ , зависимость критической температуры от концентрации атомов хрома носит немонотонный характер. Такое поведение может быть обусловлено конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена.

Анализ данных магнитных измерений образцов интеркалированных хромом соединений типа Cr<sub>x</sub>TX<sub>2</sub>, исследованных в настоящей работе, и опубликованных в литературе, показал, что состав соединения-матрицы играет определяющую роль в формировании магнитного состояния и магнитного упорядочения. Среди рассмотренных объектов соединение Cr<sub>0.5</sub>VSe<sub>2</sub> проявляет состояние типа кластерного стекла, Cr<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> является антиферромагнетиком, а соединения Cr<sub>0.65</sub>TiTe<sub>2</sub> и Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> проявляют ферромагнитное поведение. Кроме того установлено, что эффективный магнитный момент атомов хрома в соединениях Cr<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> проявляет зависимость от длины связи между интеркалированным атомом хрома и атомом переходного металла в матрице TX<sub>2</sub>. Максимальное значение  $\mu_{eff} \approx 3.9 \mu_B$ , близкое к спиновому 3.87  $\mu_B$  значению для иона Cr<sup>3+</sup> (g = 2) получено для Cr<sub>0.2</sub>TiTe<sub>2</sub>, для которого длина связи максимальна (l = 3.198 Å), в то время как для Cr<sub>0.2</sub>VSe<sub>2</sub> (l = 2.951 Å) значение составляет  $\mu_{eff} \approx 3.3 \mu_B$ . Причиной такой зависимость может являться различие в степени гибридизации Cr  $3d_{z^2}$  орбиталей и  $3d_{z^2}$  орбиталей и задии в алектронных состояний хрома от межатомных расстояний при переходе от соединения 3d электронных состояний хрому.

# 4 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Fe0.5TiS2-уSey

В предыдущей главе на примере соединений  $Cr_xTX_2$  (T = Ti, V, Nb; X = Se, Te) были рассмотрены физические свойства, в том числе, и особенности формирования магнитного порядка, при замещении по катионной подрешетке. Для того чтобы выяснить влияние замещения по анионной подрешетке, в настоящей главе будут рассмотрены результаты исследования кинетических, тепловых и магнитных свойств соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (0  $\leq y \leq$ 2). Особое внимание будет уделено соединению Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, поскольку, как было отмечено в литературном обзоре (Глава 1), до начала настоящей работы в литературе отсутствовало однозначное мнение о магнитном состоянии этого соединения.

Представленные в данной главе результаты опубликованы в работах [А1, А4, А5, А6].

### 4.1 Соединение Fe0.5TiS2: особенности формирования магнитного порядка

# 4.1.1 Кристаллическая структура, теплоемкость и электросопротивление соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>

На рисунке 4.1 приведена рентгенограмма для порошкового образца, синтезированного нами соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2.</sub>



Рисунок 4.1 – Дифрактограмма образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Символы – экспериментальные значения интенсивностей, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними.

Штрихами показано положение брэговских рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой *I*12/*m*1.

Анализ дифракционной картины с помощью программы Fullprof показал, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (структурный тип Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, пространственная группа *I*12/*m*1) с параметрами элементарной ячейки:  $a = a_0\sqrt{3} = 5.950$  Å,  $b = a_0 = 3.421$  Å,  $c = 2c_0 = 11.497$  Å,  $\beta = 89.87^{\circ}$ , где  $a_0$  и  $c_0$  параметры исходной гексагональной ячейки матрицы TiS<sub>2</sub>. Полученные данные согласуются с результатами, имеющимися в литературе [103].

Структура соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> является сверхструктурой исходного соединения TiS<sub>2</sub> (пространственная группа  $P\overline{3}m1$ ), которая формируется в результате упорядочения атомов железа и вакансий в слоях между трехслойными блоками S-Ti-S. В такой структуре атомы железа образуют одномерные цепочки, расстояние между которыми  $a_0\sqrt{3}$ , а межатомное расстояние внутри каждой цепочки  $a_0$ . В работах [103, 104] показано, что степень упорядочения атомов Fe в соединении Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> можно оценивать, используя соотношение интенсивностей рефлексов с индексами (101) и (002):  $\frac{I_{(101)}}{I_{(002)}}$ . Как видно из рисунка 4.1, эти рефлексы имеют примерно одинаковую интенсивность, что свидетельствует о высокой степени порядка атомов железа и вакансий в полученном образце.

С целью исследования влияния термических обработок на структуру и физические свойства соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$  полученный образец был подвергнут низкотемпературному отжигу при T = 350 °C в течение двух недель ( $Fe_{0.5}TiS_2_350$ °C) и высокотемпературному отжигу при T = 1100 °C в течение трех часов ( $Fe_{0.5}TiS_2_1100$ °C).

Как видно из рисунка 4.2, после низкотемпературного отжига наблюдается фазовое расслоение соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Наряду с основной фазой в образце содержится небольшое количество (~ 3%) фазы на основе FeS (пространственная группа *P***62***c*, параметры кристаллической решетки: a = 5.923 Å и c = 11.568 Å). Логично предположить, что появление новой фазы должно привести к некоторому отклонению от стехиометрии фазы Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> и к изменению отношения  $\frac{I_{(101)}}{I_{(002)}}$ . Действительно, на рентгенограмме для образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>\_350°C

наблюдается меньшее отношение  $\frac{I_{(101)}}{I_{(002)}}$  (вставка на рисунке 4.2) и следующие параметры решетки: a = 5.945 Å; b = 3.417 Å; c = 11.495 Å и  $\beta = 90.31$ .

Чтобы проверить предположение о существовании в соединении Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> перехода порядок-беспорядок в подсистеме атомов железа и вакансий при повышении температуры выше 450 °C, упоминаемого в работе [104], нами была проведена высокотемпературная термообработка при температуре 1100 °C в течение трех часов с последующим быстрым

охлаждением до комнатной температуры. Такая процедура не привела, как можно было ожидать, к изменению кристаллической структуры нашего образца от структурного типа  $Cr_3S_4$  к структурному типу  $CdI_2$  (пространственная группа *P*-3*m*1) со статистическим распределением Fe и вакансий. Это ясно видно из дифракционной картины, фрагмент которой приведен на вставке рисунка 4.2. На дифрактограмме по-прежнему присутствуют рефлексы с индексами (002) и (101), а в случае кристаллической структуры типа  $CdI_2$ , в этом угловом интервале должен быть один рефлекс с индексами (001). Такие результаты согласуются с данными, представленными в работе [103], в которой показано, что любые изменения в режиме термообработки (время отжига, скорость охлаждения) при температурах ниже 1300 °C не приводят к полному разупорядочению вакансий и атомов Fe в катионных слоях.



**Рисунок 4.2** – Дифрактограмма образца  $Fe_{0.5}TiS_2$  после термообработки при T = 350 °C. Точки – наблюдаемый профиль, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд штрихов соответствует положениям рефлексов для основной моноклинной фазы, нижний ряд – для второй фазы FeS (пространственная группа **P62c**). На вставке: фрагменты дифракционных картин с рефлексами (002) и (101) соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$  после синтеза T = 800 °C и термообработок при T = 350 °C и T = 1100 °C.

На рисунке 4.3 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления для исходного соединения-матрицы TiS<sub>2</sub> и образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Зависимость  $\rho(T)$  для TiS<sub>2</sub> показывает монотонный рост с увеличением температуры и описывается простым степенным законом  $\rho = \rho_0 + AT^2$ . Такой результат согласуется с данными, представленными в работе [48]. Поведение удельного сопротивления Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> существенно

отличается. Зависимость  $\rho(T)$  для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> имеет вид, характерный для металлического состояния в области температур (10 – 130) K, а далее значение удельного электросопротивления практически не меняется с повышением температуры от 150 K до 300 K. Как уже отмечалось в литературном обзоре (параграф 1.2.3), в соединении Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> формирование магнитного порядка в области температур (80 – 140) K однозначно установлено, однако нет однозначного ответа на вопрос о характере магнитного упорядочения. Очевидно, что резкое падение сопротивления ниже температуры  $T \sim 140$  K, связано с формированием дальнего магнитного порядка и указывает на сильное взаимодействие между электронами проводимости и магнитными моментами атомов железа.



**Рисунок 4.3** – Температурная зависимость удельного электросопротивления матрицы  $TiS_2$  и интеркалированного образца  $Fe_{0.5}TiS_2$ .

Нами были проведены исследования теплоемкости соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, температурная зависимость которой представлена на рисунке 4.4*a*. Как можно заметить, зависимость имеет две аномалии при  $T_1 \sim 125$  K и  $T_2 \sim 140$  K. Аномалия  $C_p(T)$  при  $T_1 \sim 140$  K хорошо согласуется с данными по электросопротивлению, представленными на рисунке 4.3, и, очевидно, имеет ту же природу. Аномалия, наблюдаемая при более низкой температуре  $T_2 \sim 125$  K ранее не наблюдалась и не обсуждалась в литературе.



**Рисунок 4.4** – Температурная зависимость теплоемкости (*a*) и зависимость  $C_p/T$  от  $T^2$  (*b*) для образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>.

Полная теплоемкость соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> может быть описана как сумма электронного, решеточного и магнитного вкладов:

$$C_{total} = C_{el} + C_{lat} + C_{mag} \tag{4.1}$$

Исходя из предположения, что магнитный вклад является несущественным в парамагнитной области, выше температуры магнитного упорядочения (T > 170 K), то можно вычислить немагнитный вклад, используя приближение Дебая (использовался программный пакет Mathcad):

$$C_{nonmag} = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$
(4.2)

В результате подгонки зависимости C(T) с помощью формулы (4.2) удалось вычислить два переменных параметра  $\gamma = 7.4$  мДж/(моль K<sup>2</sup>) и  $\Theta_D$ . = 404 К. Также для разделения электронного и решёточного вкладов в теплоёмкость можно использовать данные о полной низкотемпературной теплоёмкости. Аппроксимация линейной функцией позволит определить коэффициенты  $\gamma$  и  $\beta$  соответственно по отсечке и наклону графической зависимости C/T от  $T^2$ , экстраполированной к T = 0 К:

$$C_{p} = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + \beta T^{3} \quad (4.3) \quad \rightarrow \quad \frac{C_{p}}{T} = \gamma + \beta T^{2} \quad (4.4) \quad \rightarrow \quad \Theta_{D} = \left(\frac{234R}{\beta}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.5)$$

На рисунке 4.4b представлена зависимость  $C_p/T$  от  $T^2$  в области низких температур (T < 8 К) для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Как видно, в этом температурном интервале зависимость линейная, что позволило определить значение электронного коэффициента теплоемкости  $\gamma$  и далее, согласно (4.5), значение температуры Дебая  $\Theta_D$ . Рассчитанная величина  $\gamma$  составила ( $20 \pm 2$ ) мДж/(моль  $K^2$ ) и, как и в работе [48], оказалась существенно выше относительно исходного соединения TiS<sub>2</sub>, для которого значение  $\gamma$  варьируется в пределах (0.8 - 2) мДж/(моль  $K^2$ ) [43]. Такое поведение, видимо, является свидетельством роста плотности состояний на уровне Ферми из-за гибридизации состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы и характерно для других интеркалированных систем M<sub>x</sub>TiX<sub>2</sub>. Значение температуры Дебая  $\Theta_D$ , по нашей оценке, описанным способом составило ( $247 \pm 10$ ) К. Такой результат близок к результату, опубликованному в совсем недавнем исследовании [105], в котором из расчета Мессбауэровских спектров FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> авторами получено значение температуры Дебая  $\Theta_D = (250 \pm 10)$  К. Стоит отметить, что в литературе нет сведений о поведении теплоемкости в области температуры магнитного упорядочения и аномалии на зависимости  $C_p(T)$  для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> выявлены нами впервые.

#### 4.1.2 Магнитное состояние соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>

На рисунке 4.5 представлены температурные зависимости намагниченности, измеренные на поликристаллическом образце Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> при различных значениях магнитного поля и в разных режимах (FC, ZFC).

Измерения в магнитном поле H = 1 кЭ обнаруживают отчетливый пик намагниченности при температуре T = 140 K на ZFC кривой (рисунок 4.5*a*). В процессе охлаждения в том же поле наблюдались некоторые отличия в поведении M(T) ниже этой температуры. Эти изменения становятся более отчетливыми при измерениях в больших полях (рисунок 4.5*b*). С увеличением поля позиции пиков сдвигаются в область более низких температур. Таким образом, при H = 10кЭ максимум намагниченности, измеренной в ZFC режиме, сдвигается к температуре ~ 125 K, при которой также наблюдался максимум теплоемкости (см. выше).



**Рисунок 4.5** – Температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, полученные в различных магнитных полях. Вставка на рисунке показывает температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости при температурах выше 150 К.

При охлаждении в поле 10 кЭ гистерезис в поведении намагниченности в режиме нагревохлаждение становится боллей выраженным. Если изменение намагниченности с температурой в малых полях с максимумом при 140 К можно связать с установлением ниже этой температуры антифферромагнитного упорядочения, то при H = 70 кЭ получена зависимость M(T), которая имеет вид явно нехарактерный для антиферромагнетиков, а скорее типичный для материалов с ферромагнитным порядком. Полученные данные явно указвают на то, что магнитное состояние этого соединения сильно изменяется в приложенном магнитном поле. Полученное нами значение критической температуры 140 К магнитного превращения для данного соединения, в общем, согласуется с температурами Кюри и Нееля, полученными ранее  $(T_{\rm N} = 132$  K [71],  $T_{\rm N} = 138$  K [70],  $T_{\rm C} = 111$  K [106],  $T_{\rm C} = 125$  K [107]). В парамагнитной области, как показано на вставке на рисунке 4.5*a*, поведение магнитной восприимчивости Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> в интервале температур (220 – 300) К неплохо описывается обобщенным законом Кюри-Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta_p).$$

Эффективный магнитный момент в расчете на один атом Fe оценивается как (3.7±0.2)  $\mu_B$ , что меньше  $\mu_{eff} = 4.89 \ \mu_B$ , который ожидается для высокоспинового состояния Fe<sup>2+</sup> иона с g = 2. Значение парамагнитной температуры Кюри  $\Theta_p = +126$  К. Наше значения находится в согласии с данными, полученными для монокристаллического образца ( $\mu_{eff} = 3.95 \ \mu_B$ ,  $\Theta_p = +140$  К и  $\mu_{eff} = 3.45 \ \mu_B$ ,  $\Theta_p = +90$  К в направлении параллельном и перпендикулярном *c*-оси, соответственно) [70]. Заниженное значение  $\mu_{eff}$  может быть связано с гибридизацией 3*d* электронов интеркалированных ионов с 3*d* состояниями Ti и 3*p* состояниями S в TiS<sub>2</sub>.

На рисунке 4.6 представлены температурные зависимости намагниченности, полученные для образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> после дополнительных термообработок: двухнедельного отжига при температуре 350°C и трехчасового отжига при температуре 1100°C.



**Рисунок 4.6** – Температурные зависимости намагниченности для  $Fe_{0.5}TiS_2$  после дополнительных термообработок: *a*) двухнедельного отжига при температуре 350°С и *b*) трехчасового отжига при температуре 1100°С. Вставка на рисунке показывает температурную зависимость обратной магнитной восприимчивости.

Как оказалось, такие отжиги образца изменили поведение намагниченности с температурой ниже 75 К по сравнению с неотожжённым образцом. На зависимости *M*(*T*),

полученной в магнитном поле 1 кЭ для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> 350°C и Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> 1100°C появляется «горб» в интервале температур от 25 К до 75 К с максимумом в окрестности (50 – 60) К. Рост намагниченности ниже 75 К наблюдается также и в поле 5 кЭ. Такие изменения в поведении намагниченности вряд ли можно связать с фазой Fe<sub>1-x</sub>S, присутствующей в нашем образце. Антиферромагнитное упорядочение в ней формируется ниже 600 К [108] и ниже 100 К в ней согласно литературным данным [108] не происходит никаких магнитных превращений. Можно предположить, что небольшое отклонение от стехиометрии в нашем образце, возникающее после термообработок, препятствует полной компенсации намагниченности в соседних слоях железа и вызывает фрустрации в Fe-Fe обменном взаимодействии. Поэтому, «горб» намагниченности, наблюдаемый ниже 75 К, может быть связан с возникновением ферромагнитных корреляций ближнего порядка между моментами Fe (магнитных кластеров) внутри антиферромагнитно упорядоченной матрицы. Следует отметить, что сосуществование дальнего антиферромагнитного порядка и спинового/кластерного стекла было обнаружено в некоторых разбавленных изинговских системах, например, в (Fe,Mg)Cl<sub>2</sub> и PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> в которых ионы Fe замещаются немагнитными ионами Mg и Nb соответственно [109, 110]. Соединение Fe0.5TiS2 с подсистемой ионов Fe, расположенных между трехслойных блоков S-Ti–S можно так же рассматривать как изинговскую систему, разбавленную вакансиями.

Магнитная восприимчивость образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>\_350°C (рисунок 4.6*a*, вставка) не подчиняется закону Кюри-Вейса в отличие от синтезированного состава. Такое поведение может быть следствием сохранения корреляций ближнего порядка выше температуры Кюри и/или небольшого количества антиферромагнитно упорядоченной фазы FeS.

На рисунке 4.7 представлены полевые зависим зависимости намагниченности, полученные при различных температурах на синтезированном образце  $Fe_{0.5}TiS_2$ . При T = 130 K, т. е. сразу ниже температуры Кюри, приложение магнитного поля больше критического значения  $H_{crit} \sim 5$  кЭ приводит к резкому возрастанию намагниченности до насыщения (рисунок 4.7*a*). Такое поведение может быть обусловлено фазовым переходом первого рода антиферромагнетик-ферромагнетик (АФ) в подсистеме магнитных моментов Fe под действием приложенного поля. Этот метамагнитный переход сопровождается гистерезисом, который возрастает с понижением температуры.



Рисунок 4.7 – Полевые зависимости намагниченности для образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, измеренные при различных температурах.

Для того чтобы избежать влияния предыстории на магнитное состояние образца, измерения при каждой температуре были выполнены после его нагревания до 150 К с последующим охлаждением при нулевом поле (ZFC) до заданной температуры. Когда образец охлаждался до 2 К в приложенном поле 70 к $\ni$  (FC) (рисунок 4.7*d*), наблюдались существенно более высокое значение намагниченности по сравнению со значением намагниченности, полученным в режиме ZFC. Однако, как видно из рисунка 4.7*d* это различие исчезает при приложении магнитного поля в противоположном направлении. Такая зависимость поведения намагниченности образца от предыстории может свидетельствовать о присутствии как положительных, так и отрицательных обменных взаимодействий в системе.

На зависимостях M(H), полученных при температуре выше 7 К наблюдается гладкая зависимость при переходе через критическое поле перехода  $A\Phi - \Phi$  (рисунок 4.7*a-c*), в то время как ниже этой температуры, наблюдаются скачки намагниченности в полях близких к значению коэрцитивной силы (рисунок 4.7*d*). Следует отметить, что такой переход от плавного изменения намагниченности к ступенчатому поведению с уменьшением температуры ниже  $T \sim$ (5 – 10) К наблюдался в различных магнитных системах, в частности, при метамагнитных фазовых переходах в замещенных интерметаллических соединениях CeFe<sub>2</sub> [111], в манганитах [112], а также в некоторых аморфных и нанокристаллических сплавах [113]. На рисунке 4.8 представлена температурная зависимость критического поля перехода  $H_{crit}$ : в случае возрастания магнитного поля –  $H_c^{up}$  и убывания –  $H_c^{down}$ . Как видно, при понижении температуры ниже  $T \sim 100$  К ширина петли гистерезиса  $\Delta H = H_c^{up} - H_c^{down}$  превышает критическое поле и АФ-Ф переход становится необратимым. Ниже  $T \sim 100$  К значение  $H_c^{down}$  было взято равным величине коэрцитивной силы  $H_c$ . Как показано на вставке к рисунку 4.8, с увеличением температуры значение  $\Delta H$  спадает от  $\sim 100$  кЭ при низких температурах до практически нулевого значения при  $T \sim 110$  К. Такое поведение  $\Delta H$ , повидимому, является результатом термически активируемого движения доменных стенок.



**Рисунок 4.8** – Температурные зависимости критических полей перехода  $H_c^{up}$  и  $H_c^{down}$  для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> при уменьшении и увеличении магнитного поля соответственно. На вставке: температурная зависимость ширины петли гистерезиса.

В целом, такие результаты исследования поведения намагниченности в  $Fe_{0.5}TiS_2$  находятся в согласии с результатами, полученными ранее в работе [107], в которой, однако, основное магнитное состояние этого соединения было охарактеризовано как ферромагнитное.

Как можно видеть из рисунка 4.9, поведение намагниченности под действием поля для образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, отожженного при 350 °C, незначительно отличается от наблюдаемого для исходного Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, не подвергавшегося термообработкам.



**Рисунок 4.9** – Полевые зависимости намагниченности, полученные при различных температурах для образца  $Fe_{0.5}TiS_2$  после низкотемпературного отжига при T = 350 °C.

Однако, при температуре ниже  $T \sim 75$  К на кривой намагничивания обнаружен рост намагниченности в малых полях (рисунок 4.9b-d), который не наблюдался на образце без дополнительных термообработок. Измерение намагниченности при T = 10 К в интервале полей ±20 кЭ выявило частную петлю гистерезиса, которая может быть связана с изменением намагниченности в малых областях (кластерах) с короткодействующими Fe-Fe ферромагнитными корреляциями (рисунок 4.9с). Магнитные моменты Fe в этих кластерах, очевидно, имеют изинговский характер, так же как в соединениях Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> с более низким содержанием железа (x < 0.4). Поскольку критическое поле, которое нужно для переворота изинговских магнитных моментов определяется локальным обменным полем, меньшая ширина частной петли гистерезиса, представленная на рисунке 4.9с может быть связана со слабым обменом между такими кластерами в сравнении с обменной энергией в основной упорядоченной  $A\Phi$  фазе. При температурах ниже 10 К ступенчатые зависимости M(H)наблюдаются и для термообработанного образца (рисунок 4.9d).

### 4.1.3 Необратимость в поведении магнитосопротивления соединения Fe0.5TiS2

Для того, чтобы ответить на вопрос сопровождается ли процесс намагничивания в Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> при низких температурах фазовым переходом из АФ-Ф или мы имеем дело с перемагничиванием высококоэрцитивного ферромагнетика нами были проведены дополнительно исследования поведения электросопротивления поликристаллического образца при изменении температуры и под действием магнитного поля, учитывая, что электрическое сопротивление может служить индикатором изменений магнитной структуры в металлических магнетиках.



**Рисунок 4.10** – Температурные зависимости электросопротивления для образца  $Fe_{0.5}TiS_2$  после синтеза (*a*) и после низкотемпературного отжига при T = 350 °C (*b*), полученные при H = 0 и H = 100 кЭ. На вставках приведены температурные зависимости магнитосопротивления, полученные при H = 100 кЭ.

Как видно из рисунка 4.10*a*, с повышением температуры до 130-140 К наблюдается монотонный рост удельного электросопротивления характерный для металлов, а в парамагнитной области значение электросопротивления соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> практически не меняется с повышением температуры от 150 К до 300 К. Электросопротивление образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, отожжённого при 350 °C имеет более высокие значения, по-видимому из-за присутствия посторонней фазы, хотя в целом зависимость  $\rho(T)$  имеет такой же вид (рисунок 4.10*b*). Небольшое отличие наблюдается в температурном интервале 40 K < *T* < 100 K, в котором зависимость  $\rho(T)$  для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>\_350°C демонстрирует отрицательную кривизну в отличие от положительной кривизны зависимости  $\rho(T)$  для исходного Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Такое различие может возникать из-за присутствия дополнительного вклада в сопротивление, обусловленного присутствием корреляций ближнего магнитного взаимодействий в кластерах.

Приложение магнитного поля H = 100 кЭ существенно снижает электросопротивление (до 38.2 %) обоих образцов ниже температуры магнитного упорядочения. При этом разница в значениях сопротивления, измеренного в отсутствии поля и в поле убывает с увеличением температуры и при приближении к температуре магнитного упорядочения спадает до нуля. На 4.10а и 4.10b показано изменение абсолютной величины вставках в рисунках магнитосопротивления  $|\Delta \rho / \rho| = |(\rho (H = 0) - \rho (H = 100 \text{ к}))| / \rho (H = 0)|$  в зависимости от температуры. Образец Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> 350°C имеет меньшее значение магнитосопротивления, по всей видимости, из-за большего значения остаточного сопротивления  $\rho_0$ . Также стоит отметить наличие зависимости величины низкотемпературного сопротивления от условий измерения. Как видно на рисунке 4.10*a*, кривая  $\rho(T)$ , полученная при охлаждении в поле H = 100 кЭ идет ниже кривой  $\rho(T)$ , измеренной при нагревании в том же поле, но включенном при низкой температуре после предварительного охлаждения образца в отсутствии поля. В целом, наблюдаемое поведение магнитосопротивления не характерно для ферромагнитных материалов, у которых, как известно, максимальное значение магнитосопротивления наблюдается в окрестности температуры Кюри. Такое поведение подтверждает предположение о формировании в этих соединениях антиферромагнитного порядка при охлаждении.

Полевые зависимости магнитосопротивления, измеренные при разных температурах, для образцов Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> после синтеза и после низкотемпературного отжига представлены на рисунке 4.11. Как видно, изменения сопротивления качественно согласуется с изменениями намагниченности, представленными на рисунке 4.7.



**Рисунок 4.11** – Полевые зависимости магнитосопротивления для образца  $Fe_{0.5}TiS_2$  после синтеза (*a*, *b*) и после низкотемпературного отжига (*c*, *d*), измеренные при разных температурах. На вставке приведена частная петля, полученная для отожженного образца.

В магнитоупорядоченной области (T < 140 K) увеличение магнитного поля до некоторого критического значения вызывает резкое уменьшение сопротивления, которое сопровождает АФ-Ф фазовый переход (см. рисунки 4.11*a* и 4.11*c*). При охлаждении образцов ниже 90 K изменения сопротивления под действием поля становятся необратимыми, после выключения поля их сопротивление не возвращается к исходному значению. Такое необратимое поведение становится все более выраженным при дальнейшем понижении температуры. Так, для синтезированного образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, при T = 4 K резкое падение магнитосопротивления на 23 % наблюдается при достижении критического поля  $H_{crit} \sim 62$  кЭ. Дальнейшее изменение поля в пределах ± 120 кЭ приводит к петле гистерезиса, в которой изменение магнитосопротивления варьируется от 27 % до 21 % (рисунок 4.11*b*). При низких температурах, выключение поля не восстанавливает первоначальное значение удельного сопротивления. Образец может быть возвращен в начальное состояние только путем нагревания выше  $T \sim 150$  K и последующего охлаждение в нулевом поле. Для термообработанного образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> 350°C поведение

магнитосопротивления подобно поведению, наблюдаемому для синтезированного. Незначительная разница наблюдается при низких температурах (рисунок 4.11*d*): при изменении магнитного поля в интервале ± 20 кЭ появляется частная петля гистерезиса, что связано, вероятно, с перемагничиванием внутри кластеров. Такой результат также согласуется с данными о поведении намагниченности (рисунок 4.11).

Полученные данные о поведении магнитосопротивления, показывают, что при низких температурах включение магнитного поля приводит к появлению метастабильного, повидимому, ферромагнитного состояния в антиферромагнитно упорядоченном соединении  $Fe_{0.5}TiS_2$ . Известно, что в антиферромагнетиках, магнитная структура которых имеет больший период по сравнению с периодом кристаллической структуры, формируются суперзоны Бриллюэна и энергетические щели на границах суперзон. Исчезновение суперзон Бриллюэна при АФ-Ф переходе под действием приложенного магнитного поля в  $Fe_{0.5}TiS_2$  очевидно и приводит к наблюдаемому поведению магнитосопротивления в этом соединении. Учитывая полученные данные по магнитосопротивлению, следует также отметить, что термообработка и малые отклонения от стехиометрии не оказывают существенного влияния на основное антиферромагнитное состояние этого соединения.

## 4.1.4 Магнитная структура соединения Fe0.5 TiS2

Для получения окончательного ответа о магнитном состоянии соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> были проведены нейтронографические исследования на образце соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> в отсутствии магнитного поля, а также в магнитных полях до 28 кЭ. Измерения были проведены по нашей просьбе А.Ф. Губкиным в Институте Пауля Шеррера (Швейцария) на образце, составленном из таблеток, спрессованных из порошка, чтобы предотвратить вращение частиц в магнитном поле. Как видно на рисунке 4.12, на нейтронограммах, полученных ниже температуры Нееля  $T_N = 140$ К, в области малых углов наблюдается набор дополнительных рефлексов. Рефлексы, очевидно, имеют магнитную природу, поскольку являются запрещенными в рамках симметрии пространственной группы *I2/m*. Как показал анализ, магнитные пики, наблюдаемые при температуре T = 130 К могут быть описаны несоизмеримым волновым вектором магнитной структуры  $k = (\mu 0 v)$ , где  $\mu = 0.26$  и v = 0.23. Значения  $\mu$  и v изменяются при охлаждении и принимают значения  $\mu = v = 0.25$  при температуре T = 110 К. На рисунке 4.13 для примера представлены, как измеренные, так и рассчитанные нейтронограммы для температур 2 К, 110 и 130 К.



**Рисунок 4.12** – Нейтронограммы порошкового образца  $Fe_{0.5}TiS_{2}$ , полученные при различных температурах.

Появление магнитного пика высокой интенсивности при низких температурах в малоугловом диапазоне для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> согласуется с данными, представленными в работе [68]. Авторы работы [68] в заключение своих исследований сделали предположение о существовании в этом соединении не простой ферромагнитной структуры, а антиферромагнитной с участием ферромагнитной компоненты и сослались на недостаточность экспериментальных данных для окончательного вывода о магнитном состоянии соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$ .



**Рисунок 4.13** – Нейтронограммы порошкового образца  $Fe_{0.5}TiS_2$ , полученные при T = 2 К (*a*), 110 К (*b*) и 130 К (*c*). Символы – экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов, нижний ряд – на позиции магнитных рефлексов



Рисунок 4.14 – Схематичное представление магнитной структуры Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Стрелками изображены магнитные моменты ионов Fe. Элементарная кристаллическая ячейка показана сплошной линией.

Анализ нейтронограмм по методу Ритвелда показал, что наилучшую сходимость между экспериментальным и расчетным профилями во всем интервале температур  $T < T_{\rm N}$  имеет модель магнитной структуры (см. рисунок 4.14) учетверенным с периодом вдоль осей а И С ПО сравнению с кристаллической решеткой. Магнитные моменты атомов железа  $\mu_{\text{Fe}} = (2.9 \pm 0.1) \mu_{\text{B}}$  в этой структуре направлены под углом (78.5 ± 1.8)° к плоскости слоев.

Температурные зависимости кристаллографических параметров для соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$ , полученные из анализа нейтронограмм, представлены на рисунке рисунке 4.15. Как видно, ниже температуры Неля  $T_N \sim 140$  К на зависимостях b(T) и c(T) наблюдается

отклонение функции от теоретических кривых, вычисленных по модели Грюнайзена-Дебая при

значении температуры Дебая  $\Theta_D \sim 270$  К. Следует отметить, что деформации решетки вдоль разных направлений при T < T<sub>N</sub> носят различный характер, т.е. являются анизотропными. Параметр с не только не уменьшается с понижением температуры ниже T<sub>N</sub>, но даже демонстрирует небольшой рост (рисунок 4.15b). Обратная ситуация наблюдается вдоль оси b (рисунок 4.15*a*). В отличие от параметров решетки, на температурной зависимости объема V(T)отсутствуют заметные отклонения от ожидаемого по теории поведения фононного вклада в изменение объема. указывает на сугубо анизотропный характер спонтанных ЧТО магнитострикционных деформаций (рисунок 4.15с). Подобные деформации наблюдались и в соединении Fe0.5TiSe2 [65] и объяснялись в рамках одноионной модели наличием спинорбитального взаимодействия и влиянием кристаллического поля.



**Рисунок 4.15** – Температурные зависимости параметров кристаллической решетки и объема элементарной ячейки соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Пунктирные линии – фононный вклад по модели Грюнайзена-Дебая.

Поскольку при проведении эксперимента на дифрактометре DMC величина магнитного поля по техническим причинам не могла превышать 28 кЭ, для исследования влияния внешнего магнитного поля на низкотемпературное магнитное состояние соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> образец был

охлажден во внешнем магнитном поле от комнатной температуры до температуры T = 2 К, после чего была измерена нейтронограмма  $I_{28kOe}^{FC}$ . Затем после выключения внешнего магнитного поля была измерена нейтронограмма  $I_{0kOe}^{FC}$ . Обе полученные нейтронограммы  $(I_{28kOe}^{FC}, I_{0kOe}^{FC})$ , разностная кривая между ними  $(I_{28kOe}^{FC} - I_{0kOe}^{FC})$ , а также нейтронограмма, измеренная при T = 2 К после охлаждения в нулевом поле  $(I_{0kOe}^{ZFC})$  показаны на рисунке 4.16.



**Рисунок 4.16** – Нейтронограммы порошкового образца  $Fe_{0.5}TiS_2$ , полученные при T = 2 К в режимах FC и ZFC, а также разностная кривая между ними ( $I_{28kOe}^{FC} - I_{0kOe}^{FC}$ ).

Как видно ИЗ рисунка 4.16, внешнее магнитное поле частично подавляет антиферромагнитные пики и увеличивает интенсивность структурных брэгговских рефлексов, что указывает на увеличение магнитного вклада в рассеяние нейтронов в рефлексы. Более того, из разностной кривой видно, что выключение внешнего магнитного поля не оказывает существенного влияния на вид нейтронограммы и интенсивность рефлексов, что указывает на существование метастабильного магнитного состояния ферромагнитного типа после воздействия магнитного поляя. Такие результаты согласуются с нашими данными по магнитосопротивлению (см. 4.1.3). Поскольку в данном эксперименте максимально возможное поле составляло 28 кЭ дополнительное наблюдение индуцированного внешним магнитным полем АФМ-ФМ метамагнитного перехода было сделано при T = 130 K, при которой поля 28 кЭ оказалось достаточно чтобы реализовать такой переход. На рисунке 4.17а представлены нейтронограммы, измеренные на порошковом образце  $Fe_{0.5}TiS_2$  при температуре T = 130 K в

полях до 28 кЭ. Как следует из рисунка 4.17*b*, внешнее магнитное поле подавляет антиферромагнитные сателлиты. При этом наблюдается резкий рост интенсивности ядерных рефлексов (рисунок 4.17*c*). Такое поведение интенсивности рассеяния нейтронов согласуется с результатами измерения намагниченности и магнитосопротивления и однозначно свидетельствует о реализации метамагнитного перехода из  $A\Phi$  в  $\Phi$  состояние в Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> при приложении внешнего магнитного поля.



**Рисунок 4.17** – (*a*) Нейтронограммы порошкового образца  $Fe_{0.5}TiS_2$ , полученные при T = 130 К в магнитных полях до 28 кЭ; (*b*) эволюция антиферромагнитного рефлекса (1/4 0 1/4); (*c*) полевые зависимости интенсивности АФ ( $\mu 0 v$ ) и Ф (1 0 1) рефлексов.
#### 4.1.5 Магнитные свойства монокристалла Fe0.44Ti0.9S2

Данные, полученные на поликристаллических образцах  $Fe_{0.5}TiS_2$ , показывают, что это соединение должно обладать большой магнитокристаллической анизотропией. В связи с этим нами была предпринята попытка получения монокристаллов. Сложность заключается в том, что как правило, состав монокристаллов, получаемых газотранспортным методом (газ-переносчик йод), отличается от состава закладываемого поликристаллического материала. В качестве исходного материала использовались порошки однофазных соединений  $Fe_xTiS_2$  с разным содержанием железа (от x = 0.5 до x = 0.9), предварительно полученные методом твердофазного синтеза.

Выращенные монокристаллы представляли собой пластинки площадью 3 – 12 мм<sup>2</sup> и толщиной около 30 мкм (рисунок 4.18).

Монокристалл №1





Монокристалл №3



 $Fe_{0.43}Ti_{0.86}S_2$ 

Date :5 Mar 201

Signal A = SE1 Photo No. = 39

EHT = 20.00 kV

 $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$ 

Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.86</sub>S<sub>2</sub>

Рисунок 4.18 – Изображение поверхности монокристаллов различных составов.

С помощью рентгеновского флуоресцентного анализа (Nanohunter), электронно-зондового микроанализа и рентгеновского дифракционного анализа была проведена аттестация полученных монокристаллов. Максимально близкий по составу к ожидаемому Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> образец имел состав Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>. Изображение с его поверхности и результаты электронно-зондового микроанализа, из которых был рассчитан состав, представлены на рисунке 4.19. На рентгенограмме, снятой с поверхности образца, наблюдались только рефлексы типа (00*l*), что указывает на ориентацию оси *c* перпендикулярно плоскости кристалла (рисунок 4.20). Структура этого относится к тригональной сингонии (пространственная группа **P3m1**), также как и TiSe<sub>2</sub>.



Рисунок 4.19 – Электронное изображение поверхности образца Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> и спектр.



Рисунок 4.20 – Дифракционная картина с поверхности образца Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2.</sub>

Результаты измерений температурных зависимостей намагниченности монокристалла  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  при ориентации поля параллельно и перпендикулярно оси *c* представлены на рисунке 4.21. На температурных зависимостях намагниченности, измеренных при ориентации поля *H* || *c* наблюдается спад в окрестности 70 К, а при измерении в плоскости образца (*H*  $\perp$  *c*) при этой же температуре имеет место максимум намагниченности. Поведение намагниченности имеет ярко выраженный анизотропный характер. Эти данные указывают на фазовый переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние при охлаждении образца ниже критической температуры *T*<sub>crit</sub>  $\approx$  70 К. Заниженное значение критической температуры, по сравнению со значением, полученным для поликристаллического образца (параграф 4.1) связано, очевидно, с меньшей концентрацией железа в соединении.

Наличие большой магнитокристаллической анизотропии в этом соединении проявляется также и при измерении полевых зависимостей намагниченности, представленных на рисунке 4.22.



**Рисунок 4.21** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные на монокристалле  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  в режимах FC и ZFC в магнитном поле H = 1 кЭ, приложенном вдоль оси *с* и в плоскости образца.

При приложении магнитного поля вдоль оси c намагниченность достигает больших значений в относительно малых полях, тогда как при намагничивании в плоскости даже в высоком поле H = 70 кЭ намагниченность остается существенно ниже.



**Рисунок 4.22** – Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К на монокристалле  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  в магнитных полях, приложенных перпендикулярно плоскости кристалла (вдоль оси *c*) и в плоскости образца.

Как следует из данных, представленных на рисунке 4.22 величина спонтанного магнитного момента в расчете на ион железа в монокристалле  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_{2.}$  составляет около 1.7 µв, что существенно ниже значения, полученного из анализа результатов нейтронографии (~ 2.9 µв) для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> (см. 4.1.4). Такое различие может быть обусловлено различием в их структурном и магнитном состоянии. Так если соединение  $Fe_{0.5}TiS_2$  имеет моноклинную структуру типа Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, которая является результатом упорядочения атомов Fe и вакансий в катионных слоях, то отношение металл/халькоген в монокристалле  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  составляет 2.68, кроме того, согласно рентгеновским данным (рисунок 4.20) его структура является гексагональной, что указывает на отсутствие упорядочений в катионных слоях. Существование дефицита катионов в  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  по отношению к структуре типа  $Cr_3S_4$ , в которой чередуются полностью заполненный и наполовину заполненный слои катионов, позволяет сделать заключение о том, что в кристалле  $Fe_{0.44}Ti_{0.9}S_2$  полный слой должен содержать не только атомы одного сорта (Ti), но и значительную долю атомов Fe. В таком случае из-за отрицательного межслойного взаимодействия магнитное упорядочение этого соединения скорее можно охарактеризовать как ферримагнитное, а намагниченность будет результатом неполной компенсации магнитных моментов атомов Fe, расположенных в соседних катионных слоях. Поэтому заниженное значение магнитного момента  $\mu_{\rm Fe}$  в исследованном монокристалле, повидимому, является следствием ферримагнитного упорядочения. Кроме того, учитывая наличие при перемагничивании в поле, магнитного гистерезиса не только направленном перпендикулярно плоскости кристалла, но и в поле, ориентированном в плоскости, можно предположить существование в нем неоднородностей в распределении намагниченности (кластеров).

Грубая оценка поля магнитной анизотропии путем экстраполяции кривых, измеренных вдоль оси c и в плоскости образца, до их пересечения дает значение поля анизотропии около  $H_a$ = 200 кЭ, которое представляется чрезвычайно высоким для соединений, магнетизм которых обусловлен присутствием ионов железа. По-видимому, большой наличие магнитокристаллической анизотропии одноионной природы в таких железосодержащих халькогенидах со слоистой структурой обуславливает их высокие гистерезисные свойства. Полученные нами данные для Fe0.44Ti0.9S2 в целом согласуются с результатами измерения намагниченности монокристаллов  $Fe_xTiS_2$  с меньшим содержанием (до x = 0.33). Значение коэрцитивной силы при перемагничивании монокристалла Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> в направлении перпендикулярном плоскости кристалла при 2 К составляет около 8 кЭ, т.е. примерно в 6 раз ниже, чем в поликристаллическом образце Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> (см. рисунок 4.7). Такое различие может быть связано с различием в структуре образцов, в частности, в распределении атомов Fe и

вакансий по слоям и степенью их упорядочения. Следует отметить, что в работе [48] для образца Fe<sub>0.33</sub>TiS<sub>2</sub> было получено при 4.2 K значение  $H_c$  около 10 кЭ. Большая магнитокристаллическая анизотропия и высокие значения коэрцитивной силы в исследуемых железосодержащих слоистых соединениях, по-видимому, связаны с неполным замораживанием орбитального момента ионов железа. Действительно, эксперименты по ренгеновскому круговому дихроизму проведенные на образцах Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> содержанием железа в интервале  $0.1 \le x \le 0.33$  выявили значительный орбитальный вклад в полный магнитный момент атомов Fe, который варьируется в пределах  $0.7 \mu_B$  для x = 0.1 до  $0.3 \mu_B$  для x = 0.33.

На рисунке 4.23 показаны изменения в поведении намагниченности монокристалла Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> с полем при увеличении температуры.



**Рисунок 4.23** – Полевые зависимости намагниченности при разных температурах для монокристалла Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>, измеренные в магнитном поле перпендикулярном плоскости кристалла.

Видно, что коэрцитивная сила убывает с температурой практически исчезает при нагревании T = 50 K, что обусловлено термической активацией смещения доменных границ, как и в поликристаллическом образце. Однако, обращает на себя внимание, что в отличие от соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, в котором наблюдается метамагнитный AФ-Ф переход (см. рисунок 4.7), в монокристалле Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>, судя по полученным зависимостям M(H), подобный переход отсутствует. Полученные данные позволяют предположить, что магнитное упорядочение в исследованном монокристаллическом образце Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> является ферримагнитным.

## 4.2 Влияние замещения по подрешетке халькогена на структуру и магнитные свойства соединений Fe0.5TiS2-уSey

В параграфе 4.1 были представлены результаты детального физических свойств интеркалированного атомами Fe дисульфида титана Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>. Относительно родственного соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> на основе диселенида титана из литературы известно [65], что при охлаждении ниже температуры Нееля  $T_N \sim 135$  K в нем возникает наклонная AФ-структура, в которой магнитные моменты атомов Fe упорядочены антиферромагнитно и расположены под углом около 74.4° к плоскости слоев. Период AФ структуры в этом соединении удвоен вдоль осей *a* и *c* по отношению элементарной ячейке кристаллической структуры. Величина магнитного момента Fe составляет (2.98 ± 0.05) µв. Антиферромагнитное упорядочение в Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> сопровождается анизотропными спонтанными магнитострикционными деформациями кристаллической решетки [65, 66].

С целью выяснения роли соединения-матрицы TX<sub>2</sub> в формировании магнитного порядка в подсистеме интеркалированных атомов железа далее будут представлены результаты исследования соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>, в которых сера замещается селеном.

#### 4.2.1 Кристаллическая структура и электрические свойства соединений Fe0.5TiS2-ySey

Нами выполнен твердофазный синтез соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  во всем концентрационном диапазоне. Установлено, что замещение в подрешетке халькогена не приводит к смене симметрии кристаллической решетки. Согласно данным рентгеновского анализа все соединения являются однофазными и кристаллизуются в моноклинной сингонии (структурный тип Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>); их структура описывается одной и той же пространственной группой *I*12/*m*1 с параметрами  $a = a_0\sqrt{3}$ ,  $b = a_0$ ,  $c = 2c_0$ , где  $a_0$  и  $c_0$  параметры исходной гексагональной ячейки матрицы TiX<sub>2</sub>. В качестве примера на рисунке 4.24 приведена дифрактограмма образца среднего состава Fe<sub>0.5</sub>TiSSe.



**Рисунок 4.24** – Дифрактограмма соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSSe. Символы – экспериментальный спектр, сплошная линия – расчётный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Вертикальные штрихи – позиции брегговских рефлексов.

Изменение параметров решетки и объема элементарной ячейки в системе Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> при замещении показано на рисунке 4.25. Как и следовало ожидать, концентрационные зависимости оказались линейными, что характерно для однородных твердых растворов. Значения параметров решетки, полученные нами для крайних составов: a = 5.927(2) Å, b = 3.428(2) Å, c = 11.458(6) Å,  $\beta = 90.11(2)^{\circ}$  для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> и a = 6.274(1) Å, b = 3.594(8) Å, c = 11.953(4) Å,  $\beta = 89.65(7)^{\circ}$  для Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> – оказались в хорошем согласии с литературными данными [66, 106]. Монотонный рост параметров решетки и увеличение объема элементарной ячейки с ростом концентрации селена обусловлены бо́льшим радиусом иона Se<sup>2-</sup> (r = 1.840 Å) по сравнению с S<sup>2-</sup> (r = 1.700 Å) [114]. Относительные изменения параметров решетки составляют:  $\Delta a/a \approx 5.85$  %,  $\Delta b/b \approx 4.9$  % и  $\Delta c/c \approx 4.3$  % при y = 2, что указывает на анизотропные деформации в рассматриваемой системе при замещении.



Рисунок 4.25 – Зависимости кристаллографических параметров и объема элементарной ячейки от концентрации селена в соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y.</sub>

Температурные зависимости электрического сопротивления для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-v</sub>Se<sub>v</sub> представлены на рисунке 4.26. Синтезированное нами исходное соединение TiSe<sub>2</sub> имеет аномалию при температуре Т ~ 150 К, связанную с переходом в состояние с состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП), что хорошо согласуется с литературными данными [13]. Зависимость  $\rho(T)$  для TiS<sub>2</sub> не имеет никаких аномалий и демонстрирует монотонный рост с увеличением температуры, что также согласуется с литературными данными [48]. В интеркалированном атомами железа соединении  $Fe_{0.5}TiSe_2$  на зависимости  $\rho(T)$  также наблюдается аномалия в примерно той же области температур, что и в TiSe<sub>2</sub>. Однако, как уже отмечалось выше, в соединении Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> при температуре 135 К происходит фазовый переход антиферромагнетизм [65, 115]. Вероятнее парамагнетизм всего аномалия электросопротивления в Fe0.5TiSe2 как раз и обусловлена этим переходом, хотя нельзя исключать влияния структурных изменений в этой же области температур. Как и в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_2$  (y = 0) и  $Fe_{0.5}TiSe_2$  (y = 2), для промежуточных составов наблюдаемые особенности имеют магнитную природу.



Рисунок 4.26 – Температурные зависимости электросопротивления для соединений Fe0.5TiS2-уSey.

Ha рисунке 4.27 приведена концентрационная зависимость величины электросопротивления при T = 10 K, которое близко к остаточному сопротивлению, для исходных соединений-матриц TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> и соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>. Как видно, значения  $\rho(T)$ = 10 К) для интеркалированных соединений выше, чем в матрицах, а его температурная зависимость имеет куполообразный вид с максимумом при равном соотношении халькогенов сера/селен. Следует отметить, что подобные изменения остаточного сопротивления наблюдаются во многих бинарных металлических сплавах, являющихся неупорядоченными твердыми растворами (правило Нордгейма). Как видно, электросопротивление смешанного соединения-матрицы TiSSe также превосходит значение  $\rho(T = 10 \text{ K})$  незамещенных соединений TiS<sub>2</sub> и TiSe<sub>2</sub>.



**Рисунок 4.27** – Концентрационная зависимость электросопротивления при T = 10 К для исходных TiS<sub>2-</sub> <sub>у</sub>Se<sub>у</sub> и интеркалированных Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>у</sub> соединений.

#### 4.2.2 Магнитные и магниторезистивные свойства соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  в интервале температур (2 – 300) К приведены на рисунке 4.28. Как можно видеть, в том же интервале температур, что и на температурных зависимостях электросопротивления (см. рисунок 4.26), наблюдаются аномалии, что подтверждает предположения об их магнитной природе.

Для составов Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> богатых селеном не происходит существенного изменения вида зависимости  $\chi(T)$  в сравнении с исходным соединением Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub>. Учитывая, что максимум на зависимости  $\chi(T)$  для Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub>, связан с переходом из парамагнитного в AФ состояние, можно предположить, что и в соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> с концентрацией селена до y = 1 максимумы восприимчивости соответствуют температурам Нееля.

Более сложная ситуация наблюдается для соединений с малой концентрацией селена  $y \le 0.5$ . Как видно из рисунка 4.28, на зависимостях  $\chi(T)$  имеются две особенности. Возвращаясь к магнитному состоянию незамещенного соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> (параграф 4.1), отметим, что максимум, наблюдаемый при более высокой температуре, соответствует температуре Нееля и связан с переходом из парамагнитного в АФ состояние с несоизмеримой магнитной структурой, которая преобразуется в соизмеримую структуру при дальнейшем охлаждении (второй максимум при более низкой температуре  $T_t$ ).



**Рисунок 4.28** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-}$ уSe<sub>у</sub>, полученные в магнитном поле H = 1 кЭ.

Для получения дополнительной информации о магнитных характеристиках соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> нами был проведен анализ температурных зависимостей намагниченности в парамагнитной области. Стоит отметить, что в литературе наиболее часто для расчета эффективного магнитного момента берется интервал температур, незначительно выше температуры магнитного упорядочения. Для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> и Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> – это обычно интервал 150 K  $\leq T \leq$  350 K. Нами был проанализирован не только такой интервал, но и проведены дополнительные исследования в высокотемпературной области (900 – 1000) K, так как в области температур от 300 K до 700 K при исследовании соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> было выявлено нелинейное изменение обратной восприимчивости с температурой и наличие гистерезиса [104]. Такие изменения в поведении восприимчивости могут быть вызваны

изменениями в упорядочении вакансий и кристаллического поля с температурой. Из высокотемпературных данных для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> нами с использованием закона Кюри-Вейса были рассчитаны такие магнитные характеристики как эффективный магнитный момент на ионе железа  $\mu_{eff}$  и парамагнитная температура Кюри  $\Theta_p$ . Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> в температурных интервалах (200 – 300) К и (900 – 1000) К представлены на рисунках 4.29*a* и 4.29*c*, соответственно, примеры расчета величин  $\mu_{eff}$  – на рисунках 4.29*b* и 4.29*d*, а концентрационные зависимости полученных значений  $\mu_{eff}$  и  $\Theta_p$  – на рисунке 4.30. Также на рисунке 4.30 представлена концентрационная структуру ( $T_N^{IC-AF}$ ) и критической температуры перехода в соразмерную ( $T_t^{C-AF}$ ).



**Рисунок 4.29** – Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-v}Se_v$  и примеры расчета  $\mu_{eff}$ .

Как следует из рисунка 4.30, зависимость температуры Нееля носит немонотонный характер с минимумом при y = 1. Учитывая, что доминирующим обменным взаимодействием в этих объектах с металлическим типом проводимости является косвенный обмен через электроны проводимости, такое изменение  $T_N(y)$  может быть обусловлено увеличением

электрического сопротивления из-за замещения, так как максимум сопротивления как раз приходится на эту концентрацию. Рост сопротивления из-за увеличения беспорядка в анионной подсистеме при замещении приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов и к уменьшению эффективности обменного взаимодействия.



**Рисунок 4.30** – Концентрационные зависимости критических температур магнитных превращений (*a*), парамагнитной температуры Кюри (*b*) и эффективного магнитного момента в расчете на атом Fe для системы Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (*c*). На зависимостях  $\mu_{eff}(y)$  и  $\Theta_p(y)$  кружками обозначены значения, рассчитанные из интервала (200 – 300) К, а ромбиками – из интервала (900 – 1000) К.

Обращает на себя внимание существенное различие в концентрационных зависимостях парамагнитной температуры Кюри, рассчитанных по данным из разных температурных интервалов (рисунок 4.30*b*). Значения  $\Theta_{p}$ , полученные из данных по восприимчивости в интервале (200 – 300) К в основном имеют положительный знак, а по интервалу (900 – 1000) К они не только отрицательны, но и достаточно велики по модулю. Как известно, знак

парамагнитной температуры Кюри характеризует преобладающее обменное взаимодействие в магнетике. Положительный знак  $\Theta_p$  для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> рассматривался ранее в литературе, как дополнительный аргумент в пользу его ферромагнитного состояния. Однако вся совокупность полученных нами данных, включая отрицательные значения  $\Theta_p$ , однозначно указывают на то, что соединение Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> является антиферромагнетиком.

Значения эффективного магнитного момента на ионе железа, рассчитанные по разным температурным интервалам, также отличаются. По интервалу (200 – 300) К  $\mu_{eff}$  ниже значения 4.89 µв для свободного иона Fe<sup>2+</sup> при g = 2 и варьируются в пределах (3.6 – 4.2) µв с тенденцией к росту с увеличением концентрации селена. Такая же тенденция наблюдается и для значений  $\mu_{eff}$ , рассчитанных по высокотемпературному интервалу, но при этом полученные величины оказались выше и в соединении Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub>  $\mu_{eff}$  достигает максимального значения 4.8 µв. Такие результаты, по-видимому, являются следствием изменения степени гибридизации Fe 3*d*- и Ti 3*d*-состояний, а также 3*d*-состояний Fe с *p*-состояниями халькогена при замещении в анионной подрешетке. Учитывая больший ионный радиус селена по сравнению серой увеличение межатомных расстояний при увеличении содержания селена, по-видимому, приводит к большей локализации 3*d* электронов и уменьшению их гибридизации с электронными состояниями матрицы. Наличие такой гибридизации для Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> и Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> подтверждено спектроскопическими исследованиями [116, 117].



Рисунок 4.31 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.8</sub>Se<sub>0.2</sub>, полученные в различных магнитных полях и режимах.

Для получения дополнительной информации 0 природе аномалий, наблюдаемых на температурных зависимостях магнитной восприимчивости, были проведены измерения намагниченности в разных магнитных полях в режимах FC и ZFC для замещенного соединения Fe0.5TiS1.8Se0.2 (рисунок 4.31). Эти измерения четко показали, что в этом соединении, как и в незамещенном  $Fe_{0.5}TiS_2$ , при охлаждении происходят два магнитных превращения, которые сопровождаются

аномалиями на зависимостях  $\chi(T)$ : переход из парамагнитного состояния в АФ состояние с несоизмеримой структурой при  $T_{\rm N} = 128$  К и затем при дальнейшем охлаждении переход к соизмеримой АФ структуре при  $T_{\rm t} = 112$  К.

Замещение серы селеном в соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> существенным образом влияет и на поведение намагниченности под действием магнитного поля. На рисунке 4.32 представлены полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К.



**Рисунок 4.32** – Полевые зависимости намагниченности для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$ , измеренные при *T* = 2 K.

Процесс перемагничивания соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с малыми концентрациями селена (y < 0.5) при низких температурах сопровождается большим гистерезисом и остаточной намагниченностью, так же как и в незамещенном соединении  $Fe_{0.5}TiS_2$ .



**Рисунок 4.33** — Концентрационная зависимость коэрцитивной силы при T = 2 К в системе соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>.

Концентрационная зависимость коэрцитивной силы при T = 2 К для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-v</sub>Se<sub>v</sub> представлена на рисунке 4.33. Как видно ИЗ рисунка, значение Н<sub>с</sub> максимальное = 56 κЭ для состава Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.7</sub>Se<sub>0.3</sub>. наблюдается Дальнейшее увеличение концентрации селена приводит трансформации петель, измеренных 90 кЭ. В полях до И сопровождается значительным сужением гистерезиса петель уменьшением И намагниченности. При у > 0.5 зависимости

*М*(*H*) приближаются к линейным, что может указывать на усиление отрицательных обменных взаимодействий. На основании этих данных было сделано предположение о необходимости проведения исследований в более высоких магнитных полях.

Эволюцию перехода АФ-Ф с температурой можно проследить на рисунке 4.34 и рисунке 4.35, на которых представлены полевые зависимости намагниченности, полученные при различных температурах для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.8</sub>Se<sub>0.2</sub> и Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, соответственно. Для обоих соединений, также, как и для  $Fe_{0.5}TiS_2$ , при T = 2 К наблюдается смещенная петля гистерезиса после охлаждения образца в поле 70 кЭ от температуры выше T<sub>N</sub>, что свидетельствует 0 присутствии как ферромагнитных, так И антиферромагнитных взаимодействий. При повышении температуры величина гистерезиса *∆Н* уменьшается и, когда, как и в случае  $Fe_{0.5}TiS_2$  (см. рисунки 4.7 и 4.8), она становится меньше критического поля  $A\Phi$ - $\Phi$ перехода, наблюдаются ярко выраженные метамагнитные переходы. Дальнейший рост температуры приводит к переходу в парамагнитное состояние, о чем свидетельствует бриллюэновский вид полевой зависимости намагниченности (кривые при 140 К).



**Рисунок 4.34** – Полевые зависимости намагниченности для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.8</sub>Se<sub>0.2</sub>, полученные при различных температурах.



**Рисунок 4.35** – Полевые зависимости намагниченности для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.7</sub>Se<sub>0.3</sub>, полученные при различных температурах.



Рисунок 4.36 – Температурные зависимости электросопротивления для образца  $Fe_{0.5}TiS_{1.5}Se_{0.5}$ , полученные в магнитном поле H = 0 и H = 100 кЭ.

Тот факт, что при приложении магнитного поля в соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-</sub> <sub>у</sub>Se<sub>у</sub> с малыми концентрациями селена (0 <  $y \le 0.5$ ), как и в исходном соединении Fe0.5TiS2 происходит ΑΦ-Φ переход, подтверждается также полученными нами данными 0 поведении магнитосопротивления. Из рисунка 4.36, на котором представлены температурные зависимости электросопротивления В нулевом магнитном поле и при H = 100 кЭ, видно, что приложение магнитного поля Н

= 100 кЭ снижает электросопротивление образца Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.5</sub>Se<sub>0.5</sub> ниже температуры магнитного упорядочения. Максимальное падение сопротивления происходит при минимальной температуре в отличие от ферромагнетиков, у которых максимальный магниторезистивный эффект наблюдается в окрестности температуры Кюри.



Рисунок 4.37 – Полевые зависимости магнитосопротивления для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с y = 0, 0.3, 0.5, полученные при низких температурах.

На рисунке 4.37 представлены полевые зависимости магнитосопротивления  $\Delta \rho / \rho =$  $[(\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$  как для исходного образца Fe0.5TiS<sub>2</sub>, так и для замещенных Fe0.5TiS<sub>1.7</sub>Se0.3 и Fe0.5TiS1.5Se0.5. Как видно из рисунка, наблюдаемый АФ-Ф переход в соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.7</sub>Se<sub>0.3</sub> и Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.5</sub>Se<sub>0.5</sub> при низких температурах сопровождается меньшим (в  $Fe_{0.5}TiS_2$ ), сравнении с но все же значительным падением электросопротивления на 12 % и 17 %, соответственно. Очевидно, что меньшее по абсолютной величине значение магнитосопротивления является следствием повышенного остаточного сопротивления по сравнению с незамещенными соединениями.

При этом значение критического поля с увеличением концентрации селена возрастает с 62 кЭ для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> до 84 кЭ для Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.5</sub>Se<sub>0.5</sub>.

#### 4.2.3 Магнитная структура соединений Fe0.5TiS2-ySey

Чтобы выяснить, как изменяется магнитная структура соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  при замещении по подрешетке халькогена, было проведено нейтронографическое исследование образцов с различной концентрацией селена (y = 0, 0.5, 1, 1.5). Нейтронограммы, полученные при температуре 2K, представлены на рисунке 4.38. Результаты нейтронографического эксперимента для соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$  (y = 0) были представлены и проанализированы в параграфе 4.1.3, а данные о магнитной структуре  $Fe_{0.5}TiSe_2$  были опубликованы ранее в работе [65].



Рисунок 4.38 – Нейтронограммы порошковых образцов  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_{y}$ , полученные при T = 2 К.

Как следует из рисунка 4.38, замещение серы селеном до концентрации y = 0.5 подавляет магнитные рефлексы, описываемые волновым вектором  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ , и приводит к появлению диффузных максимумов. Такое поведение может быть связано с подавлением дальнего антиферромагнитного порядка и с формированием кластеров с антиферромагнитными корреляциями ближнего порядка, которые сохраняются вплоть до низкой температуры T = 2 K. Волновой вектор ближнего антиферромагнитного порядка при T = 2 К для соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>1.5</sub>Se<sub>0.5</sub> был определен как несоразмерный с волновым вектором  $k \sim (0.31 \ 0 \ 0.27)$ . Однако увеличение содержания селена 1 привело к ДО v восстановлению дальнего = антиферромагнитного порядка, но с другим соразмерным волновым  $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ . Дальнейшее повышение концентрации селена (до y = 1.5, 2) уже не приводит к изменениям магнитной структуры. Обработка нейтронограмм методом полнопрофильного анализа, полученных при низкой температуре T = 2 К для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> с y = 1.5, 1, 0.5 показала, что лучшая сходимость результатов расчета с экспериментом наблюдается для случая, когда магнитные моменты направлены под углом (14 – 16)° к кристаллографическому направлению с. Результаты расчетов для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с y = 2, 1.5, 1, 0.5 представлены на рисунке 4.39. Расчеты были выполнены по нашей просьбе А.Ф. Губкиным.



**Рисунок 4.39** – Нейтронограммы порошковых образцов  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_{y}$ , полученные при T = 2 К. Символы – экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов, нижний ряд – на позиции магнитных рефлексов.

Схематическая визуализация рассчитанных магнитных структур Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> с y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2 представлена на рисунке 4.40. Результаты нейтронографии, таким образом, показали, что все соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> обладают АФ структурами и что увеличение межатомных расстояний при увеличении содержания Se приводит к изменению периода магнитной структуры от структуры с волновым вектором  $k = (1/4 \ 0 \ 1/4)$  при y < 0.5 к АФ структуре с волновым вектором  $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$  при y > 0.5. Такой переход происходит через несоизмеримую магнитную структуру.



**Рисунок 4.40** – Схематическая визуализация рассчитанных магнитных структур для соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  (y = 0, 0.5, 1, 1.5, 2).

## 4.2.4 Поведение намагниченности соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> в сверхсильных магнитных полях

На основании полученных нами данных о магнитных свойствах соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (y = 0, 0.5, 1, 1.5), представленных в этой работе, а также предыдущих исследований соединения Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> [65, 115] можно было сделать предположение о том, что в системе Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> с антиферромагнитным основным состоянием замещение серы селеном будет приводить к увеличению критического поля, необходимого для перехода от AΦ к ферримагнитному или ферромагнитному расположению магнитных моментов. Для проверки этого предположения часть образцов системы Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> с высоким содержанием селена была исследована в лаборатории высоких магнитных полей в Дрездене (Drezden High Magnetic Field Laboratory, HZDR, Rossendorf). Измерения намагниченности образцов Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> проводились на свободном порошке в импульсных магнитных полях до 600 кЭ при температурах от 2.5 до 120 К. Наиболее подробно были изучены соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2.5</sub>noneвые зависимости намагниченности для которых представлены на рисунке 4.41.



**Рисунок 4.41**– Полевые зависимости намагниченности для соединений для соединений  $Fe_{0.5}TiSe_2$  и  $Fe_{0.5}TiS_{0.5}Se_{1.5}$ , полученные при T = 2.5 K.

Из рисунка видно, что индуцированные полем фазовые превращения в Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (y = 1.5, 2) сопровождаются резким ростом намагниченности и существенным гистерезисом, что характерно для фазовых переходов первого рода. Для более точного определения величины критического поля  $H_{crit}$  перехода при каждой температуре были построены зависимости dM/dH(H), представленные на рисунке 4.42.



**Рисунок 4.42** – Полевые зависимости производной dM/dH для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> и Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>0.5</sub>Se<sub>1.5</sub> при различных температурах.



**Рисунок 4.43** – Температурные зависимости величины критического поля  $H_{crit}$  для соединений для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (y = 0, 1.5, 2).

Определенные таким образом значения *H*<sub>crit</sub> нанесены на график, представленный на рисунке 4.43, на котором также приведены значения Hcrit для соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$ , определенные в параграфе 4.1.2. Из рисунка 4.43 видно, что значение критического поля имеет максимальное значение  $H_{\rm crit} \sim 470~{\rm k}\Theta$ для состава Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> и уменьшается с понижением содержания селена. Такое поведение, по-видимому, обусловлено изменением энергии обменного

взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии, вызванных уменьшением межатомных расстояний при изменении соотношения сера/селен, имеющих разные ионные радиусы.

130

Как видно из рисунка 4.44, магнитный момент на атом Fe, полученный из измерений намагниченности в высоких полях для всех соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  существенно ниже величины  $gS = 4 \mu_B$  для иона железа  $Fe^{2+}$  (конфигурация  $3d^6$ ), а также ниже значения ~ 3  $\mu_B$ , полученного из анализа измерений нейтронной дифракции для соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$ . Поэтому магнитное состояние, индуцированное полем в  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  выше  $H_{crit}$ , по-видимому, является, ферримагнитным. Для достижения ферромагнитного упорядочения магнитных моментов Fe в этих соединениях необходимы более высокие магнитные поля.



Рисунок 4.44 – Температурные зависимости величины критического поля  $H_{crit}$  для соединений для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> (y = 0.5, 1.5, 2).

Комплексный анализ данных, полученных при измерении магнитосопротивления и намагниченности позволил получить концентрационную зависимость  $H_{crit}$  при низких температурах для системы Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>, представленную на рисунке 4.45.



**Рисунок 4.45** – Концентрационная зависимость величины критического поля *H*<sub>crit</sub> для соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> по данным измерений магнитосопротивления (треугольники) и по данным измерений намагниченности (кружки).

#### 4.3 Заключение к главе 4

Методом твердофазного ампульного синтеза получена серия поликристаллических соединений Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> ( $0 \le y \le 2$ ). Согласно данным рентгеновского анализа все соединения получены однофазными и представляют собой ряд твердых растворов замещения по анионной подрешетке во всем концентрационном диапазоне. Их кристаллическая структура является моноклинной (структурный тип Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) и описывается пространственной группой *I*12/*m*1. Установлено, что замещение серы селеном приводит к линейному росту объема элементарной ячейки, однако изменения параметров решетки с концентрацией носят анизотропный характер.

Результаты детального исследования влияния термообработок на фазовый состав и кристаллическую структуру соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$  показали, что различные термообработки при температурах ниже 1100 °С не приводят к полному разупорядочению ионов Fe и вакансий внутри катионных слоев и не оказывают существенного влияния на магнитное состояние. Однако, как установлено на примере соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub>, термообработки при низких температурах (350 °C) могут приводить к появлению второй фазы типа Fe<sub>1-δ</sub>S и, как следствие, к отклонению от стехиометрии основной фазы. С помощью измерений намагниченности, магнитосопротивления и нейтронной дифракции установлено, что все соединения Fe0.5TiS2-vSev  $(0 \le y \le 2)$  обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже  $T_N \sim 140$  K. На примере соединения  $Fe_{0.5}TiS_2$  (y = 0) показано, что установление дальнего антиферромагнитного порядка при охлаждении ниже T<sub>N</sub> сопровождается анизотропными деформациями кристаллической решетки. Установлено, что все соединения Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> обладают АФ структурами и что увеличение межатомных расстояний при увеличении содержания Se приводит к изменению периода магнитной структуры от AФ структуры с волновым вектором  $k = (1/4 \ 0 \ 1/4)$  при y < 0.5 к АФ структуре с волновым вектором  $k = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ 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 низких температур, что, по-видимому, обусловлено фрустрациями обменного ЛО взаимодействия, вызванными замещением серы селеном. Несоизмеримая АФМ структура выявлена также в соединениях с небольшой концентрацией (*y* < 0.5) в области температур сразу ниже *T*<sub>N</sub>, однако при дальнейшем охлаждении несоизмеримая трансформируется в соизмеримую АФМ структуру. По-видимому, несоизмеримая структуры должна существовать также и в области концентраций (0.5 < y < 1) при температурах близких к T<sub>N</sub>. Фазовая диаграмма, построенная на основании проведенных исследований системы Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-v</sub>Se<sub>v</sub> различными методами, представлена на рисунке 4.46.



**Рисунок 4.46** –Магнитная фазовая диаграмма системы  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$ , на которой введены следующие обозначения:  $\bigcirc$  –  $T_N$ , определенная из зависимостей  $\rho(T)$ ;  $\bigcirc$  –  $T_N$  формирования несоразмерной антиферромагнитной структуры при  $y \leq 0.5$  (IC-AF<sub>I</sub> – incommensurate antiferromagnetic structure,  $k = (\mu \ 0 \ v)$ ) и соразмерной удвоенной A $\Phi$  структуры (C-AF<sub>II</sub> – commensurate antiferromagnetic structure,  $k = (0.5 \ 0 \ 0.5)$ ), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub> – commensurate antiferromagnetic structure,  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ ), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub> – commensurate antiferromagnetic structure,  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ ), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub> – commensurate antiferromagnetic structure,  $k = (0.25 \ 0 \ 0.25)$ ), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub>), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub>), определенная из зависимостей M(T);  $\triangle$  –  $T_N$  формирования соразмерной антиферромагнитной структуры (C-AF<sub>I</sub>), определенная из зависимостей  $D_p(T)$ ;  $\blacklozenge$  и штриховка – область индуцированных полем состояний метастабильных состояний, определенная из анализа зависимостей M(H), полученных при различных температурах.

Как показано на фазовой диаграмме, замещение серы селеном в  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  не существенно изменяет величины температуры Нееля, которые варьируются в пределах (107 – 140) К с минимумом при y = 1. Учитывая, что согласно литературным данным косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости является основным в исследуемых соединениях, наличие такого минимума можно объяснить ослаблением обменного взаимодействия из-за уменьшения длины свободного пробега электронов и увеличения степени

их локализации, так как при этой концентрации наблюдается максимальное значение остаточного сопротивления.

Установлено, что в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  при  $T < T_N$  приложение магнитного поля индуцирует метамагнитный фазовый переход из АФ состояния в состояние с большой намагниченностью (ферромагнитное или ферримагнитное (ФИ)). Значение критического поля возрастает с увеличением содержания селена от ~ 50 кЭ для  $Fe_{0.5}TiS_2$  (y = 0) и достигает максимального значения около 470 кЭ для состава  $Fe_{0.5}TiSe_2$  (y = 2), что, по-видимому, связано с изменением отношения энергии анизотропии к энергии межподрешеточного обменного взаимодействия. Большая магнитокристаллическая анизотропия богатых серой соединений, связанная с существованием ненулевого орбитального момента атомов Fe, проявляется в необычно большом магнитном гистерезисе при перемагничивании. Оценка поля анизотропии на монокристаллическом образце Fe<sub>0.44</sub>Ti<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>, выращенном методом газотранспортных реакций, дала значение поля анизотропии около 200 кЭ. Обнаружено, что АФ-Ф(ФИ) переход в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с содержанием селена менее y = 0.5 сопровождается эффектом гигантского магнитосопротивления (до 27% для Fe0.5TiS2) и высокими значениями коэрцитивной силы ( $H_c \sim 60 \text{ к} \exists \text{для Fe}_{0.5} \text{TiS}_{1.7} \text{Se}_{0.3}$ ). Ниже некоторой критической температуры  $T_{\rm crit}$ , индуцированный полем переход АФ-Ф(ФИ) оказывается необратимым ( $T_{\rm crit} \sim 100$  К для Fe0.5TiS2). Возвращение из индуцированного метастабильного состояния в основное АФ состояние возможно после нагрева образцов до температуры выше 100 К и последующего охлаждения в отсутствии магнитного поля. Область составов и температур, в которой могут быть реализованы метастабильные состояния, показана на фазовой диаграмме наклонной штриховкой (рисунок 4.46).

Представленные результаты комплексного исследования системы  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  различными методами, а также наличие противоречивых литературных данных по магнитному состоянию  $Fe_{0.5}TiS_2$ , показывают, что определение типа магнитного упорядочения с использованием только данных магнитных измерений трудной задачей. Антиферромагнитные соединения  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с содержанием селена y < 0.5 проявляют уникальные свойства, поскольку, будучи намагниченными в высоких магнитных полях, они ведут себя как высокоэрцитивные ферромагнитные материалы. Формирование индуцированного магнитным полем метастабильного состояния указывает на наличие локального минимума свободной энергии (см. рисунок 4.47), включающей энергию обменного взаимодействия, энергию магнитокристаллической анизотропии, энергию Зеемана и магнитоупругую энергию.



**Рисунок 4.47** – Схема, иллюстрирующая формирование метастабильного состояния в соединениях  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  (y < 0.5) под действием приложенного магнитного поля.

### 5 СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА ПРИ ИНТЕРКАЛАЦИИ 4*f*–ЭЛЕМЕНТАМИ И СОВМЕСТНОЙ ИНТЕРКАЛАЦИИ 3*d*- И 4*f*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Как было отмечено в Главе 1, в литературе практически отсутствуют данные о дихалькогенидах переходных металлов, в структуру которых интеркалированы ионы редкоземельных элементов, обладающие незаполненной 4f-электронной оболочкой. В настоящей главе представлены результаты исследования структуры, кинетических и магнитных свойств соединений  $R_xTiSe_2$  и  $R_xFe_yTiSe_2$  (R = Gd, Dy) в широком интервале концентраций редкоземельных элементов (Gd, Dy), полученных прямой интеркалацией R-элементов в дихалькогенид титана. В данном случае в качестве исходной матрицы был выбран диселенид титана, как соединение, являющееся наиболее изученным среди других дихалькогенидов MX<sub>2</sub>. Также была произведена совместная последовательная интеркалация в матрицу TiSe<sub>2</sub> редкоземельных элементов и 3d-металов, в качестве последнего было выбрано железо.

Представленные в данной главе результаты опубликованы в работе [А8, А9, А10].

#### 5.1 Кристаллическая структура соединений $R_x$ TiSe<sub>2</sub> и $R_x$ FeyTiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy)

Как уже отмечалось, соединение-матрица TiSe<sub>2</sub> обладает тригональной кристаллической структурой типа CdI<sub>2</sub>. Для выяснения влияния интеркалации атомов Gd на структуру соединений, были получены порошковые рентгенограммы образцов соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> с концентрацией Gd от x = 0 до x = 0.33, которые вместе с расчетным профилем и разностными кривыми представлены на рисунке 5.1. Соединения  $Gd_xTiSe_2$  с содержанием Gd x < 0.25оказались однофазными, так как рентгенограммы не содержат посторонних рефлексов, которые могли бы быть отнесены к одному из реагентов последней стадии синтеза, или их соединениям. Другая ситуация наблюдается для составов с x = 0.25 и x = 0.33. На рентгенограммах, полученных для этих образцов, наблюдаются некоторые дополнительные рефлексы (обозначены звездочками на рисунке 5.1), которые могут быть связаны с присутствием вторых фаз или с формированием сверхструктуры из-за упорядоченного распределения ионов гадолиния между блоками Se-Ti-Se. Последнее наблюдалось в соединениях M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, интеркалированных 3dметаллами при содержании интеркалата  $x \ge 0.25$  [50]. При высоких концентрациях Gd ( $x \ge 0.33$ ) соединения имеют небольшое количество (~ 6 %) фазы состава GdSe2-6. Кроме этого, при обработке рентгенограммы соединения Gd<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub> наилучшей оказалась модель с

предположением, что некоторая часть атомов Ті расположена также расположена в слое между блоками Se–Ti–Se. Соединение Gd<sub>0.50</sub>TiSe<sub>2</sub> имело более 10 % посторонней фазы и далее рассматриваться не будет.



Рисунок 5.1 – Дифрактограммы длясоединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>. Символы – экспериментальные значения интенсивности. Сплошная линия – расчетный профиль. Внизу приведена разностная кривая. Вертикальные штрихи показывают положения брэгтовских рефлексов.

Образцы системы  $Dy_xTiSe_2$  также были аттестованы рентгеновскими методами. Установлено, что соединения  $Dy_xTiSe_2$  с содержанием Dy менее x = 0.25 являются однофазными, а при повышении концентрации диспрозия выявлено образование посторонней фазы на основе  $DySe_2$ . В соединении  $Dy_{0.25}TiSe_2$ количество второй фазы составляет ~ 8 %.

B обработки целом, В результате рентгенограмм было установлено, что при интеркалировании гадолинием и диспрозием диселенида титана основной мотив кристаллической структура сохраняется, а Rатомы располагаются в Ван-дер-Ваальсовых промежутках в позициях с октаэдрической координацией. Материал сохраняет структурный тип  $CdI_2$  и пространственную группу P3m1исходной решетки матрицы (TiSe<sub>2</sub>) вплоть до x =0.33. Параметры кристаллической решетки для соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> приведены на 5.2. Интеркалация рисунке редкоземельных атомов в обоих случаях приводит к монотонному росту параметра решетки а, параметр с а незначительно уменьшается с увеличением концентрации интеркалируемых атомов. Для сравнения на рисунке представлены также относительные изменения параметров решетки и для диселенида титана, интеркалированного 3dэлементами [118]. Хорошо видно, что

относительное изменение параметра c для систем  $R_x TiSe_2$  меньше, чем для  $M_x TiSe_2$ . Сжатие

кристаллической решетки соединений  $M_x TiSe_2$  в направлении перпендикулярном плоскости слоев при интеркалации Cr, Fe, Co или Ni до x=0.25 традиционно объясняется образованием дополнительных связей с участием 3*d*-электронов внедренных атомов. В данном случае сжатие решетки, по-видимому, связано с образованием ковалентноподобных связей внедренных атомов с решеткой матрицы.



**Рисунок 5.2** – Концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры соединений  $Gd_x TiSe_2$  и  $Dy_x TiSe_2$  (*a* и *c*) и относительные изменения параметров кристалличекой структуры соединений  $M_x TiSe_2$  (M = Cr, Fe, Co, Ni) [118] и  $R_x TiSe_2$  (R = Gd, Dy) (*b* и *d*).

При рассмотрении свойств совместно интеркалированных систем Gd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> и Dy<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> оказалось удобным разбить имеющийся набор соединений на группы, в которых фиксировано либо содержание редкоземельного элемента, либо содержание железа (приведены в таблице 2.1, Глава 2).

В результате анализа рентгенографических данных для всех изучаемых составов  $Gd_xFe_yTiSe_2$  и  $Dy_xFe_yTiSe_2$  было установлено, что при дополнительном интеркалировании железом основной мотив кристаллической структуры также сохраняется. Соединения сохраняют структурный тип  $CdI_2$  и пространственную группу  $P\bar{3}m1$  исходной решетки матрицы (TiSe<sub>2</sub>) для всех исследованных составов. В поведении параметров кристаллической решетки соединений  $Gd_xFe_yTiSe_2$  и  $Dy_xFe_yTiSe_2$  наблюдается общая тенденция к уменьшению параметра *c* при

добавлении железа в сравнении с  $R_x TiSe_2$ , а также при увеличении *x* либо *y* в  $R_x Fe_y TiSe_2$ . Такие особенности, возможно, связаны с дополнительным взаимодействием между интеркалированными атомами в слое.

На рисунке 5.3 для примера представлены концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки *a* и *c* для системы  $Gd_xFe_{0.10}TiSe_2$ . Для сравнения на этих же рисунках нанесены данные, полученные для системы  $Gd_xTiSe_2$ . Значение парметров *a* и *c* для  $Fe_{0.1}TiSe_2$  взяты из работы [64].



**Рисунок 5.3** – Концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры соединений  $Gd_xFe_{0.10}TiSe_2$  и  $Gd_xTiSe_2$ . Значение парметров *а* и *с* для  $Fe_{0.1}TiSe_2$  взяты из работы [64] (точка на графике *x* (Gd) = 0).

#### 5.2 Кинетические свойства соединений R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и R<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy)

Измерения кинетических свойств показали, что в исследованной области температур 110  $K \le T \le 300$  K для всех составов как систем  $Gd_xTiSe_2$  (x = 0.05 0.10; 0.2, 0.25; 0.33) и Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (x = 0.10; 0.25; 0.33) наблюдался линейный рост электросопротивления, что характерно для металлического состояния и указывает на преимущественно фононный механизм рассеяния носителей заряда (рисунок 5.4). В сравнении с чистым диселенидом титана, который по своим электрическим свойствам является полуметаллом с проводимостью 900 ( $Om^*cm$ )<sup>-1</sup> при комнатной температуре, все образцы системы обоих систем имеют более высокие значения электросопротивления, несмотря на увеличение концентрации электронов, вносимых в кристаллическую решетку атомами интеркаланта.



**Рисунок 5.4** – Температурные зависимости электросопротивления для соединений  $Gd_xTiSe_2(a)$  и  $Dy_xTiSe_2(b)$  при различном содержании R-ионов.

Как было отмечено в литературном обзоре (Глава 1, параграф 1.1) в соединении TiSe<sub>2</sub> наблюдается переход в состояние с ВЗП при  $T \sim 200$  К, сопровождающийся появлением аномалии, в частности, и на температурной зависимости сопротивления [13]. При интеркалации атомов гадолиния в диселенид титана оказывается достаточной концентрации x = 0.05 для подавления состояние с ВЗП. Однако другая ситуация наблюдается при внедрении диспрозия. На зависимости  $\rho(T)$  для состава Dy<sub>0.05</sub>TiSe<sub>2</sub> происходит отклонение от зависимости, характерной для металлического состояния, в том же интервале температур, в котором в TiSe<sub>2</sub> наблюдается переход в состояние с ВЗП (рисунок 5.5).



Рисунок 5.5 – Температурные зависимости электросопротивления для соединений TiSe<sub>2</sub> и Dy<sub>0.05</sub>TiSe<sub>2</sub>.

Поскольку внедрение диспрозия вносит меньшие структуры TiSe<sub>2</sub>, то это состояние может сохраниться и при интеркалации количеств малых диспрозия. Заметим, что начало перехода область более сдвигается В низких температур. Аналогичную тенденцию к уменьшению температуры начала ВЗП перехода В состояние с ΜЫ наблюдали для системы Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> [96]. Подавление состояния с ВЗП при внедрении малых количеств (х ~ 0.05 -

0.1) интеркаланта также имеет место и в других интеркалатных соединениях на основе диселенида титана [97]. Окончательный вывод о природе аномалии на зависимости  $\rho(T)$  для Dy<sub>0.05</sub>TiSe<sub>2</sub> можно будет сделать после дополнительных исследований.

Анализируя концентрационные зависимости электросопротивления для систем  $R_x$ TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy) (рисунок 5.6), можно увидеть существенные различия. В случае Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> величина электросопротивления при T = 273 K монотонно возрастает во всем концентрационном интервале внедренного диспрозия, причем до x = 0.25 зависимость сопротивления имеет линейный характер. Основываясь на полученных данных, можно полагать, что атомы диспрозия выступают лишь в качестве дополнительных центров рассеяния носителей заряда. В случае Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> концентрационная зависимость электросопротивления носит более сложный немонотонный характер. По-видимому, это эти различия обусловлены, прежде всего, изменениями в фазовом составе образцов при увеличении содержания R-ионов и с появлением фаз типа RSe<sub>2-x</sub>, обладающих полупроводниковыми свойствами.



**Рисунок 5.6** – Концентрационные зависимости электросопротивления для соединений  $R_x TiSe_2$  (R = Gd, Dy) гадолиния при T = 273 K.

Температурные зависимости электросопротивления для соединений  $R_xFe_yTiSe_2$  (R = Gd, Dy) представлены на Образцы рисунке 5.7. для удобства сравнения были разбиты на группы, фиксированный элемент и его концентрация выделены на рисунке синим цветом. Анализируя представленные зависимости, можно отметить, дополнительное что внедрение железа в систему с гадолинием Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> приводит к увеличению величины удельного электросопротивления, И уменьшению при интеркалации железа в

случае  $Dy_x TiSe_2$ . Более глубокий анализ поведения электросопротивления в зависимости от взаимного отношения концентраций R/Fe требует наличия большего количества образцов с различными *x* и *y*.



**Рисунок 5.7** – Температурные зависимости электросопротивления для соединений  $R_x Fe_y TiSe_2$  (R = Gd, Dy).

# 5.3 Магнитное состояние интеркалированных соединений $R_x$ TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy) и $R_x$ Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub>.

Исходное соединение TiSe<sub>2</sub> является парамагнетиком Паули [119] с величиной магнитной восприимчивости при комнатной температуре  $5.2*10^{-7}$  см<sup>3</sup>/г и характерной температурной зависимостью магнитной восприимчивости, связанной с переход в состояние с B3П ниже  $T \sim 200$  K [1]. Полученная нами зависимость  $\chi(T)$  для матрицы интеркалирования TiSe<sub>2</sub> (рисунок 5.8) аналогична представленной в литературе [13]. Рост восприимчивости TiSe<sub>2</sub> при охлаждении ниже 50 К очевидно связан с присутствием примесных атомов, обладающих локализованным магнитным моментом. После вычитания этого Кюри-Вейссовского низкотемпературного вклада, обусловленного наличием примесей, аномальное изменение паулевского вклада ниже 200 К, связанное переходом в ВЗП-состояние приобретает ярко выраженный характер (рисунок 5.8, вставка).



**Рисунок 5.8** – Температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединения TiSe<sub>2</sub>. На вставке: температурная зависимость  $\chi_0$  после вычитания вклада Кюри-Вейсса из общей восприимчивости.

Как и следовало ожидать, интеркалация атомов гадолиния и диспрозия приводит к значительному росту величины магнитной восприимчивости (рисунок 5.9) и изменению вида температурной зависимости. Как видно, на зависимости  $\chi(T)$  не видны особенности, связанные с ВЗП. Хотя, учитывая большую величину магнитного момента R-ионов, малые изменения паулевского вклада в магнитную восприимчивость вряд ли были бы заметны на фоне кюривейссовского. Все исследованные образцы в температурном интервале (10 – 350) К проявляют парамагнитное поведение с температурной зависимостью, которая достаточно хорошо описывается обобщенным законом Кюри-Вейсса. Как показано на вставках в рисунок 5.9 на примере составов x = 0.25, зависисимость обратной магнитной восприимчивости от температуры носит линейный характер. Следует отметить, что на зависимостях  $\chi(T)$  не были обнаружены какие-либо аномалии в области температур, соответствующих температурам Кюри и Нееля для металлических диспрозия ( $T_N = 178$  К,  $T_C = 85$  К) и гадолиния ( $T_C = 290$  К), что, наряду с данными рентгенографической аттестации указывает на отсутствие в образцах гадолиния и диспрозия в металлическом состоянии и свидетельствует о завершенности твердофазных реакций при синтезе образцов.



**Рисунок 5.9** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений  $R_x TiSe_2$  (R = Gd, Dy) в парамагнитной области. На вставках: температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для состава  $R_{0.25}TiSe_2$  (R = Gd, Dy).

В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  в соответствии с обобщенным законом Кюри-Вейса были определены величины  $\chi_0$ , *C* и  $\Theta$ р, а также рассчитана величина эффективно магнитного момента на R-ионе ( $\mu_{eff}/R$ ) для всех составов систем R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy). Полученные значения  $\mu_{eff}/R$  и  $\Theta$ р занесены в таблицу 5.1.

**Таблица 5.1** – Значения парамагнитной температуры Кюри ( $\Theta$ р) и эффективного магнитного момента на ионе R ( $\mu_{eff}/R$ ) для соединений R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy).

		0.05	0.1	0.2	0.25	0.33
Gd <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	$\mu_{\text{eff}}/\text{Gd}, \mu_{\text{B}}$	7.8±0.2	7.9±0.2	7.9±0.2	7.9±0.2	7.9±0.2
	<b>Ө</b> р, К	-9±5	-13±5	-11±5	-11±5	-12±5
Dy <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	$\mu_{\text{eff}}/\mathbf{D}\mathbf{y} \ \mu_{\text{B}}$	10.5±0.2	10.3±0.2	10.6±0.2	10.8±0.2	10.8±0.2
	<b>Ө</b> р, К	-8±5	-14±5	-10±5	-11±5	3±5

Как видно из таблицы, величина эффективного магнитного момента на редкоземельных ионах практически не зависит от состава соединений и составляет  $\mu_{eff} = (7.9\pm0.2) \mu_B$  для иона гадолиния и  $\mu_{eff} = (10.6\pm0.2) \mu_B$  для иона диспрозия, что соответствует значениям  $\mu_{eff} = 7.94 \mu_B$  и  $\mu_{eff} = 10.6 \mu_B$  для свободных ионов Gd<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> соответственно. Такое поведение магнитного момента показывает, что в отличие 3*d*-электронов переходных металлов, 4*f*-электроны редкоземельных ионов хорошо локализованы и не участвуют в образовании связей с Se–Ti–Se слоями. Это ожидаемо, поскольку замкнутые внешние электронные оболочки  $5s^25p^6$  ионов гадолиния и диспрозия достаточно хорошо экранируют магнитоактивную 4*f*-оболочку от влияния соседних атомов. В то же время величина  $\Theta$ р для обеих систем имеет небольшую
отрицательную величину, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий.

В низкотемпературной области на температурных зависимостях *dc*-восприимчивости, полученных в магнитном поле H = 1кЭ, для соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> и Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> наблюдаются максимумы при  $T \sim 9$  К и  $T \sim 3$  К, соответственно, связанные с формированием магнитного порядка (рисунок 5.10).



**Рисунок 5.10** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале 2 К – 30 К для соединений  $R_x TiSe_2$  (R = Gd, Dy). На вставках: *a*) температурные зависимости магнитной восприимчивости для состава Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (x = 0.1, 0.33) в различных магнитных полях: 1 – 40 кЭ, 2 – 25 кЭ, 3 – 5 кЭ; *b*) температурные зависимости *ас*-восприимчивости для Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (x = 0.1, 0.25).

Как можно заметить на вставке к рисунку 5.10*a*, максимум зависимости  $\chi$ (T) сдвигается в область более низких температур с увеличивающимся магнитным полем. Принимая во внимание отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри, такой сдвиг положения максимума восприимчивости свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении магнитных моментов Gd в Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> ниже критической температуры  $T_N \sim 9$  K. Эти взаимодействия носят, по-видимому, косвенный характер (типа РККИ) и осуществляются через электроны проводимости, учитывая металлический характер проводимости этих соединений (рисунок 5.4). Интересным кажется и то, что при низкой концентрации Gd (x = 0.1) магнитная

восприимчивость показывает дальнейший рост при охлаждении ниже  $T_N$  (рисунок 5.10*a*). Магнитное состояние этого состава, по-видимому, не является однородным из-за неоднородного распределения ионов Gd между трехслойными блоками Se–Ti–Se. Ниже  $T_N \sim 9$  K, полную магнитную восприимчивость составов Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> c  $x \sim 0.1$  можно представить, как суперпозицию парамагнитного вклада типа Кюри-Вейсса от матрицы TiSe<sub>2</sub> со слабо взаимодействующими между собой ионами Gd, распределенными в слое, а также вклада от областей (кластеров) с антиферромагнитно упорядоченными моментами гадолиния. Рост числа и объема таких областей с увеличением содержания Gd приводят, очевидно, к появлению трехмерного антиферромагнитного упорядочения при более высоком содержании Gd ( $x \ge 0.25$ ).

Для более подробного изучения магнитного состояния соединений Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> были проведены измерения *dc*-магнитной восприимчивости в режимах FC и ZFC (рисунок 5.10*b*), а также в переменном магнитном поле (рисунок 5.10*b*, вставка). Полученные данные, с учетом отрицательного значения парамагнитных температур Кюри ( $\Theta_p \sim -10$  K), так же, как и в системе Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, указывают на преобладание в нем антиферромагнитных обменных взаимодействий. Меньшие значения температуры Нееля в соединениях, интеркалированных диспрозием, по сравнению с Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, очевидно обусловлены меньшей величиной спина иона Dy (*S* = 5/2) по сравнению с Gd (*S* = 7/2).

На рисунке 5.11а и рисунке 5.11с показаны полевые зависимости намагниченности для соединений  $R_x$ TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy), полученные при T = 2 К. Вид зависимостей M(H)подтверждает предложение о наличии в этих системах АФ-упорядочения. Для соединений  $Gd_xTiSe_2$  зависимости M(H) имеют изменение в наклоне, заметный гистерезис в этой области и не достигают насыщения в поле H = 50 кЭ. Намагниченность соединений Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> также не достигают насыщения в таком поле. Для определения величины критического поля *H*<sub>c</sub> перехода были построены зависимости dM/dH(H), представленные на рисунке 5.11b и рисунке 5.11d. Величина  $H_c$  для соединений с гадолинием оказалась порядка  $H_c \sim 18$  кЭ, а для соединений с диспрозием  $H_c \sim 8$  кЭ. Такая низкая величина  $H_c$  может быть объяснена относительно слабым антиферромагнитным обменным взаимодействием между 4f-электронами ионов R и предполагает присутствие заметной анизотропии. В случае Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> магнитная анизотропия может быть обусловлена наличием орбитального момента у ионов диспрозия. В случае Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, учитывая, что гадолиний имеет нулевой орбитальный момент, можно предположить, что эта анизотропия является следствием анизотропии обменного взаимодействия вследствие квазидвумерного характера кристаллической структуры и существенной анизотропии проводимости самого исходного соединения TiSe<sub>2</sub> [13].

Оценка магнитного момента из зависимостей M(H), приходящегося на R-ион показала,

что значения  $\mu$  при H = 50 кЭ в два раза меньше значений  $\mu = gJ$  как для соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, так и для соединений Dy<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>. (из эксперимента  $\mu^{Dy} = (4.8 - 5) \mu_B$  в сравнении с теоретическим  $\mu = gJ = 10 \mu_B$  для Dy<sup>3+</sup>;  $\mu^{Gd} = (3.3 - 3.6)$  в сравнении с  $\mu = gJ = 10 \mu_B$  для Gd<sup>3+</sup>). Такие значения магнитного момента также свидетельствуют в высокой магнитной анизотропии в этих соединениях.



**Рисунок 5.11** – Полевые зависимости намагниченности, полученные при T = 2 К (*a*, *c*) и производной dM/dH (*b*, *d*) для соединений R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy).

Поскольку постоянных полей в 50 кЭ, используемых в наших измерениях, оказалось недостаточно для достижения насыщения, были выполнены измерения в импульсных полях до 350 кЭ. На рисунке 5.12 представлены кривые намагничивания для Gd<sub>0.2</sub>TiSe<sub>2</sub>, измеренные в импульсных полях ниже и выше  $T_N$ . Как видно, при температуре T = 4.2 К, намагниченность достигает насыщения при величине поля  $H_s \sim 90$  кЭ. При T = 15 К, то есть выше  $T_N$ , зависимость M(H) показывает парамагнитное поведение. Экстраполяция кривой M(H), полученной при 4.2 К от высоких полей до H = 0, позволила оценить величину намагниченности насыщения на ион Gd, которая составила ~ ( $7.3 \pm 0.3$ ) µ<sub>B</sub>, и является близкой к  $\mu = gJ = 7$  µ<sub>B</sub> для свободного иона Gd<sup>3+</sup>. Такой результат вместе с величиной эффективного магнитного момента также свидетельствует в пользу того, что 4*f*-электроны ионов Gd остаются изолированными в Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> в отличие от 3*d*-электронов 3*d*-металлов в M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>.



Рисунок 5.12 – Полевые зависимости намагниченности, полученные в импульсных полях при T = 4.2 К и T = 15 К для соединения Gd<sub>0.2</sub>TiSe<sub>2</sub>.

Лля исследования влияния дополнительной интеркалации железа на магнитные свойства соединений Gd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> рассмотрим две системы Gd<sub>0.1</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> и Gd<sub>x</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub>. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для этих соединений представлены на рисунке 5.13. Для всех исследованных составов, кроме Gd<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub>. в области температур (10 – 300) К наблюдается парамагнитное поведение, как и для исходных соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>.



**Рисунок 5.13** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости в области температур (70 – 300) К для соединений Gd<sub>x</sub>Fe<sub>v</sub>TiSe<sub>2</sub>.

Как и следовало ожидать, внедрение атомов железа и последующее увеличение его концентрации, приводит к росту магнитной восприимчивости, при этом вклад железа менее существенен, чем вклад гадолиния. Поэтому магнитная восприимчивость в соединениях системы с фиксированным содержанием гадолиния незначительно меняется при увеличении концентрации железа, поскольку, как уже говорилось, замкнутые внешние электронные оболочки  $5s^25p^6$  достаточно хорошо экранируют магнитоактивную 4*f*-оболочку от влияния соседних атомов.

В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  в парамагнитной области в соответствии с обобщенным законом Кюри-Вейсса были определены величины  $\chi_0$ , *С* 

и  $\Theta$ р и затем рассчитана величина эффективно магнитного момента на формульную единицу ( $\mu_{eff}^{u_{3M}}$ ) для всех имеющихся составов Gd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub>. Полученные значения  $\mu_{eff}^{u_{3M}}$  и  $\Theta$ р занесены в таблицу 5.2. Расчет эффективного магнитного момента на ионе железа ( $\mu_{eff}^{Fe}$ ) производился по формуле:

$$\left(\mu_{eff}^{u_{\mathcal{SM}}}\right)^{2} = x \cdot \left(\mu_{eff}^{Gd}\right)^{2} + y \cdot \left(\mu_{eff}^{Fe}\right)^{2},$$

в которой  $\mu_{eff}^{u_{3M}}$  вычислялся из экспериментальной зависимости  $\chi^{-1}(T)$ , *x* и *y* – концентрации гадолиния и железа в соединении Gd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub>,  $\mu_{eff}^{Gd}$  – магнитный момент на ионе гадолиния равный 7.94 µв. Величина 7.94 µв является оправданной, поскольку ни в одних литературных данных не встречалось такого случая, когда гадолиний находился бы в каком-либо другом состоянии. Также в пользу этого свидетельствуют предшествующие исследования системы Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, где также был получен эффективный момент (7.9±0.2) µв вне зависимости от состава соединений.

Величина парамагнитной температуры Кюри ( $\Theta$ р), в сравнении с величиной для соединений Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>. сохранила отрицательный знак и близкое абсолютное значение.

**Таблица 5.2** – Значения парамагнитной температуры Кюри ( $\Theta$ р) и эффективного магнитного момента формульную единицу ( $\mu_{eff}^{u_{3M}}$ ) и на ион железа ( $\mu_{eff}^{Fe}$ ) для соединений Gd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub>.

	х или у	<i>Ө</i> р, К	$\mu^{\scriptscriptstyle {\it U}\!{\scriptscriptstyle 3}\!{\scriptscriptstyle M}}_{e\!f\!f}$ , $_{\mu_{ m B}}$	$\mu_{e\!f\!f}^{Fe}$ , $_{\mu_{ m B}}$
	y = 0	-6±5	2.5±0.2	
Gd <sub>0.1</sub> Fe <sub>y</sub> TiSe <sub>2</sub>	<i>y</i> = 0.1		2.89±0.2	4.5±0.4
	<i>y</i> = 0.33	-12±5	3.43±0.2	4.1±0.4
Gd <sub>0.25</sub> Fe <sub>y</sub> TiSe <sub>2</sub>	<i>y</i> = 0.1	-10±5	4.1±0.2	2.3±0.4
	<i>y</i> = 0.2	-10±5	4.2±0.2	3.1±0.4
	x = 0	-18 [9]	1.3 [78]	4.2 [78]
Gd <sub>x</sub> Fe <sub>0.1</sub> TiSe <sub>2</sub>	<i>x</i> = 0.2	-11±5	3.8±0.2	3.9±0.4
	<i>x</i> = 0.25	-10±5	4.1±0.2	2.7±0.4
	<i>x</i> = 0.33	-9±5	4.7±0.2	3.1±0.4

В наиболее полной системе  $Gd_xFe_{0.1}TiSe_2$  можно отметить тенденцию к уменьшению значения эффективного магнитного момента с ростом концентрации гадолиния. Такое поведение может быть связано с гибридизацией 3*d*-состояний Fe с состояниями TiSe<sub>2</sub> (подобно соединениям  $M_xTiSe_2$ ) и/или электронными состояниями R-ионов. В пользу такого предположения свидетельствует и наблюдаемое сжатие кристаллической решетки вдоль оси *с* (рисунок 5.3), что, в случае соединений  $M_xTiSe_2$  (М – 3*d*-металл) также традиционно связывается с гибридизацией 3*d*-орбиталей атомов M с 3*d*-состояниями титана и *p*-состояниями селена.

При обработке температурных зависимостей на зависимости  $\chi^{-1}(T)$  для состава Gd<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub> была обнаружена аномалия, в виде отклонения от линейного хода при температуре около 58 К (рисунок 5.14). В работе [64] для состава Fe<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub> было обнаружено наличие магнитного упорядочения вблизи 60 К, которое интерпретировалось как антиферромагнитный переход. Очевидно, учитывая этот факт, можно предположить, что при охлаждении в образце Gd<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub> сначала происходит упорядочение магнитных моментов Gd, по-видимому, происходят при более низких температурах.

Чтобы выяснить эффект совместного интрекалирования атомов Gd и Fe на магнитное поведение диселенида титана были выполнены измерения зависимостей M(H) в импульсных магнитных полях для образцов Gd<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> и Gd<sub>0.2</sub>TiSe<sub>2</sub>. Эти данные представлены на рисунке 5.15.



Рисунок 5.14 – Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости для соединения Gd<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.33</sub>TiSe<sub>2</sub>.

**Рисунок 5.15** – Кривые намагничивания образцов Gd<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> и Gd<sub>0.2</sub>TiSe<sub>2</sub>, измеренные при 4.2 К в импульсных магнитных полях.

Как следует из рисунка 5.15, образец  $Gd_{0.2}Fe_{0.1}TiSe_2$ , содержащий гадолиний и железо, в интервале полей от 80 кЭ до ~ 180 кЭ обладает меньшим магнитным моментом в расчете на формульную единицу по сравнению с образцом, содержащим только гадолиний, однако в более

высоких полях наблюдается обратная ситуация. Такое различие в поведении намагниченности этих образцов можно объянить в предположении, что магнитные моменты атомов Gd и Fe ориентированы в противоположных направлениях и магнитное упорядочение в этом соединении является ферримагнитным. Следует отметить, что именно антипараллельное упорядочение магнитных моментов атомов редкой земли и переходного металла наблюдается в интерметаллических соединениях редкая земля – переходный металл.

Влияние интеркалации железа на магнитные свойства соединений Dy<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> и Dy<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> представлены рисунке 5.16, там же для удобства обсуждения приведены данные для соединения Gd<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub>. Видно, что восприимчивость соединения с диспрозием наибольшая, как это и следовало ожидать.



**Рисунок 5.16** – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений R<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy, Lu).

В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  в парамагнитной области в соответствии с обобщенным законом Кюри-Вейсса были рассчитаны величины эффективно магнитного момента на формульную единицу и затем на ион железа (таблица 5.3). Значения  $\mu_{eff}$  на редкоземельном ионе брались равными  $\mu_{eff}/Gd = 7.94$ ,  $\mu_{eff}/Dy = 10.6$  и  $\mu_{eff}/Lu = 0$ , как для свободных ионов Gd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>.

Соединение	$\mu_{e\!f\!f}^{_{u\!3\!M}}$ , $_{\mu_{ m B}}$	$\mu^{\scriptscriptstyle Fe}_{\scriptscriptstyle e\!f\!f}$ , $_{\mu_{ m B}}$
Fe <sub>0.1</sub> TiSe <sub>2</sub>	1.3 [78]	4.2 [78]
$Lu_{0.1}Fe_{0.1}TiSe_2$	1.4±0.2	4.5±0.4
$Gd_{0.1}Fe_{0.1}TiSe_2$	2.9±0.2	4.1±0.4
$Dy_{0.1}Fe_{0.1}TiSe_2$	4.4±0.2	3.1±0.4

**Таблица 5.3** – Значения эффективного магнитного момента формульную единицу ( $\mu_{eff}^{^{u3M}}$ ) и на ион железа ( $\mu_{eff}^{^{Fe}}$ ) для соединений R<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy, Lu).

Как следует из таблицы 5.3, значение эффективного магнитного  $\mu_{eff}^{Fe}$  в соединениях, интеркалированных совместно атомами железа редкоземельных металлов (Lu, Gd, Dy) и близки к значению, полученному для Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub>, и ниже значения 4.89 µ<sub>B</sub> для свободного иона Fe<sup>2+</sup> при g = 2, что, как отмечалось в параграфе 4.2.2, является результатом гибридизации Fe 3*d*- и Ti 3*d*- состояний, а также 3*d*-состояний Fe с *p*-состояниями халькогена. Меньшее значение в Dy<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub>, по-видимому, обусловлено большим сжатием решетки в направлении перпендикулярном плоскости слоев (см. рисунок 5.2).

#### 5.4 Заключение к главе 5

Впервые путем прямой интеркалации R-элементов в дихалькогенид титана синтезированы соединения  $R_x TiSe_2$ , интеркалированные редкоземельными элементами (R = Gd, Dy), а также соединения  $R_x Fe_y TiSe_2$ , интеркалированные совместно атомами редкоземельных элементов (R = Gd, Dy, Lu) и атомами Fe, и проведены исследования их кристаллической структуры, кинетических и магнитных свойств соединений в широком интервале концентраций редкоземельных элементов.

Установлено, что при интеркалации атомов Gd и Dy в матрицу TiSe<sub>2</sub> основной мотив кристаллической структура сохраняется, а R-атомы располагаются в Ван-дер-Ваальсовых промежутках в позициях с октаэдрической координацией. Материал сохраняет структурный тип CdI<sub>2</sub> и пространственную группу  $P\bar{3}m1$  исходной решетки матрицы TiSe<sub>2</sub> вплоть до x = 0.33. Интеркалация редкоземельных атомов к монотонному росту параметра решетки *a*, а параметр *c* незначительно уменьшается с увеличением концентрации интеркалируемых атомов; при этом для систем R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> относительное изменение среднего межслоевого параметра,

характеризуемого параметром решетки *с*, оказалось меньше, чем при интеркалации атомов переходных металлов. В данном случае сжатие решетки, по-видимому, связано с образованием ковалентноподобных связей внедренных R атомов с решеткой матрицы.

Показано, что по сравнению с чистым диселенидом титана все образцы  $R_x TiSe_2$  имеют более высокие значения электросопротивления по сравнению  $TiSe_2$ , несмотря на увеличение концентрации электронов, вносимых в кристаллическую решетку атомами интеркаланта, однако при этом они имеют металлический тип проводимости

Установлено, что величина эффективного магнитного момента на редкоземельных ионах практически не зависит от состава соединений и составляет  $\mu_{eff} = (7.9 \pm 0.2) \mu_B$  для иона гадолиния и  $\mu_{eff} = (10.6 \pm 0.2) \,\mu_B$  для иона диспрозия, что соответствует значениям  $\mu_{eff} = 7.94 \,\mu_B$ и  $\mu_{eff} = 10.6 \mu_B$  для свободных ионов Gd<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> соответственно. Такое поведение магнитного момента показывает, что, как и можно было ожидать, 4f-электроны редкоземельных ионов в отличие 3*d*-электронов переходных металлов хорошо локализованы и не участвуют в образовании связей с Se-Ti-Se слоями. Для соединений R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (R = Gd, Dy) получены небольшие отрицательные значения  $\Theta$ р, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Анализ результатов измерений магнитной воприимчивости и намагниченности позволяет заключить, что в соединениях  $Gd_xTiSe_2$  с содержанием Gd больше x = 0.25 ниже температуры Нееля  $T_{\rm N} \sim 9$  К формируется антиферромагнитное упорядочение. Учитывая металлический характер проводимости исследованных соединений R<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> магнитное упорядочение в них устанавливается благодаря косвенному обменному взаимодействию через электроны проводимости типа РККИ. Обнаружено, что приложение магнитного поля вызывает В соединениях Gd<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> переход первого рода от антиферромагнитного к ферромагнитному расположению магнитных моментов в полях больше 100 кЭ. Получены данные, свидетельствующие о ферримагнитном упорядочении магнитных моментов гадолиния и железа в образцах Gd<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub>.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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:

- В соединении VSe<sub>2</sub>, наряду с известным переходом в состояние с волной зарядовой плотности при T<sub>crit</sub> = 110 К, впервые обнаружен второй фазовый переход при T<sub>crit</sub> ~ 330 К, сопровождающийся аномалиями теплового расширения и магнитной восприимчивости и имеющий, по-видимому, аналогичную природу.
- 2. Обнаружено, что увеличение содержания хрома в системах  $Cr_xTSe_2$  (T = Ti, V, 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  $Cr_xTX_2$ (T = Ti, V; X = Se, Te) зависит от длины связи Cr – T-металл и, соответственно, от степени гибридизации Cr  $3d_{r^2}$  орбиталей и  $3d_{r^2}$  орбиталей переходного металла.
- 4. Выявлено немонотонное изменение критических температур магнитных превращений при увеличении содержания хрома в соединениях Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> и Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub>, 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*T*-Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> наблюдается магнитное состояние типа кластерного стекла, в соединениях 1*T*-Cr<sub>x</sub>TiTe<sub>2</sub> и 2*H*-Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> ферромагнитное упорядочение, а в системе 1*T*-Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> антиферромагнетизм.
- 6. Установлено, что все соединения  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  ( $0 \le y \le 2$ ) обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже  $T_N \sim 140$  К. Показано, что при y < 0.5 под действием магнитного поля в них может быть индуцировано метастабильное ферромагнитное состояние, перемагничивание 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 Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub>, приводит к значительному росту критического поля

метамагнитного фазового перехода от 50 кЭ до 470 кЭ из-за уменьшения отношения энергии анизотропии к энергии межподрешеточного 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  $R_xTiSe_2$  (R = Gd, Dy) при низких температурах устанавливается антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов R-ионов, обусловленное косвенным обменным взаимодействием через электроны проводимости.

Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых российских научных журналах из перечня ВАК и зарубежных изданиях, включенных в систему цитирования Web of Science (Science Citation Index Expanded):

- 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 Cr<sub>1/3</sub>NbSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> / 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 Fe<sub>0.5</sub>Ti(S,Se)<sub>2</sub> 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 Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> / 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.
- Аб. Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> / H.B. Баранов, В.Г. Плещев, E.M. Шерокалова, H.B. Селезнева, А.С. Волегов // ФТТ. 2011. Т. 53. № 4. С. 654-659.
- A7. Ferromagnetism and structural transformations caused by Cr intercalation into TiTe<sub>2</sub> / 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 / E.M. 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:

- А9. 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.
- А10. 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 3*d* и 4*f*-металлами», С. 10-59 в хрестоматии «Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3*d*-переходных металлов», под.ред. В.О. Васьковского, Екатеринбург, УрГУ, 2008. 263 с.

## Публикации по теме диссертации в сборниках трудов и тезисов конференций:

- Шерокалова Е.М. Эволюция кристаллической структуры и магнитных свойств диселенида титана при интеркалации редкоземельными элементами / Е.М. Шерокалова // Сборник тезисов VI Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 12-16 декабря 2005 г., Екатеринбург, С. 80.
- Шерокалова Е.М. Синтез и кинетические свойства диселенида титана, интеркалированного гадолинием / Е.М. Шерокалова // Сборник тезисов XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых (ВНКСФ-12), 23-29 марта 2006 г., Новосибирск, С. 193-194.
- Антиферромагнетизм интеркалированных соединений (Gd,Fe)–TiSe<sub>2</sub> / H.B. Баранов В.Г. Плещев, Е.М. Шерокалова, А.В. Королев, Н.В.Мушников // Сборник трудов 20 международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники», 13-16.06.2006 г., Москва, С. 1070-1072.
- Шерокалова Е.М. Кинетические свойства диселенида титана, интеркалированного диспрозием / Е.М. Шерокалова, И.А. Мартьянова // Сборник тезисов VII Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 28.11-04.12.2006 г., Екатеринбург, С. 80.
- Magnetic moments and magnetic ordering in titanium dichalcogenides intercalated with 3dtransition and rare earth metals / N.V. Baranov, V.G. Pleschov, E.M. Sherokalova, V.I. Maksimov, A.N. Titov // Abstract book Euro-Asian Symposium EASTMAG-2007 «Magnetism on a Nanoscale», 23.08.-26.08.2007 г., Kazan, P. 214.

- 6. Шерокалова Е.М. Формирование магнитных моментов и магнитное упорядочение в слоистых дихалькогенидах титана, интеркалированных 3d-переходными и редкоземельными металлами / Е.М. Шерокалова // Сборник тезисов VIII Молодежного семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 19.11-25.11.2007 г., Екатеринбург, С. 83.
- Влияние интеркалации хрома на физические свойства соединений Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> / Е.М. Шерокалова, Д.А. Шишкин, В.Г. Плещев, Н.В. Баранов // Сборник тезисов IX Молодежного школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 17.11-23.11.2008 г., Екатеринбург, С. 197-198.
- Дихалькогениды титана, интеркалированные 3d металлами: границы интеркалации и эффекты упорядочения / Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова, В.Г. Плещев, Н.В. Королев, Н.В. Баранов // Сборник трудов II международного, междисциплинарного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-2), 23-28 сентября 2009 г., Ростов-на-Дону, С. 141-144.
- Синтез и магнитные свойства соединений Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> / Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещёв, А.Ф. Губкин, Н.В. Баранов // Сборник тезисов Х Молодежного школысеминара по проблемам физики конденсированного состояния вещества, 09.11-15.11.2009 г., Екатеринбург, С. 48-49.
- Синтез, особенности кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства диселенида ванадия, интеркалированного хромом / Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев, Н.В. Баранов // Сборник тезисов 7-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 2-5 февраля 2010 г., Новосибирск, С. 134.
- Formation of Cr magnetic moments and magnetic ordering in layered compounds CrxTSe2 (T = Ti, V, Nb): the role of the parent compound / E.M. Sherokalova, N.V. Baranov, V.G. Pleschov, N.V. Selezneva // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011), 21-25 August 2011, Moscow, P. 153.
- 12. Шерокалова Е.М. Физические свойства и магнитные состояния соединений Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (x = 0.5, 0.66) с квазидвумерной структурой / Е.М. Шерокалова, Е.П. Бараковская, А.В. Прошкин //Тезисы докладов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», 2011 г., Уфа, С. 54
- 13. Магнитное упорядочение в интеркалированной системе Cr<sub>0.33</sub>NbS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub> / Е.М. Шерокалова, Е.П. Бараковская, А.Ф. Губкин, А.С. Волегов, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // Тезисы докладов Международной научной школы для молодёжи «Современная нейтронография:

от перспективных материалов к нанотехнологиям», 31 октября – 4 ноября 2011 г., Дубна, С. 29.

- High-coercive metastable ferromagnetic state induced in the Ising antiferromagnet Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2</sub> / N.V. Baranov, E.M. Sherokalova, A.S. Volegov, A.V. Proshkin, N.V. Selezneva, A.F. Gubkin, E.P. Barakovskaya // The 19th international conference on magnetism ICM-2012, July 8-13 2012, Korea, P.208.
- 15. Impact of sulfur substitution on magnetic order in quasi two-dimensional Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> intercalated compounds / A.F. Gubkin, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, L. Keller, N.V. Baranov // International Conference on Neutron Scattering (ICNS-2013), 8-12 July 2013, Edinburgh, United Kingdom, P. 172.
- 16. Магнитная фазовая диаграмма и магнитная структура соединения Fe0.5TiS<sub>2</sub> / E.M. Шерокалова, А.Ф. Губкин, А.В. Прошкин, Н.В. Селезнева, Л. Келлер, Н.В. Баранов // Труды Шестнадцатого междисциплинарного, международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-16), 12-17 сентября 2013 г., Ростов-на-Дону, С. 99-101.
- Magnetic state, electrical resistivity and magnetization processes in Fe intercalated compounds Fe<sub>x</sub>Ti(S,Se)<sub>2</sub> / N.V. Baranov, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, E.P. Proskurina, A.V. Proshkin, A.F. Gubkin, A.S. Volegov // V Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» EASTMAG-2013, Vladivostok, 15-21 September 2013, P. 159.
- 18. Шерокалова Е.М. Фазовые переходы с образованием волны зарядовой плотности в слоистых интеркалированных соединениях Cr<sub>x</sub>VSe<sub>2</sub> / Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // Тезисы докладов. Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 24-28 августа 2015 г., Челябинск, С. 80.
- Шерокалова Е.М. Кристаллическая структура и магнитный порядок в интеркаллированном соединении Cr<sub>0.33</sub>NbSe<sub>2</sub> / Е.М. Шерокалова, А.Ф. Губкин, Е.П. Проскурина // Труды V международного, междисциплинарного симпозиума «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-5), 15-19 сентября 2015 г., Ростов-на-Дону, С. 119-121.
- 20. Effect of chromium intercalation on the charge-density wave state in transition metal dichalcogenides / E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov // Abstracts of 20th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Abstract Book, April 11th 15th 2016, Zaragoza, Spain. P. 152-153.
- Substitution effects on magnetic properties of Fe-containing chalcogenide compounds (Fe,Ti)<sub>1-z</sub>X (X = S, Se) / N.V. Baranov, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.S. Volegov, D.A. Shishkin //

Abstracts. The European Conference Physics of Magnetism 2017, June 26-30 2017, Poznan, Poland, P. 115.

- 22. Топорова Н.М. Влияние интеркаляции хрома на поведение электросопротивления в соединениях Cr<sub>x</sub>TSe<sub>2</sub> (T = Ti, V, Nb) / Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Баранов // Тезисы докладов. XVIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-18), 16-23 ноября 2017, Екатеринбург, С. 252.
- 23. Высококоэрцитивное состояние в дихалькогенидах титана, интеркалированных железом Fe<sub>0.5</sub>TiS<sub>2-y</sub>Se<sub>y</sub> / Ю.А. Баглаева, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова, А.С. Волегов, Н.В. Баранов. // Сборник Трудов 20 Международного Юбилейного Симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-20), 10-15.09.2017 г., Ростов-на-Дону, С. 39-40.
- 24. Магнитные фазовые превращения и метастабильные состояния в железосодержащих слоистых халькогенидах / Н.В. Баранов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова, А.С.Волегов, Д.И. Горбунов, В.Г. Плещев // Сборник трудов XXIII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXIII), 30 июня – 5 июля 2018 г., Москва, С. 477-479.
- 25. Магнитные и транспортные свойства халькогенидов переходных металлов со слоистыми структурами / Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова, А.С. Волегов // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Физика конденсированного состояния и ее приложения», 13 15 сентября 2018 г., Стерлитамак, С. 37-42.
- 26. Топорова Н.М. Интеркалированные хромом слоистые соединения Cr<sub>0.33</sub>NbX<sub>2</sub> (X = Se, Te): влияние соединения-матрицы на физические свойства / Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Баранов // Сборник трудов XXXVIII совещания по физике низких температур (HT-38), 17-22 сентября 2018 г., Ростов-на-Дону, С. 68-69.
- 27. Магнитные состояния и магнитосопротивление в слоистых железосодержащих соединениях Fe<sub>x</sub>TiS2 / Ю.А. Баглаева, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова, Н.В Баранов // Сборник трудов XXXVIII совещания по физике низких температур (НТ-38), 17-22 сентября 2018 г., Ростов-на-Дону, С. 70-71.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СДПМ – Слоистые дихалькогениды переходных металлов

ДПМ – дихалькогениды переходных металлов

ВдВ связь/щель – Ван-дер-Ваальсова связь/щель

ВЗП (CDW) – волна зарядовой плотности

АФ – антиферромагнетизм, антиферромагнитное упорядочение (состояние)

Ф – ферромагнетизм, ферромагнитное упорядочение (состояние)

ФИ – ферримагнетизм, ферримагнитное упорядочение (состояние)

РККИ – обменное взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды

SQUID – Superconducting Quantum Interference Devices (сверхпроводящий квантовый

интерферометр Джозефсона)

КТР – коэффициент теплового расширения

РЗМ, РЗЭ, R – редкоземельный металл, редкоземельный элемент

*ρ* – удельное электросопротивление;

Ср – удельная теплоемкость

*Θ*<sub>р</sub> – температура Дебая;

- k<sub>в</sub> константа Больцмана
- $T_{\rm ord}$  температура магнитного упорядочения;

*T*<sub>C</sub> – температура Кюри;

*T*<sub>N</sub> – температура Нееля;

χ – магнитная восприимчивость;

*χ*<sub>0</sub>− температурно-независимый вклад в полную магнитную восприимчивость

χ<sub>CW</sub> – вклад Кюри-Вейсса в полную магнитную восприимчивость

*μ*<sub>eff</sub> – эффективный магнитный момент;

- ф.е. (f.u.) формульная единица
- *Θ*<sub>р</sub> парамагнитная температура Кюри;
- С константа Кюри
- J квантовое число полного механического момента иона

µ<sub>в</sub> – магнетон Бора;

- М удельная намагниченность;
- *М*<sub>*s*</sub> намагниченность насыщения;
- *H*<sub>crit</sub> критическое магнитное поле;
- *H*<sub>c</sub> коэрцитивная сила.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору физикоматематических наук Баранову Николаю Викторовичу за руководство диссертационной работой и яркие идеи. Особую благодарность адресую кандидату физико-математических наук, доценту кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ Плещеву Валерию Георгиевичу, как первому научному руководителю, зародившему желание заниматься научными исследованиями.

Искреннюю благодарность выражаю к.ф.-м.н. Селезневой Н.В., сотруднику кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ, за вдохновение, моральную поддержку, а также оказанную помощь в аттестации образцов.

Автор благодарен сотрудникам ИФМ УрО РАН: к.ф.-м.н. Королеву А.В за самые первые магнитные измерения, к.ф.-м.н. Губкину А.Ф. за проведение нейтронографических исследований.

Автор отдельно признателен к.ф.-м.н. Волегову А.С., сотруднику кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ, за оперативное проведение магнитных измерений. Спасибо к.ф.-м.н. Меренцову А.И. и к.ф.-м.н. Титову А.А. за помощь, оказанную при приготовлении образцов.

Также выражаю благодарность сотрудникам бывшей кафедры физики конденсированного состояния и коллективу дружественной кафедры магнетизма и магнитных наноматериалов ИЕНиМ УрФУ за теплую и дружескую атмосферу и научные консультации.

Огромное спасибо моим родителям, супругу и дочери за всестороннюю неоценимую помощь, терпение и поддержку.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- Hibma T. Intercalation Chemistry. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides / T. Hibma; eds. M.S.Wittingham and A.J.Jacobsen. – London: Acad. Press. – 1982. – P. 285-313.
- Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л.Н.
   Булаевский // Успехи физических наук. 1975. Т. 116. № 3. С. 449-483.
- Wiegers G.A. Physical Properties of First-Row Transition Metal Dichalcogenides and Their Intercalates/ G.A. Wiegers // J. Physica. – 1980. – 99. – P. 151–165.
- 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.
- Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q.H.
   Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano // Nat. Nanotechnol. 2012. 7.
   P. 699-712.
- Chalcogenide mechanochemistry in materials science: insight into synthesis and applications / P. Bala'z, M. Bala'z, M. Achimovic'ova', Z. Bujn'a'kova', E. Dutkova' // Journal of Materials Science. - 2017. - 52. - P. 11851-11890.
- Novel structured transition metal dichalcogenide nanosheets / X. Zhang, Z. Lai, Q. Ma, H. Zhang // Chem. Soc. Rev. – 2018. – 47. – P.3301-3338.
- Katzke H. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides / H. Katzke, P. Toledano, W. Depmeier // Phys. Rev. – 2004. – 69. – P. 134111.
- Плещев В.Г. Структурные характеристики и физические свойства диселенида и дителлурида титана, интеркалированных кобальтом / В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – С. 409-412.
- Electronic structures and chemical bonding of TiX<sub>2</sub> (X = S, Se, Te) / Yang-Soo Kim, M.
   Mizuno, I. Tanaka, H. Adachi // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. 37. № 9 P. 4878-4883.
- Чижиков Д.М. Селен и селениды. / Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый. Москва: Наука, 1964. – 322 с.

- Di Salvo F.J. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe<sub>2</sub> / F.J. Di Salvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak // Phys. Rev. – 1976. – 14. – P. 4321-4328.
- Cordes H. Phase equilibria in the Ti-Te system / H. Cordes, R. Schmid-Fetzer // J. Alloys and Compounds. – 1994. – 216. – P. 197-206.
- 15. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми // Москва: Химия, 1966. Т. 2. С. 81.
- Di Salvo F.J. Magnetic studies of VSe<sub>2</sub> / F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak // Physical review B. 1981. – V. 23. – 2. – P. 457-461.
- Selte K. On the structural properties of the Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> phase / K. Selte, A. Kjekshus // Acta Chemica Scandinavica.- 1964. - 18. - P. 697-706.
- Hayashi K. Stability and the equilibrium selenium vapor pressure of the VSe<sub>2</sub> phase / K. Hayashi, M. Nakahira // J. Solid State Chem. 1978. V.24. P. 153-161.
- Trigonal-Prismatic Coordination in Solid Compounds of Transition Metals / R. Huisman, R. De Jonge, C. Haas, F. Jellinek // J.Solid State Chem. – 1971. – 3. – P. 56–66.
- Bullet D.W. Electronic band structure and bonding in transition metal layered dichalcogenides by atomic orbital methods / D.W. Bullet // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1978. – 11. – P. 4501-4514.
- Gamble F.R. Ionicity, Atomic Radii and Structure of the Layered Dichalcogenides of group IVb, Vb and VIb Transition Metals / F.R. Gamble // J.Solid State Chem. – 1974. – 9. – P. 358-367.
- 22. Starnberg H.I. Recent developments in alkali metal intercalation of layered transition metal dichalcogenides / H.I. Starnberg // Modern Phys. Lett. B. 2000. V. 14. P. 455-471.
- 23. Scanning tunneling microscopy of atoms and charge-density waves in 1T-TaS<sub>2</sub>, 1T-TaSe<sub>2</sub>, and 1T-VSe<sub>2</sub> / B. Giambattista, C.G. Slough, W.W. McNairy, R.V. Coleman // Phys. Rev. B. 1990. 41. P. 10082-10103.
- 24. Hu W.Z. Evidence for a band broadening across the ferromagnetic transition of Cr<sub>1/3</sub>NbSe<sub>2</sub> / W.
  Z. Hu, G. T. Wang // Physical review B. 2008. V. 78. P. 085120.
- Preparation and properties of a new polytype of tantalum disulfide (4Hb-TaS<sub>2</sub>) / F.J. Di Salvo, B.G. Bagley, J.M. Voorhoeve, J.V. Waszczak // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1973. 34. P. 1357-1362.
- Булаевский Л.Н. Структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности в слоистых соединениях / Л.Н. Булаевский // Успехи физических наук. – 1976. – Т. 120. – вып. 2. – С. 259-271.
- Thompson A.H. Correlated magnetic and transport properties in the charge-density-wave state of VSe<sub>2</sub> / A.H. Thompson, B.G. Silbernagel // Physical Review B. 1979. 19. P. 3420-3426.

- Yadav C.S. Electronic transport and specific heat of 1T-VSe<sub>2</sub> / C.S. Yadav, A.K. Rastogi // Solid State Communications. – 2010. – V.150. – P. 648-651.
- Charge-order-maximized momentum-dependent superconductivity / T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, T. Hanaguri, M. Nohara, H. Takagi // Nature Physics. 2007. V. 3. P. 720-725.
- 30. Moncton D.E. Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H–TaSe<sub>2</sub> and 2H–NbSe<sub>2</sub> / D.E. Moncton, J.D. Axe, F.J. Di Salvo // Phys. Rev. B. 1977. 16. P. 801.
- Moncton D.E. Study of Superlattice Formation in 2H-NbSe<sub>2</sub> and 2H-TaSe<sub>2</sub> by Neutron Scattering / D.E. Moncton, J.D. Axe, F.J. Di Salvo // Phys. Rev. Letter. – 1975. – 12. – P. 734.
- Charge-density waves observed at 4.2 K by scanning-tunneling microscopy / B. Giambattista, A. Johnson, R.V. Coleman, B. Drake, P.K. Hansma // Phys. Rev. B. 1988. 37. P. 2741.
- Berthier C. NMR study on a 2H-NbSe<sub>2</sub> single crystal: A microscopic investigation of the charge density waves state / C. Berthier, D. Jerome, P. Molinie // J. Phys. C: Solid State Physics. 1978. 11. P. 797.
- The Crystal Structure of NbSe at 15°K / M. Marezio, P.D. Dernier, A. Menth, G.W. Hull Jr. // Journal of Solid State Chemistry. – 1972. – 4. – P. 425-429.
- 35. Pressure effect on the charge-density-wave formation in 2H–NbSe<sub>2</sub> and correlation between structural instabilities and superconductivity in unstable solids / C.W. Chu, V. Diatschenka, C.Y. Huang, F.J. Di Salvo // Phys. Rev. B. 1977. 15. P. 1340.
- 36. Калихман В.Л. Халькогениды переходных металлов со слоистой структурой и особенности заполнения их бриллюэновой зоны / В.Л. Калихман, Я.С. Уманский // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108, – 3. – С. 503-528.
- Charge density waves in the layered transition metal dichalcogenides / P.M. Williams, C. Scruby, W. Clark, G. Parry // Journal de Physique Colloques. 1976. 37. P. 139-150.
- Wilson J.A. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides / J.A. Wilson, F.J. Di Salvo, S. Mahajan // Advances in Physics. – 1975. – P. 117-201.
- Maaren M.H. Superconductivity in group V<sup>a</sup> dichalcogenides / M.H. Maaren, G.M. Shaefer // Phys. Lett. – 1966. – 20. – P. 131.
- Landuyt J. New type of deformation modulated superstructure in 1T-VSe<sub>2</sub> and its relation with other superstructures in transition metal dichalcogenides / J. Landuyt, G.A. Wiegers, S.A. Amelinekx // Phys. Stat. sol. – 1978. – 46. – P. 479-492.
- 41. Frindt R. F. Superconductivity in Ultrathin NbSe<sub>2</sub> Layers / R. F. Frindt // Phys. Rev. Lett. 1972. 28. P. 299.

- 42. Kulikov L.M. Magnetic susceptibility of powders of hydrogen intercalates of niobium diselenide
  / L.M. Kulikov, V.I. Lazorenko, G.V. Lashkarev // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. –
  2002. V. 41. P. 107-111.
- Inoue M. Specific heat and lattice dynamics of layered TiS<sub>2</sub> crystal / M. Inoue, H. Negishi, S. Sonokawa // Physic B Condensed Matter. –1987. 67. P. 319-322.
- 44. Craven R.A. Mechanisms for the 200 K transition in TiSe<sub>2</sub>: a measurement of the specific heat / R.A. Craven, F.J. Di Salvo, F.S.L. Hsu // Solid State Commun. 1978. 25. P. 39-42.
- 45. Влияние интеркалации на фононный спектр дихалькогенидов титана / А.Н. Титов, А.Н. Скоморохов, А.А. Титов, С.Г. Титова, В.А. Семенов // Физика твердого тела. 2007. 8. С. 1460.
- 46. Direct determination of Debye temperature and electron-phonon interaction in 1T-VSe<sub>2</sub> / G.V. Kamarchuk, A.V. Khotkevich, V.M. Bagatsky, V.G. Ivanov // Physical Review B. 2001. 63. P. 073107.
- Калюжный С.В. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов
   / С.В. Калюжный. Москва: Физматлит, 2010. 528 с.
- 48. Inoue M. The electronic and magnetic properties of the 3*d* transition metal intercalates of TiS<sub>2</sub> / M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe // Adv. Phys. 1989. 38. P. 565-604.
- 49. Crystal and magnetic structures of Fe<sub>0.25</sub>TiSe<sub>2</sub> and Fe<sub>0.48</sub>TiSe<sub>2</sub> / G. Calvarin, J.R. Cavarri, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot // Rev. Phys. 1987. 22. P. 1131-1138.
- Arnaud Y. Etude structurale des composés Fe<sub>0.25</sub>TiSe<sub>2</sub> et Co<sub>0.25</sub>TiSe<sub>2</sub> à cristaux maclés. Surstructures et degré d'ordre des lacunes / Y. Arnaud, M. Chevreton // J. Solid State Chem. – 1981. – 36. – P. 151-160.
- 51. Yadav C.S. Transport and magnetic properties of  $Fe_xVSe_2$  (x = 0 0.33) / C.S. Yadav, A.K. Rastogi // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. N. 46. P. 465219.
- 52. Hayashi A. Phase diagram of the  $Cr_xVSe_2$  system  $(0 \le x \le 1.0)$  / A. Hayashi, Y. Ueda, K. Kosuge // Mat. Res. Bull. 1989. V. 24. P. 825-831.
- Guest-Host Chemical Bonding and Possibility of Ordering of Intercalated Metals in Transition-Metal Dichalcogenides / A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, I. Píš, F. Bondino, E.G. Shkvarina, A.N. Titov / Inorganic Chemistry. – 2018. – 57. P. 5544-5553.
- 54. Влияние интеркаляции 3*d*-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Cr, Fe, Co) / А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин // Физика Твердого Тела. – 2000. – Т. 42. – вып. 11. – С. 2029-2032.

- 55. Плещев В.Г. Структурные характеристики и физические свойства диселенида титана, интеркалированного марганцем / В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – вып. 1. – С. 62-65.
- Superconductivity in Cu<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> / E. Morosan , H.W. Zandbergen , B.S. Dennis, J.W.G. Bos, Y. Onose , T. Klimczuk, A.P. Ramirez, N.P. Ong, R.J. Cava // Nature Physics. 2006. 2. P. 544-550.
- 57. Specific heat measurements of intercalation compounds M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (M = 3*d* transition metals) using AC calorimetry technique / M. Inoue, Y. Muneta, H. Negishi, M. Sasaki // J. Low Temp. Phys. 1986. Vol. 63. P. 235-245.
- 58. Effect of magnetic field on the specific heat of intercalation compounds M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (M = 3d transition metals) / K. Takase, H. Negishi, M. Sasaki, M. Inoue // J. Low Temp. Phys. 1996. Vol. 103. P. 107-127.
- 59. Особенности структуры, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> / В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева, В.И. Максимов, А.В. Королев, А.В. Подлесняк, Н.В. Баранов // Физика твердого тела. 2009. Том 51. вып. 5. С. 885-891.
- Parkin S.S.P. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides (I. Magnetic properties; II. Transport properties) / S.S.P. Parkin, R.H. Friend // Phil. Mag. Part B. 1980. 41. P. 65-112.
- Magnetic properties of intercalation compounds M<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> (M = 3d transition metal) / H. Negishi,
  A. Shoube, H. Tahakashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 67. 2. P. 179-186.
- Ni intercalation of titanium diselenide: effect on the lattice, specific heat and magnetic properties / N.V. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov, N.V. Toporova // J. Physics: Condensed Matter. – 2004. – 16. – P. 9243-9258.
- 63. Muranaka S. Magnetic susceptibility and torque measurements of FeV<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> and FeTi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>
  / S. Muranaka, T. Takada, J. Sol. State Chem. 1975. 14. 291-298.
- Huntley D.R. Magnetic properties of iron-intercalated titanium diselenide / D.R. Huntley, M.J. Sienko, K. Hiebl // J. Solid State Chem. 1984. 52. 233-243.
- Magnetic state and properties of the Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> intercalation compound / N.V. Selezneva, N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Mushnikov, V.I. Maksimov // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. P. 329-336.
- Buhannic M.A. The iron electronic characteristics and the crystal dimensionality of the phases Fe<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (x = 0.25, 0.38, 0.50) / M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. // J. Solid State Chem.– 1987. V. 69. P. 280-288.

- Tazuke Y. Exchange interactions in Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> / Y. Tazuke, Y. Ohta, S. Miyamoto // J. Phys. Soc. Jap. – 2005. – 74. – P. 2644-2645.
- Kuroiwa Y. Neutron Magnetic Scattering of Intercalation Compounds Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> / Y. Kuroiwa, H. Honda, Y. Noda // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2000. Vol. 341. P. 15-20.
- Ferromagnetic and reentrant spin glass properties in an Ising magnet Fe<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> / T. Satoh, Y. Tazuke, T. Miyadai, K. Hoshi // Journal of the Physical Society of Japan. 1988. Vol. 57. P. 1743-1750.
- Muranaka S. Magnetic properties of FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / S. Muranaka // Journal of the Physical Society of Japan. – 1973. – Vol. 35. – P. 616.
- Magnetic Properties of FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / B.L. Morris, V. Johnson, R.H. Plovnick, A. Wold // J. Journal of Applied Physics. 1969. Vol. 40. P. 1299-1300.
- Voorhoeve-van Den Berg J.M. Low-temperature magnetic susceptibilities of NbSe<sub>2</sub> containing the first-row transition metals / J.M. Voorhoeve-van Den Berg, R.C. Sherwood // Phys. Chem. Solids Pergamon Press. – 1971. – Vol. 32. – P. 167-173.
- Magnetic Properties of Cr<sub>1/3</sub>NbS<sub>2</sub> / T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa // J. Phys. Soc. Jap. 1983. 52. P. 13941401.
- 74. Structure cristalline et proprietes physiques electriques et magnetiques des phases M<sub>0.50</sub>NbSe<sub>2</sub> (M = Ti, V, Cr) / A. Meerschaut, M. Spiesser, J. Rouxel, O. Gorochov // J. of Solid State Chemistry. 1980. 31. P. 31–40.
- Anomalous Hall effect and magnetoresistance in the layered ferromagnet Fe<sub>1/4</sub>TaS<sub>2</sub>: The inelastic regime / J.G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R.J. Cava, N.P. Ong // Phys. Rev. B. 2008. 77. P. 014433.
- Sharp switching of the magnetization in Fe<sub>1/4</sub>TaS<sub>2</sub> / E. Morosan, H.W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J.G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N.P. Ong, R.J. Cava // Phys. Rev. B. 2007. 75. P. 104401.
- 77. Titanium diselenide iintercalated with 3 *d* metals: interplay between the lattice and magnetic properties / N.V. Toporova, V.I. Maksimov, V.G. Pleschov, A.N. Titov, N.V. Baranov // The Physics of Metals and Metallography. 2005. Vol. 99. P. 50-52.
- Magnetic properties of M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co) / Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano, R. Sasaki // Phys. stat. sol. (c). 2006. 3. P. 2787-2790.
- Pena O. Magnetic properties of rare-earth-based misfit layered materials of formula (LnS)nNbS<sub>2</sub> (Ln identical to lanthanides, Y) / O. Pena, P. Rabu, A. Meerschaut / J. Phys.: Condens. Matter. 1991. 3. P. 9929.

- Study of the valency of rare-earth atoms in the misfit-layer compounds (RS)<sub>1+δ</sub>NbS<sub>2</sub> (R = La, Ce, Sm) using resonant photoemission and x-ray-absorption spectra / A.R.H.V. Ettema, S. van Smaalen, C. Haas, T.S. Turner // Phys. Rev. B. 1994. 49. P. 10585.
- 81. Terashima T. Electrical Transport Properties of Incommensurate Layer Compounds (RES)<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> (RE = Rare-Earth Metals; *x* = 1.2, 0.6) / T. Terashima, N. Kojima // J. Phys. Soc. Jpn. 1994. 63. P. 658-673.
- 82. Suzuki K. Optical reflectivity and carrier localization in incommensurate misfit layer compounds (MS)<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub> (M = rare-earth metal, Pb, Sn) / K. Suzuki, T. Enoki, H. Tajima // Phys. Rev. B. 1995. 52. P. 16400.
- Hsu S.P. Low-temperature synthesis and magnetic properties of the mixed-valence lanthanide intercalation compounds Eu<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> and Yb<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> / S.P. Hsu, W.G. Glaunsinger // Mat. Res. Bull. 1986. 21. P. 10631072.
- 84. Electronic structure of TiSe<sub>2</sub> and TiSe<sub>2</sub> intercalated with Eu / S. Danzenbacher, S.L. Molodtsov, K. Koepernik, Y. Tomm, C. Laubschat // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2000. 341. P. 45-50.
- Li D. Improved thermoelectric properties of gadolinium intercalated compounds Gd<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> at the temperatures from 5 to 310 K / D. Li, X.Y. Qin, J. Zhang // J. Mater. Res. 2006. 21. P. 480-483.
- 86. Структура и физические свойства диселенида титана, интеркалированного никелем / В.Г. Плещев, Н.В. Топорова, А.Н. Титов, Н.В. Баранов // Физика твердого тела. 2004. Т.46. вып. 7. С. 1153-1157.
- Influence of the Mn intercalation on magnetic properties of TiSe<sub>2</sub> / V.I. Maksimov, N.V. Baranov, V.G. Pleschov, K. Inoue // J. Alloys and Comp. 2004. V. 384. P. 33-38.
- Mott N.F. The Theory of the Properties of Metals and Alloys / N.F. Mott, H. Jones. New York: Oxford University Press, 1958.
- Czachor A. Paramagnetic Curie temperature is an arithmetic average of the interspin coupling constants / A. Czachor // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol. 139. – P. 355-358.
- 90. Вонсовский С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. Москва: Наука, 1971. 1032 с.
- 91. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, Thoma D.J., J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. N.E. Fisher // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369-378.

- Bayard M. Anomalous electrical and magnetic properties of vanadium diselenide / M. Bayard, M.J. Sienko // Journal of solid state chemistry.- 1976. - 19. - P. 325-329.
- 93. Three-dimensional electron realm in VSe<sub>2</sub> by soft-x-ray photoelectron spectroscopy: origin of charge-density waves / V.N. Strocov, M. Shi, M. Kobayashi, C. Monney, X. Wang, J. Krempasky, T. Schmitt, L. Patthey, H. Berger, P. Blaha // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 086401.
- 94. Emergence of a metal-insulator transition and high-temperature charge-density waves in VSe<sub>2</sub> at the monolayer limit / G. Duvjir, B. Ki Choi, I. Jang, S. Ulstrup, S. Kang, T. Thi Ly, S. Kim, Y. Hwan Choi, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, J.G. Park, R. Sankar, K.S. Kim, J. Kim, Y. Jun Chang // Nano Lett. - 2018. - 18. - P. 5432-5438.
- 95. The influence of different growth conditions on the charge density wave transition of 1*T*-TiSe<sub>2</sub> / M.M. May, C. Brabetz, C. Janowitz, R. Manzke // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2011. Vol. 184. P. 180-183.
- 96. Suppression and inducement of the charge-density-wave state in Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> / N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, V.G. Pleshchev, V.A. Kazantsev, N.V. Baranov // J. Phys.: Condens. Matter. - 2016. - 28. - P. 315401.
- 97. Interplay between the Kondo effect and randomness: Griffiths phase in M<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (M = Co, Ni, and Fe) single crystals / M. Sasaki, A. Ohnishi, T. Kikuchi, M. Kitaura, K.S. Kim, H. Kim // Phys. Rev. B. 2010. 82. P. 224416.
- Magnetic properties of Cr-intercalated TiSe<sub>2</sub> / V.G. Pleschov, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto // J. Alloys Compd. 2001. V. 320. P.13-17.
- Hulliger F. On the magnetic behavior of new 2*H*-NbS<sub>2</sub>-type derivatives / F. Hulliger, E. Pobitschka // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 117-119.
- Ferromagnetism and structural transformations caused by Cr intercalation into TiTe<sub>2</sub> / 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. 21. P. 506002.
- 101. High-resolution angle-resolved photoemission investigation of the electronic structure of Crintercalated 1*T*-TiTe<sub>2</sub> / T.V. Kuznetsova, A.N. Titov, Yu.M. Yarmoshenko, E.Z. Kurmaev, and A.V. Postnikov // Physical review B. – 2005. – Vol. 72. – P. 085418.
- 102. Плещев В.Г. Структурные фазовые превращения и физические свойства интеркалированных соединений в системе Cr<sub>0.5</sub>Ti(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>2</sub> / В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, И.А. Мартьянова // Физика твёрдого тела. – 2006. – V. 48. – Р. 1843-1848.

- 103. Plovnick R.H. Preparation and structural properties of some ternary chalcogenides of titanium / R.H. Plovnick, M. Vlasse, A. Wold // Inorganic Chemistry. 1968. Vol. 7.– № 1. P. 127-129.
- 104. Muranaka S. Order-disorder transition of vacancies in iron titanium sulfide (FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) / S. Muranaka // Mater. Res. Bull. 1973. 8(6). P. 679-686.
- 105. Embaid B.P. Blocking of iron magnetic moments and spin density wave in FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>TiS<sub>4</sub> / B.P. Embaid, O.M. Barrios, M.V. Bello // Condensed Matter. 2018. arxiv.org/abs/1808.03362.
- 106. Tahakashi T. Crystallographic and magnetic properties of the Cd(OH)<sub>2</sub> layer structure compound TiS<sub>2</sub> containing extra iron / T. Tahakashi, O. Yamada // J. Solid State Chem. 1973. 7. P. 25-30.
- 107. Magnetic properties of the dichalcogenide FeTi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / R. Vautier, A. Marais, G. Villers, M. Guittard, M. Danot, M. Spiesser // IEEE Transactions on Magnetics. 1981. 17. P. 2715-2717.
- 108. Wang H. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide  $Fe_{1-x}S$  ( $0 \le x \le 0.125$ ): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures / H. Wang, I. Salveson // Phase Transit. 2005. 78. P. 547-567.
- 109. Coexistence of spin-glass and antiferromagnetic orders in the ising system Fe<sub>0.55</sub>Mg<sub>0.45</sub>Cl<sub>2</sub> / Pozen Wong, S. von Molnar, T.T.M. Palstra, J.A. Mydosh, H. Yoshizawa, S.M. Shapiro, A. Ito // Phys. Rev. Lett. – 1985. – 55. – P. 2043.
- 110. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> / W. Kleeman, V.V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania // Phys. Rev. Lett. – 2010. – 105. P. 257202.
- 111. Sharp magnetization step across the ferromagnetic-to-antiferromagnetic transition in doped CeFe<sub>2</sub> alloys / S.B. Roy, M.K. Chattopadhyay, P. Chaddah, A. K. Nigam // Phys. Rev. B. 2005. 71(17). P. 174413.
- 112. Phase separation, memory effects, and magnetization steps in single crystalline La<sub>1.1</sub>Sr<sub>1.9</sub>Mn<sub>2</sub>O / S. Nair, A. K. Nigam, A. V. Narlikar, D. Prabhakaran, A. Boothroyd // Phys. Rev. B. 2006. 74. P. 132407.
- Magnetic properties of liquid quenched R<sub>3</sub>Co alloys / N.V. Baranov, V.I. Pushkarski, A.E. Sviderski, H. Sassik // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1996. Vol. 157. P. 635-636.
- 114. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – A32. – P. 751-767.

- 115. Magnetic Structure and Properties of the Intercalated Compound Fe<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> / N.V. Baranov,
  N.V. Selezneva, V.G. Pleshchev, N.V. Mushnikov, V.I. Maksimov // Solid State Phenomena. –
  2011. V. 168-169. P. 157-160.
- 116. Angle-resolved photoemission spectroscopy and magnetic circular dichroism in Fe-intercalated TiS<sub>2</sub> / A. Yamasaki, S. Imada, A. Seliyama, S. Suga, T. Matsushita, T. Muro, Y. Saitoh, H. Negishi, M. Sasaki // Surf. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 9. – P. 961-966.
- 117. Direct evidence of band modification and suppression of superstructure in TiSe<sub>2</sub> upon Fe intercalation: An angle-resolved photoemission study / X.Y. Cui, H. Negishi, S.G. Titova, K. Shimada, A. Ohnishi, M. Higashiguchi, Y. Miura, S. Hino, A.M. Jahir, A. Titov, H. Bidadi, S. Negishi, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Sasaki // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 085111.
- 118. 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.
- 119. Yoffe A.D. Physical properties of intercalated solids / A.D. Yoffe // Solid State Ionics. 1983. 9. P. 59-69.