

На правах рукописи

Носова Наталья Максимовна

**СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА,
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ АТОМАМИ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики, Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

Научный руководитель: **Баранов Николай Викторович**, доктор физико-математических наук, профессор, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты: **Биккулова Нурия Нагимьяновна**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики Стерлитамакского филиала Башкирского государственного университета (г. Стерлитамак);

Садовников Станислав Игоревич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань).

Защита состоится 1 ноября 2024 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ФБГУН Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (ИФМ УрО РАН) по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте Института <https://www.imp.uran.ru/?q=ru/NosovaNM>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор физико-математических наук **Чарикова Татьяна Борисовна**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) с формулой TCh_2 (где T – атом переходного металла группы IV–VIII, а Ch – атом халькогена) обладают уникальным кристаллохимическим строением. Уникальность ДПМ связана с квазидвумерностью их кристаллической структуры из-за существования в них «Ван-дер-Ваальсовой щели» между трехслойными блоками («сэндвичами») $Ch-T-Ch$, в которых между атомами металла и халькогена действует ионно-ковалентная связь. Такое строение открывает широкие возможности для модификации соединений. Слабые взаимодействия между $Ch-T-Ch$ сэндвичами позволяют путем расслаивания кристаллов получать монослои ДПМ толщиной в один параметр решетки, которые проявляют уникальные оптические, электрические, фотоэлектрические и каталитические свойства, зачастую отличающиеся от массивных ДПМ [1, 2]. В то же время посредством внедрения (интеркалирования) атомов различных элементов или молекул в Ван-дер-Ваальсову щель становится возможным получение интеркалированных систем, отличающихся по структуре и физическим свойствам от исходных матриц-соединений. Физические свойства таких материалов находятся в непосредственной зависимости от концентрации внедренных атомов и характера их взаимодействия между собой и с атомами соединения-матрицы. Полученные соединения относят к сильно коррелированным системам [3], в которых связь между магнитной и электронной подсистемами приводит к появлению специфических физических свойств. На современном этапе актуальность синтеза и исследования такого рода соединений подтверждается непрерывно растущим числом посвященных им публикаций, в том числе касающихся их возможного применения. В последние несколько десятилетий были исследованы многие ДПМ, в том числе, такие, как TaS_2 , $NbSe_2$ и $TiSe_2$, обладающие необычными физическими свойствами [4], такими как волна зарядовой плотности (ВЗП) в $1T-TaS_2$ [5] и сверхпроводимость (СП) в $2H-NbSe_2$ [6]. Высокотемпературные фазовые переходы в состояние с ВЗП представляют интерес для функциональных приложений в высокопроизводительных электронных устройствах [7]. Различные физические свойства ДПМ во многом зависят от их кристаллической и электронной структуры.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в области синтеза и исследования ДПМ, многие вопросы остаются до сих пор не решенными. При интеркаляции атомов ванадия, железа, хрома, марганца, никеля и кобальта в диселенид ниобия или диселенид тантала с концентрацией $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{3}$, образуются сверхструктуры с упорядочением интеркалированных атомов в слоях между $Ch-T-Ch$ сэндвичами типа 2×2 или $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, соответственно [8]. Наличие не полностью заполненных $3d$ электронных оболочек и локализованных магнитных моментов интеркалированных атомов приводит к формированию

разного типа магнитных состояний от парамагнетизма до сложных магнитных структур. При этом свойства соединений проявляют зависимость не только от сорта и концентрации внедренных атомов, но и от химического состава и политипа соединения-матрицы. В частности, установлено, что в соединении $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ реализуется индуцированный полем фазовый переход от хиральной гелимагнитной структуры в коллинеарное ферромагнитное состояние через образование хиральной солитонной решетки с управляемыми параметрами, что может представлять интерес для применения в устройствах спинтроники [9]. В то же время исследования соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ на основе диселенида ниобия не выявили существования гелимагнитных структур [10], а данные систематического исследования влияния интеркаляции атомов хрома в структуру 2H-NbSe_2 в широкой области концентраций отсутствуют, также, как и в структуру матрицы другой модификации, в частности, 4H-NbSe_2 . Не было выяснено, какое влияние интеркаляция хрома оказывает на свойства дителлурида ниобия. Учитывая, что физические свойства некоторых соединений $T\text{Ch}_2$, в частности диселенида ниобия, существенно изменяются при гидрировании, открытым остается вопрос о влиянии гидрирования на свойства интеркалированных соединений, например, соединений типа Cr_xNbCh_2 .

В последние годы большое внимание привлекали необычные свойства дисульфида тантала, интеркалированного атомами железа. В то время, как исходное соединение 2H-TaS_2 обладает фазовыми переходами в состояние с ВЗП и в сверхпроводящее состояние [11], интеркаляция атомов Fe между сэндвичами S-Ta-S приводит к появлению в Fe_xTaS_2 ферромагнитного состояния при $x \sim 0.25$ с экстремально высокой коэрцитивной силой ($H_c \sim 27 - 70$ кЭ) и огромной магнитокристаллической анизотропией (поле анизотропии $H_a \sim 600$ кЭ) при низких температурах [12]. Однако в литературе существует большой разброс данных о свойствах соединений близкого состава; так, по данным разных авторов значение температуры Кюри T_C в системе Fe_xTaS_2 с содержанием железа $0.25 \leq x < 0.29$ варьируется от 70 до 160 К. Отмечается также, что магнитные свойства этих соединений существенно зависят от способа приготовления образцов и термообработки. Причины такого поведения прежде не обсуждались и пока не ясны.

Таким образом, несмотря на значительное число экспериментальных и теоретических работ по системам $M_xT\text{Ch}_2$ (где T – атом переходного металла группы IV–VIII, а Ch – атом халькогена, M – интеркалированные атомы, обладающие магнитным моментом), существуют качественные и количественные расхождения в физических свойствах и характеристиках соединений, имеющиеся работы зачастую носят фрагментарный характер, что не позволяет создать целостную картину формирования свойств соединений $M_xT\text{Ch}_2$.

Целью настоящей работы являлось определение роли интеркалированных атомов хрома и железа в изменениях структуры и физических свойств слоистых соединений на основе дихалькогенидов ниобия и тантала, и их гидридов, а также установление влияния сорта халькогена в исходном соединении-матрице на формирование физических свойств железо- и хромсодержащих соединений типа M_xTCh_2 .

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

1. Провести синтез дихалькогенидов ниобия и тантала с общей формулой TCh_2 ($T = Nb, Ta; Ch = S, Se, Te$), в том числе, и с замещением одного халькогена другим.
2. Выполнить синтез соединений M_xTCh_2 , интеркалированных атомами $3d$ - металлов ($M = Cr, Fe$) в широком концентрационном диапазоне.
3. Провести рентгенографическую аттестацию синтезированных образцов, установить закономерности изменения структуры при замещениях.
4. Изучить кинетические и тепловые свойства синтезированных соединений.
5. Исследовать магнитное состояние полученных соединений при помощи измерений магнитной восприимчивости и намагниченности в широком интервале температур и магнитных полей, выявить закономерности в поведении основных магнитных характеристик при интеркаляции и при замещениях.

В качестве **объектов исследования** в настоящей работе выбраны поликристаллические образцы интеркалатных материалов на основе дихалькогенидов ниобия и тантала M_xTCh_2 ($M = Cr, Fe; T = Ta, Nb; Ch = S, Se, Te$) и гидриды соединений Cr_xNbSe_2 , синтезированные в Институте естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

Предметом исследования являются кристаллическая структура и физические свойства поликристаллических образцов, полученных в результате интеркаляции и замещения по катионной или анионной подрешетке.

Научную новизну работы определяют следующие результаты:

1. В результате комплексного исследования соединений Cr_xNbSe_2 , интеркалированных атомами Cr до $x = 0.5$ различными методами, включая ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах ^{53}Cr , показано, что валентное состояние атомов хрома близко к Cr^{4+} . Выявлено уменьшение среднего магнитного момента на атом Cr в насыщении при увеличении содержания хрома выше $x = 0.33$, что объясняется появлением магнитного момента на атомах Nb с противоположной ориентацией из-за перераспределения электронной плотности между Nb–Se и Cr–Se связями при интеркаляции.
2. Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений Cr_xNbSe_2 с содержанием хрома $0.33 \leq x \leq 0.45$ не подчиняется закону Кюри-Вейса в широкой

области температур выше температуры Кюри. Такое поведение восприимчивости обусловлено существованием областей (кластеров) ближнего магнитного порядка, так называемой фазы Гриффитса в номинально парамагнитном состоянии.

3. Установлено, что замещение в анионной подрешетке S на Se в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ сопровождается снижением температуры магнитного упорядочения с $T \sim 120$ К при $y = 0$ до $T \sim 36$ К при $y = 2$, но сохранением высококоэрцитивного ферромагнитного состояния для всех составов.

4. Выявлена сильная зависимость физических свойств интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов ниобия и тантала от условий термообработки и охлаждения из-за перераспределения атомов разного сорта и вакансий в кристаллической решетке.

5. Показана возможность гидрирования интеркалированных атомами хрома образцов $\text{H}_y\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ при невысокой концентрации интеркалированных атомов ($x = 0.1$). Обнаружено, что гидрирование повышает температуру перехода парамагнетик – спиновое стекло в соединении $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ в 2 раза.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в настоящей работе результаты о влиянии интеркалированных атомов хрома и железа, а также замещений в анионной подрешетке на структуру и физические свойства слоистых дихалькогенидов ниобия и тантала позволят построить более общую картину физических свойств халькогенидов переходных металлов. Такие данные, несомненно, могут быть полезны при разработке материалов с новыми функциональными свойствами, а также для построения новых теоретических моделей для описания поведения интеркалированных систем, что будет способствовать развитию дальнейших исследований в этой области.

Методология и методы исследования. Поликристаллические образцы синтезированы методом твердофазных реакций по одно- и двухстадийной технологиям в вакуумированных кварцевых ампулах. Гидрирование слоистых интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$) образцов проводилось путем помещения образцов в атмосферу водорода в течение $t = 7$ часов при температуре $T = 630$ К. Аттестация фазового состава и исследование кристаллической структуры полученных соединений проводились методом рентгеновского дифракционного анализа. Для контроля химического состава использовалась рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия. Обработка дифракционных данных и уточнение кристаллографических параметров проводились методом полнопрофильного анализа с помощью пакета программ FullProf. Для изучения кинетических свойств соединений проводились измерения температурных зависимостей электросопротивления в широком интервале температур, а также измерения магнитосопротивления при различных температурах. Для выявления влияния интеркаляции на электронные и решеточные свойства соединений для ряда

образцов были проведены измерения теплоемкости релаксационным методом. В работе так же представлены результаты экспериментальных исследований магнитных свойств полученных соединений. Данные о поведении магнитной восприимчивости в парамагнитной области температур были использованы для определения эффективных магнитных моментов интеркалированных атомов $3d$ металлов, парамагнитных температур Кюри и установления преобладающего типа обменного взаимодействия в интеркалированных соединениях. Для изучения влияния интеркаляции атомов хрома и железа на магнитные свойства дихалькогенидов ниобия и тантала, определения магнитного состояния и определения основных магнитных характеристик выполнялись измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности в широком интервале магнитных полей и температур. Для выявления изменений электронного и спинового состояния интеркалированных атомов и перераспределения электронной плотности в соединениях, использовалась ЯМР спектроскопия на ядрах ^{53}Cr , ^{93}Nb и ^{57}Fe .

Использование комплексного подхода к проведению исследований позволило сделать выводы о роли интеркаляции атомов хрома и железа и о влиянии замещения одного халькогена другим на свойства дихалькогенидов ниобия и тантала.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтезирован ряд интеркалатных материалов на основе дихалькогенидов ниобия и тантала M_xTCh_2 ($M = Cr, Fe; T = Ta, Nb; Ch = S, Se, Te$) и выявлены закономерности в изменениях их кристаллической структуры в результате интеркаляции и замещения по анионной подрешетке.
2. В парамагнитной области соединений Cr_xNbSe_2 с высоким содержанием хрома ($x \geq 0.33$) выявлено существование в широкой области температур выше температуры Кюри так называемой фазы Гриффитса, наличие которой оказывает влияние не только на поведение магнитной восприимчивости, но и на поведение других физических свойств соединений.
3. С помощью измерений намагниченности и ЯМР спектроскопии установлено, что интеркаляция атомов хрома в диселенид ниобия сопровождается существенным перераспределением электронной и спиновой плотности.
4. Обнаружено, что в отличие от селенидных соединений Cr_xNbSe_2 , в соединениях на основе дителлурида ниобия Cr_xNbTe_2 дальний магнитный порядок не возникает вплоть до $x = 0.6$, формируется состояние типа кластерного стекла с пониженными температурами замерзания, а атомы хрома имеют более низкие значения величины эффективного магнитного момента из-за различий в ионных радиусах селена и теллура и увеличения степени ковалентности связей $Cr-Ch$ при переходе от серы к теллуру.
5. Показана возможность гидрирования интеркалированных атомами хрома образцов $H_yCr_xNbSe_2$ при невысокой концентрации интеркалированных атомов (до $x = 0.1$). Гидрирование соединений $H_yCr_xNbSe_2$ (до $x = 0.1$) приводит к увеличению объема элементарной ячейки, к изменению поведения электросопротивления и магнитной восприимчивости данных материалов.
6. Показано, что при замещении серы селеном в соединениях $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$) все полученные соединения проявляют поведение, характерное для высокоанизотропных ферромагнетиков. Рост содержания селена в образце приводит к снижению температуры Кюри, по-видимому, из-за увеличения межатомных расстояний и уменьшения поляризации $5d$ электронов тантала.
7. Обнаружено, что условия термообработки и охлаждения образцов $Fe_{0.25}TaCh_2$ ($Ch = S, Se$) существенно влияют не только на их гистерезисные свойства, но и на температуру Кюри. Закаленный образец демонстрирует значительно сниженное значение T_C по сравнению с медленно охлажденным образцом, что можно объяснить различием в распределении атомов Fe в решетке, так как атомы железа, расположенные в танталовом слое, могут находиться в низко-спиновом состоянии.

Степень достоверности. Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием хорошо аттестованных образцов. Достоверность также подтверждается применением стандартизованных методик измерений и согласованностью результатов измерений, полученных разными методами. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, с имеющимися в литературе для дихалькогенидов ниобия и тантала.

Личный вклад автора. Диссертационная работа выполнялась под научным руководством д.ф.-м.н. Н.В. Баранова. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении цели и постановке задач исследования, планировании экспериментов, анализе и интерпретации полученных результатов. Автор лично проводила синтез методом твердофазных реакций всех поликристаллических исследуемых образцов, а также подготавливала образцы к измерениям электросопротивления и намагниченности полученных соединений. Автором самостоятельно проводилась обработка всех полученных экспериментальных данных и их оформление для представления в виде докладов на научных школах и конференциях. Автором совместно с научным руководителем составлены программы измерений магнитных свойств на СКВИД-магнитометре и вибрационном магнитометре, а также измерений теплоемкости. Фазовый анализ рентгеновских данных и рентгеноструктурный анализ для синтезированных образцов проводились автором совместно с к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой в лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов УрФУ. Анализ химического состава и исследование топографии поверхности для образцов проводились совместно с к.ф.-м.н. Д.К. Кузнецовым в УЦКП УрФУ. Публикации по теме диссертационной работы были подготовлены автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в 6 статьях в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, входящих в Перечень ВАК и индексируемых в системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Среди них 2 статьи (2024г.) относятся к категории K1. Также содержание диссертации представлено в 13 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на объединенных научных семинарах лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов и кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем ИЕНиМ УрФУ, а также на следующих всероссийских и международных конференциях, симпозиумах и школах-семинарах: Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM-2023), XXXIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», XXII Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М. И. Куркина, VIII Euro-Asian

Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2022), XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-2021), XXI Всероссийская школа - семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-21), VII Международная молодежная научная конференция "Физика. Технологии. Инновации." (ФТИ-2020), посвященная 100-летию Уральского федерального университета, 22-й Международный междисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-22), VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2019), VI Международная молодежная научная конференция "Физика. Технологии. Инновации." (ФТИ-2019), посвященная 70-летию основания Физико-технологического института, XXIX Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящённая 150-летию Периодической таблицы химических элементов, LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния. XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».

Связь работы с научными проектами и темами. Работа подготовлена при финансовой поддержке ППК 3.1.1.1.г-20 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2023-0017).

Соответствие паспорту научной специальности. Результаты, представленные в диссертационной работе, соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Структура и объем диссертационной работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Полный объем работы составляет 141 страницу, включая 94 рисунков, 13 таблиц, 36 формул. Список литературы содержит 158 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации и проведения исследования, сформулированы постановка цели и задачи работы, обозначена научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор, содержащий основные теоретические и экспериментальные результаты выполненных ранее исследований структурных и физических свойств дихалькогенидов переходных металлов в зависимости от их морфологии и структурной модификации. Приведено описание основных литературных результатов исследований кристаллической и электронной структуры, кинетических и магнитных свойств соединений на основе ДПМ, полученных путем интеркаляции атомов $3d$ -элементов.

Во **второй главе** подробно описаны методики получения поликристаллических соединений M_xTCh_2 ($M = Cr, Fe; T = Ta, Nb; Ch = S, Se, Te$). Синтез всех соединений осуществлялся методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Для получения соединений Cr_xNbSe_2 ($0 \leq x \leq 0.5$) и Cr_xNbTe_2 ($0 \leq x \leq 0.6$) использовалась двухстадийная технология. На первой стадии готовилась матрица интеркалирования $NbCh_2$ ($Ch = Se, Te$), а на второй – образцы интеркалированных соединений Cr_xNbCh_2 . Для получения системы образцов $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$) использовалась одностадийная технология, при которой смесь исходных компонентов в соответствующих пропорциях помещалась в вакуумированные кварцевые ампулы и для проведения твердофазных реакций подвергалась термической обработке, включающей медленный нагрев с промежуточной выдержкой при $200\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ и $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток при каждой температуре и выдержку при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 часов. После синтеза образцы измельчались, прессовались в таблетки и подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 120 часов при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Гидрирование порошковых соединений в данной работе проводилось к.ф.-м.н. Терентьевым П.Б. в Институте физики металлов УрО РАН под давлением $P_1 = 0.2\text{ МПа}$ и $P_2 = 16.5\text{ МПа}$, в тигель подавался водород в течение $t = 7$ часов при температуре $T = 630\text{ К}$. Аттестация фазового состава и исследования кристаллической структуры соединений проводились методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. Анализ дифракционных данных и уточнение структур, исследуемых в настоящей работе образцов, проводился совместно с к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой. Анализ химического состава и исследование топографии поверхности для образцов проводились совместно с к.ф.- м.н Д.К. Кузнецовым в УЦКП УрФУ на сканирующем электронном микроскопе Auriga (Carl Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром. Измерения намагниченности образцов в интервале температур от 300 К до 1000 К проводились по нашей просьбе к.ф.-м.н, в.н.с. Д.А. Шишкиным в секторе вибрационной магнитометрии ЦКП «Испытательный центр

нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов УрО РАН на вибромагнетометре 7407 VSM (Lake Shore, USA). Измерения намагниченности образцов при температурах от 2 К до 350 К выполнялись посредством магнитоизмерительного комплекса MPMS XL 7 фирмы QUANTUM DESIGN к.ф.-м.н, доцентом А.С. Волеговым в центре коллективного пользования. Измерения температурных зависимостей теплоемкости проводились с использованием установки PPMS DynaCool (Quantum Design, USA) в температурном интервале (1.8 – 300) К на образцах массой 10-20 мг. Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления выполнялись четырехконтактным методом в температурном интервале (5 – 300) К с помощью автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204. Измерения спектров ЯМР на ядрах ^{53}Cr и ^{93}Nb для соединений Cr_xNbSe_2 проводились в ИФМ УрО РАН к.ф.-м.н. Оглобличевым В.В. стандартным методом спинового эха ($\tau - t_{\text{del}} - \tau - t_{\text{del}} - \text{echo}$) с помощью модифицированного SXP 4100 (Bruker) импульсного спектрометра при $T = 4.2$ К в широком диапазоне частот $\nu = 40 - 75$ МГц без приложения внешнего магнитного поля. Спектры ЯМР на ядрах ^{57}Fe были записаны методом развертки по частоте в диапазонах частот 20 – 75 МГц при температуре жидкого гелия $T = 4.2$ К в локальном магнитном поле.

В **третьей главе** представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств, а также теплоемкости интеркалированных хромом соединений на основе диселенида и дителлурида ниобия. Был выполнен синтез соединения NbTe_2 , а также соединения NbSe_2 в разных структурных модификациях, проведена аттестация и исследованы магнитные и тепловые свойства. С использованием полученных соединений-матриц был синтезирован ряд интеркалированных хромом соединений Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) в широком концентрационном диапазоне. Были уточнены данные, полученные в работе [13] и установлено, что кристаллическая структура образцов Cr_xNbSe_2 с содержанием Cr $x \leq 0.25$ принадлежит той же пространственной группе, что и соединение-матрица NbSe_2 , однако в соединении $\text{Cr}_{0.25}\text{NbSe}_2$ атомы хрома упорядочиваются в плоскости ab , образуя сверхструктуру $2a_0 \times 2a_0$ (a_0 - параметр решетки соединения-матрицы NbSe_2). При более высоких концентрациях Cr ($0.25 < x < 0.5$), кристаллическая структура Cr_xNbSe_2 характеризуется наличием сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$, которая может быть описана пространственной группой $P6_322$. В то время как в ряду интеркалированных соединений Cr_xNbTe_2 , удалось получить соединения с большей максимальной концентрацией до $x = 0.6$.

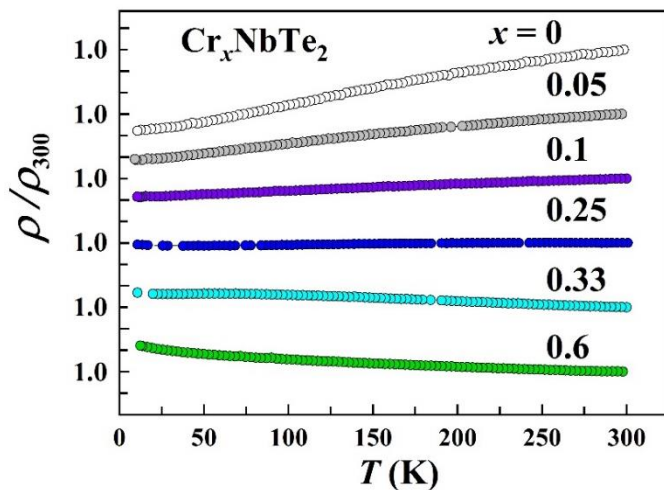


Рисунок 1 – Температурные зависимости нормированного удельного электрического сопротивления, измеренные на образцах Cr_xNbTe_2

металлический тип проводимости, а увеличение содержания хрома выше $x = 0.33$ приводит к неметаллическому ходу сопротивления во всем температурном интервале ниже комнатной температуры.

С целью установления основных факторов, определяющих формирование магнитных моментов в интеркалированных халькогенидах переходных металлов, было проведено комплексное исследование соединений Cr_xNbCh_2 . Результаты магнитных исследований системы Cr_xNbSe_2 дополняют данные, представленные в работе [13]. Впервые получены данные и исследовано поведение магнитных свойств соединений Cr_xNbTe_2 с концентрацией хрома до $x \leq 0.6$. Измерения полевых (рисунок 2) и температурных (рисунок 3) зависимостей намагниченности образцов Cr_xNbTe_2 , свидетельствуют о том, что в области низких температур наблюдается поведение намагниченности характерное для кластерных стекол. С увеличением содержания хрома в системе Cr_xNbTe_2 наблюдается рост температуры замерзания T_f , и рост парамагнитной температуры Кюри θ_p , которая имеет положительный знак, что указывает на доминирование взаимодействий ферромагнитного типа. Однако, как следует из полученных данных, температуры замерзания в системе Cr_xNbTe_2 существенно ниже, чем в селенидных соединениях. Такое различие в магнитном состоянии обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в случае интеркалированного дителлурида ниобия из-за больших межатомных расстояний.

Установлено, что внедрение атомов хрома в дителлурид ниобия Cr_xNbTe_2 сопровождается изменениями кристаллической структуры и сменой пространственной группы от $C2/m$ к $P2/m$ ($0.25 \leq x \leq 0.6$). Показано, что интеркаляция атомов хрома в NbTe_2 привела к изменению вида зависимостей $\rho(T)$ (рисунок 1). Образцы Cr_xNbTe_2 с концентрацией хрома $x \leq 0.25$ в области температур выше 50 К имеют

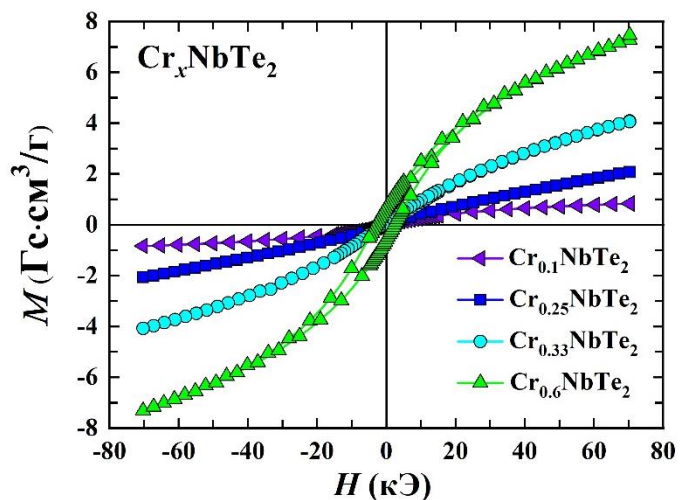


Рисунок 2 – Полевые зависимости намагниченности для соединений Cr_xNbTe_2

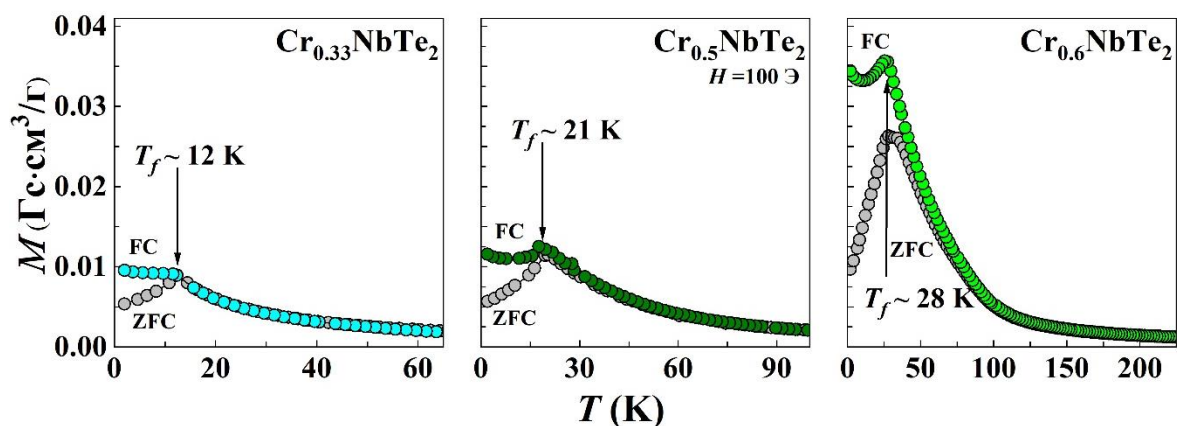


Рисунок 3 – Температурные зависимости намагниченности для соединений Cr_xNbTe_2 ($x = 0.33, 0.5, 0.6$), измеренные в поле 100 Э

При анализе парамагнитной восприимчивости Cr_xNbSe_2 было обнаружено, что обратная восприимчивость $\chi^{-1} = (H/M)$ в зависимости от температуры для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ подчиняется закону Кюри-Вейса (КВ) выше ~ 160 К, т.е. значительно выше температуры Кюри этого соединения ($T_C = 82$ К), и показывает существенное отклонение (спад) от высокотемпературной прямой (рисунок 4а), соответствующей поведению КВ ниже 160 К. Подобное поведение зависимости $\chi^{-1}(T)$ выше температуры магнитного упорядочения наблюдается и для соединения $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ (рисунок 4б) и было ранее обнаружено для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ [14]. Отклонение $\chi^{-1}(T)$ от КВ поведения с понижением температуры более выражено в слабых магнитных полях и может свидетельствовать о появлении областей (кластеров) ближнего магнитного порядка с высокой восприимчивостью в номинально парамагнитном состоянии, что позволило предположить существование так называемой фазы Гриффитса [15, 16]. Проверка по нашей просьбе этой гипотезы А.С. Овчинниковым с использованием теории скейлинга Ли-Янга показала, что фаза Гриффитса реализуется в соединениях Cr_xNbSe_2 с содержанием хрома $0.33 \leq x \leq 0.45$ [A3], однако при $x < 0.33$ поведение восприимчивости не соответствует модели Гриффитса. Предложенная в [A3] методика может быть использована для выявления фазы Гриффитса в других системах.

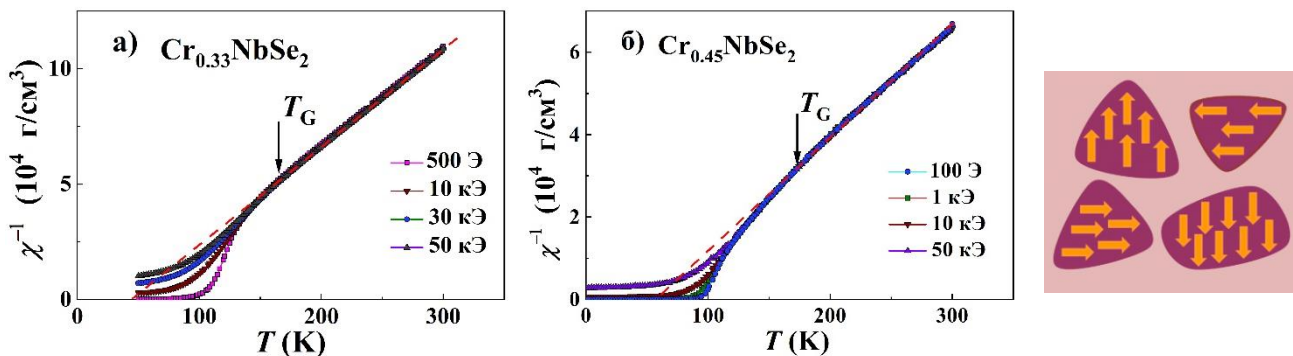


Рисунок 4 – Обратная магнитная восприимчивость χ^{-1} как функция температуры в различных магнитных полях для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ (а) и $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ (б). (справа) Схематический пример формирования фазы Гриффитса

Формирование областей ближнего порядка и фазы Гриффитса в соединениях Cr_xNbSe_2 при $x \geq 0.33$, по-видимому, являются причиной необычного поведения электросопротивления, обнаруженного в работе [13].

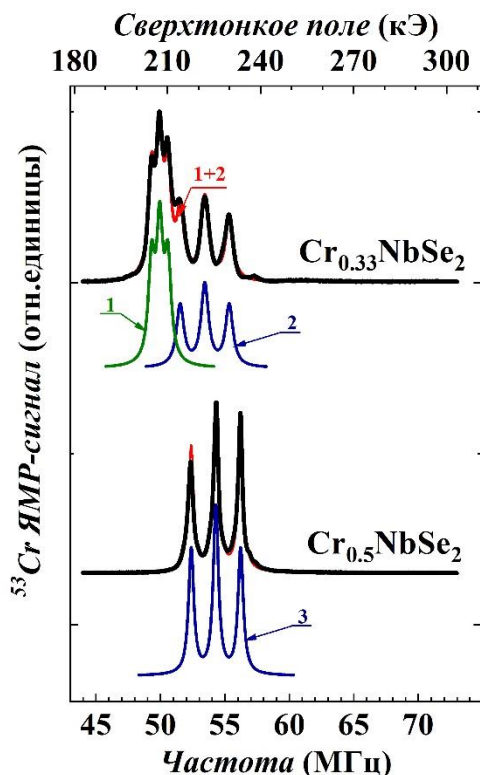


Рисунок 5 – ^{53}Cr экспериментальные (условные обозначения) и моделированные (линии 1, 2 и 3) ЯМР спектры для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T = 4.2$ К

Расчет эффективного магнитного момента (μ_{eff}) из данных по парамагнитной восприимчивости показал, что величина эффективного магнитного момента в расчете на атом хрома оказалась ниже для теллуридных соединений, чем для селенидной системы и для свободного иона Cr^{3+} , что, вероятно, обусловлено увеличением степени гибридизации $3d$ электронных состояний хрома с $5p$ состояниями теллура из-за увеличения степени ковалентности связей $\text{Cr}-\text{Ch}$ при переходе от селена к теллуру. А дополнительные измерения спектров ЯМР ^{53}Cr (рисунок 5), выполненные по нашей просьбе в ИФМ УрО РАН зав. лабораторией, к.ф.-м.н. В. В. Оглобличевым, показали, что атомы хрома в Cr_xNbSe_2 при $x = 0.33$ и $x = 0.5$ имеют валентное состояние, близкое к Cr^{4+} и магнитные моменты имеют значения $2.15 \mu_B$ и $2.3 \mu_B$, соответственно. При анализе результатов измерений

намагниченности при температуре 2 К было обнаружено, что имеет место уменьшение среднего магнитного момента в расчете на атом Cr в насыщении при увеличении концентрации хрома в Cr_xNbSe_2 выше $x = 0.33$, что может быть вызвано появлением магнитного момента на атомах Nb из-за перераспределения электронной плотности между связями Nb–Se и Cr–Se. Измерения спектров ЯМР на ядре ^{93}Nb в поликристаллических образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в нулевом внешнем магнитном поле при температуре $T = 4.2$ К показали наличие локального магнитного поля $h_{\text{loc}} \approx 160$ кЭ на ядрах Nb, что может быть объяснено высокой степенью гибридизации a_{1g} и e_g орбиталей $3d$ электронов хрома с $4d_{z^2}$ и $5s$ орбиталями ниобия.

Были проведены температурные измерения теплоемкости соединений-матриц 2H-NbSe_2 и NbTe_2 . Полученное для NbTe_2 значение температуры Дебая (~ 200 К) оказалось ниже, чем у 2H-NbSe_2 (220 К), что вполне закономерно, учитывая различие в массах атомов Te и Se. Впервые были проведены температурные измерения теплоемкости соединений $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ (рисунок б), которые показали, что интеркаляция хрома приводит к росту температуры Дебая, что указывает на увеличение жесткости решетки. По-видимому, это является следствием

образования ковалентноподобных связей между интеркалированными атомами хрома и атомами селена, расположенными в прилегающих слоях. Как следует из анализа низкотемпературной теплоемкости, интеркаляция атомов Cr не привела к заметному изменению коэффициента электронной теплоемкости, а, следовательно, плотности электронных состояний на уровне Ферми по сравнению с исходным соединением NbSe₂. Последнее свидетельствует о том, что 3d электроны атомов хрома остаются достаточно хорошо локализованными после интеркаляции.

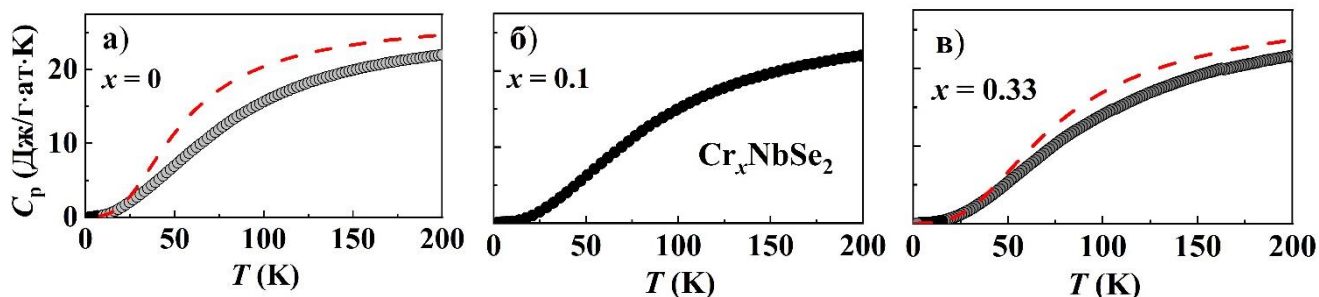


Рисунок 6 – Температурные зависимости теплоемкости образцов Cr_xNbSe₂ с разной концентрацией Cr. Пунктирными линиями показаны кривые $C_p(T) = C_{el} + C_{latt}$ с решеточным вкладом, рассчитанным в модели Дебая

Для выяснения возможности гидрирования слоистых интеркалированных соединений Cr_xNbSe₂ и его влияния на структуру, стабильность и свойства полученных соединений, проводилось наводороживание образцов. В работе показано, что соединение 2H-NbSe₂ образует однофазный гидрид и полученные при давлениях P_1 и P_2 соединения H_yNbSe₂, аналогичны исходному, однофазны и обладают гексагональной структурой. Результаты, полученные из данных терморентгенографии показывают, что процесс деинтеркаляции водорода из соединения

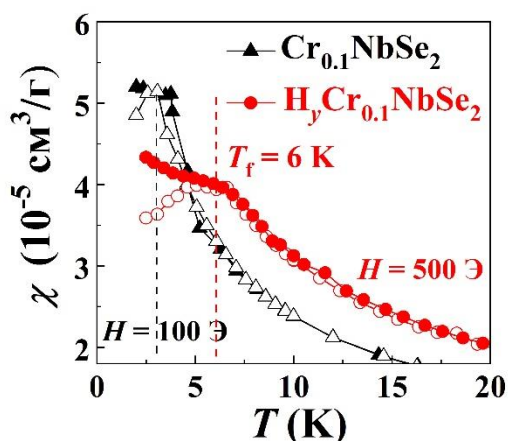


Рисунок 7 – Низкотемпературные зависимости магнитной восприимчивости Cr_{0.1}NbSe₂ и H_yCr_{0.1}NbSe₂ в поле $H = 100$ Э и $H = 500$ Э, соответственно

H_yNbSe₂ начинается при $T \approx 500$ К; в температурном интервале 500–600 К наблюдается сосуществование двух фаз с разными параметрами решетки. При достижении $T \approx 625$ К объем H_yNbSe₂ становится близким к объему NbSe₂, что свидетельствует о дегидрировании соединения. Установлено, что гидрирование ведет к изменению температурного хода сопротивления для соединений Cr_xNbSe₂ ($x = 0, 0.05, 0.1$), а также к подавлению сверхпроводящего перехода в соединении 2H-NbSe₂. А также обнаружено, что гидрирование соединения

Cr_{0.1}NbSe₂ повышает температуру перехода парамагнетик – спиновое стекло в 2 раза (до $T_f = 6$ К) (рисунок 7). Однако, после обработки в среде водорода соединения Cr_{0.33}NbSe₂, изменений температуры Кюри не было выявлено.

Результаты, представленные в третьей главе, опубликованы в работах [A1–A3, A11, A13–A15].

Четвертая глава посвящена результатам исследования влияния замещения по анионной подрешетке на кристаллическую структуру, а также кинетические и магнитные свойства соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$). Полученные результаты позволят глубже понять, как ионы халькогена влияют на формирование физических свойств халькогенидных слоистых соединений. Особое внимание уделено соединениям $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$), поскольку данные в литературе, относящиеся к данным составам, не согласуются между собой.

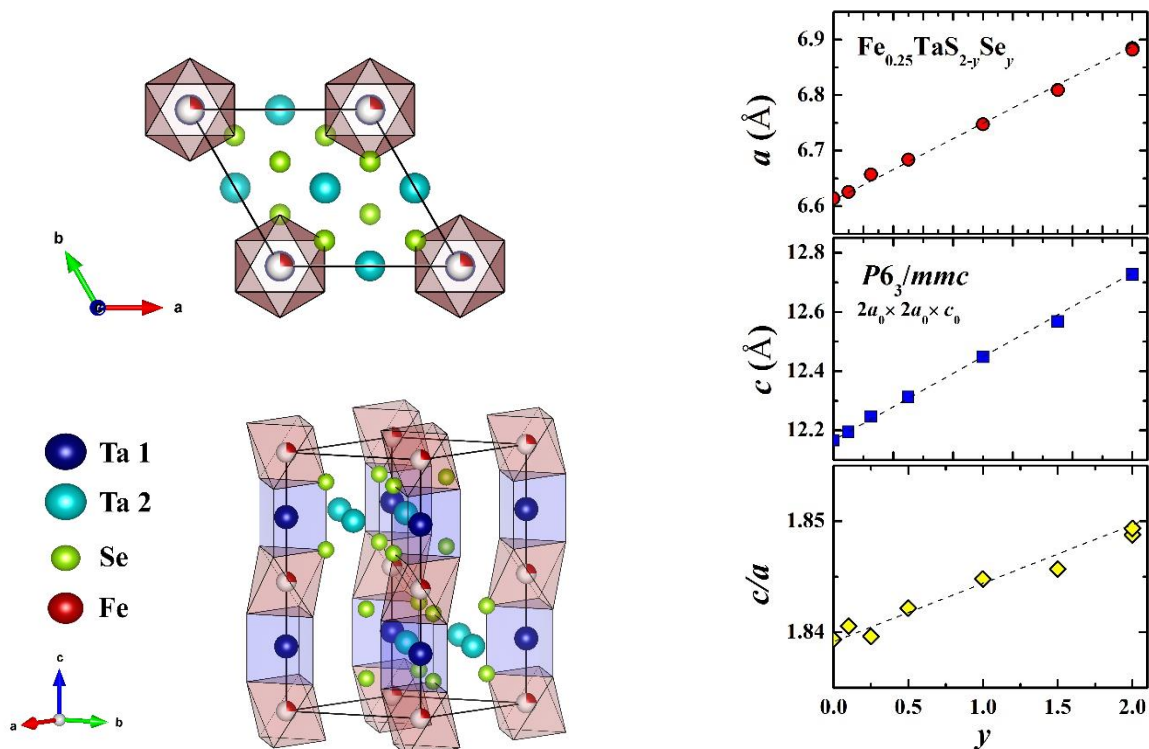


Рисунок 8 – (слева) Схематически показана кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (вид сверху и сбоку, соответственно). (справа) Изменения параметров решетки и отношения c/a в зависимости от содержания селена в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$

Рентгенографическая аттестация синтезированных соединений системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ показала отсутствие концентрационных фазовых переходов; все соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. группа $P6_3/mmc$), атомы железа и вакансии упорядочены с образованием сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$ (a_0 и c_0 — параметры решетки-матрицы TaS_2). Увеличение содержания Se в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ приводит к ожидаемому расширению кристаллической решетки (рисунок 8). Отношение c/a увеличивается от 1.839 для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$) до $c/a = 1.852$ для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ($y = 2$).

На аттестованных образцах системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ проведены измерения кинетических свойств, полевых зависимостей намагниченности, температурных зависимостей магнитной восприимчивости, а также магнитосопротивления с целью установления закономерностей

изменений электронных и магнитных состояний, вызванных «отрицательным химическим» давлением из-за различия в ионных радиусах халькогенов.

Для всех образцов системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ были получены полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных температурах, на которых наблюдается скачкообразное поведение намагниченности при $T = 2$ К. Однако, при повышении температуры выше $T \sim 5-7$ К изменение намагниченности становится постепенным (рисунок 9). Для незамещенного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ резкие скачки намагниченности выявлены при $T = 2$ К в полях близких к $H_C \sim 56$ кЭ, и ранее наблюдались на монокристаллических образцах $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ в магнитных полях, приложенных вдоль оси c [12, 17]. В работе показано, что значения H_C для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различными концентрациями Se демонстрируют экспоненциальный спад с повышением температуры (рисунок 10). Как было показано в работе [17], зависимость $H_C(T)$ для монокристалла $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ также подчиняется экспоненциальному закону. Такое поведение характерно для Изинговских ферромагнетиков, в которых магнитный гистерезис зависит от локального обменного поля, а не от магнитокристаллической анизотропии, поскольку в последнем случае коэрцитивная сила должна подчиняться степенному закону [18].

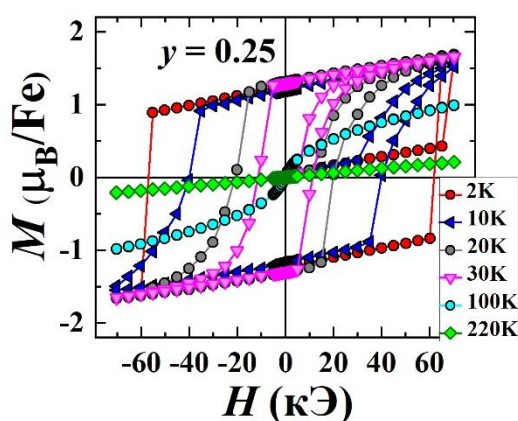


Рисунок 9 – Полевые зависимости намагниченности для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{1.25}\text{Se}_{0.25}$, измеренные при различных температурах

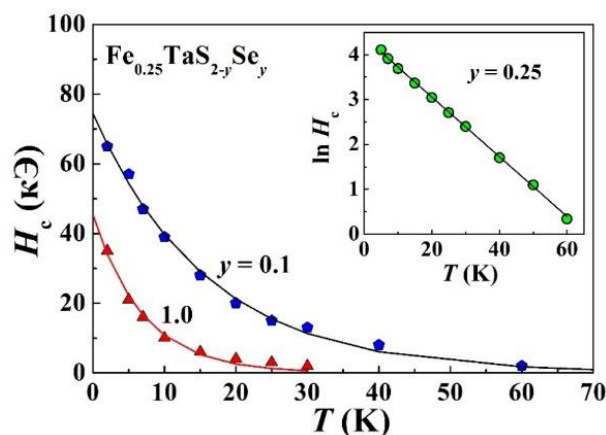


Рисунок 10 – Температурное изменение значений коэрцитивной силы для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se. Сплошные линии представляют собой кривые подгонки в соответствии с $H_c = H_c(0) \cdot \exp(-\alpha T)$

Замещение серы на селен в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ влияет на поведение намагниченности с температурой и приложенным магнитным полем и приводит к значительному снижению (почти в два раза) магнитной критической температуры (рисунок 11), что свидетельствует о существенном ослаблении энергии обменных взаимодействий при замещении. Как видно, зависимость $\alpha(y)$ является немонотонной и ведет себя с увеличением концентрации атомов селена противоположным образом по сравнению с кривой $T_C(y)$. зависимость $H_C(y)$ также немонотонна и между поведением кривых $H_C(y)$ и $T_C(y)$ существует корреляция, что подтверждает изинговский характер спинового состояния атомов Fe в этой системе. Это

объясняется тем, что в ферромагнетиках Изинга коэрцитивная сила определяется обменной энергией. Магнитный гистерезис соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ определяется локальным обменным взаимодействием между соседними моментами Fe и коэффициент α в выражении $H_c(T) = H_c(0) \cdot \exp(-\alpha T)$ обратно пропорционален константе обменной связи между соседними моментами Fe.

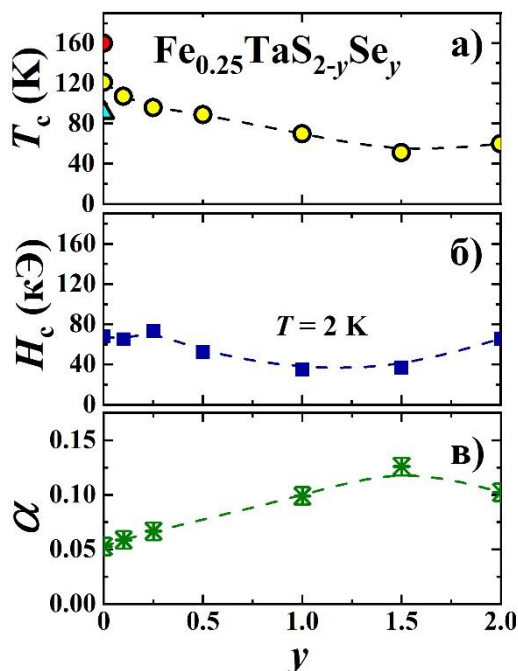


Рисунок 11 – Изменение (а) магнитной критической температуры, (б) значения коэрцитивной силы при $T = 2 \text{ K}$, (в) коэффициента α из выражения $H_c(T) = H_c(0) \cdot \exp(-\alpha T)$ в образцах $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$

В работе [12], было установлено, что значения H_c зависят от условий термообработки и охлаждения кристаллов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ и изменяются от 27 кЭ до 70 кЭ. При анализе полевых и температурных зависимостей намагниченности, было обнаружено, что условия термообработки и охлаждения образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S, Se}$) существенно влияют не только на их гистерезисные свойства, но и на температуру Кюри (рисунок 12). Закаленный образец демонстрирует существенно сниженное значение T_c по сравнению с медленно охлажденным образцом. Такое различие в значениях T_c может быть связано с частичным перемешиванием атомов тантала и железа при быстрой закалке, что приводит к размещению атомов железа как в слое

тантала (рисунок 13а), так и между $Ch\text{-Ta-}Ch$ сэндвичами (рисунок 13б), где атомы Fe имеют разные спиновые состояния. Как было показано ранее из анализа поведения магнитной восприимчивости замещенного соединения $\text{Ta}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Se}_2$, ионы Fe ниже $T \sim 250 \text{ K}$ имеют низкоспиновое состояние, а при нагреве переходят в высокоспиновое состояние [19].

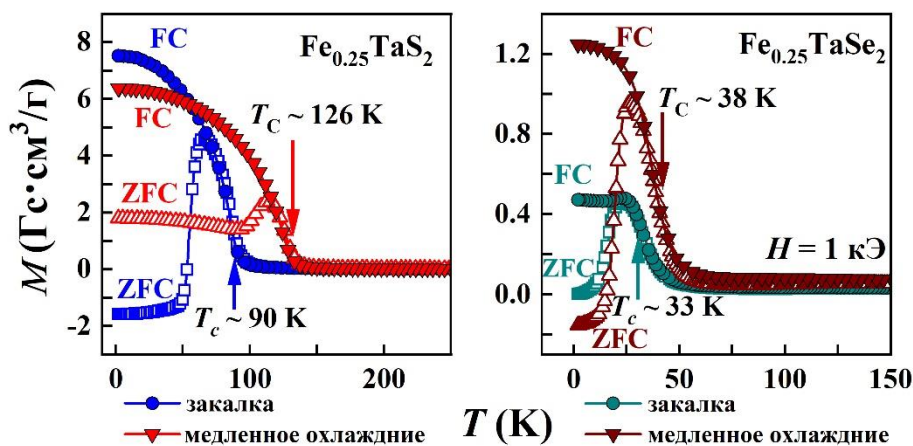


Рисунок 12 – Температурные зависимости намагниченности для соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S, Se}$) в магнитном поле $H = 1 \text{ кЭ}$

Таким образом, различное локальное окружение атомов Fe, внедренных в решетку $TaCh_2$ между сэндвичами $Ch-Ta-Ch$ или внутри сэндвичей, существенно влияет на спин и электронное состояние Fe. Также из анализа данных, полученных из регистрации спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe в диапазоне частот 20 – 75 МГц продемонстрировано, что можно выделить две области частот в которых наблюдается сигнал. Полученный результат может являться дополнительным аргументом для выше выдвинутого предположения о наличии частичного перемешивания атомов железа и тантала, т.е. о возможности размещения атомов железа как в слое тантала, так и между $Ch-Ta-Ch$ сэндвичами, где атомы Fe имеют разные спиновые состояния.

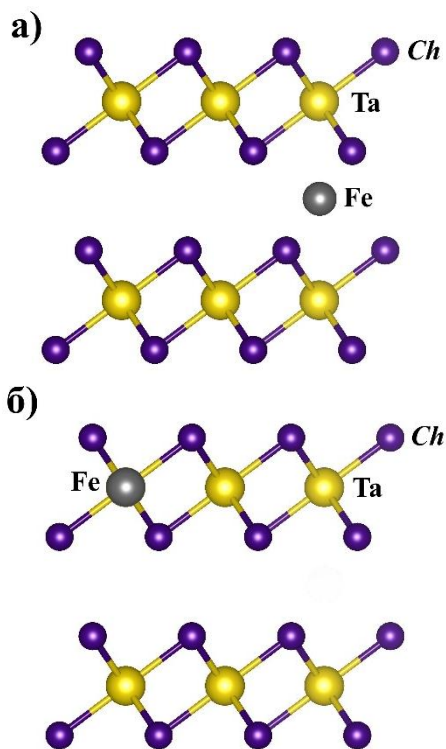


Рисунок 13 – Типы интеркаляции атомов Fe в слоистую систему $TaCh_2$ ($Ch = S, Se$): (а) в щель В-д-В; (б) замещение на позиции Та

На аттестованных образцах системы $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$ были проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления. Показано, что удельное электрическое сопротивление всех соединений $0 \leq y \leq 2$ демонстрирует практически одинаковое поведение с температурой: хорошо выраженный перегиб вблизи магнитной критической температуры T_C , изменение металлического типа ниже T_C и слабое почти линейное изменение выше T_C . Для дополнительного изучения изменения магнитных и транспортных свойств в системе $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$, на образцах были проведены измерения магнитосопротивления. Увеличение магнитного поля вызывает незначительное увеличение удельного

сопротивления во всех образцах, а при достижении критического значения поля MR снижается, но не достигает постоянного значения. Дальнейшее циклирование в диапазоне полей ± 90 кЭ приводит к изменению MR от -4% до +4% с максимальными значениями в области коэрцитивной силы.

Результаты, представленные в четвертой главе, опубликованы в работах [А4–А6, А7–А10, А12].

В заключении представлены основные результаты и выводы, полученные в работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе выполнен синтез, аттестация и проведено исследование кристаллической структуры и физических свойств дихалькогенидов ниобия и тантала, интеркалированных атомами хрома и железа.

По результатам проведенной работы сделаны следующие выводы:

- Впервые показано, что увеличение содержания хрома в соединениях Cr_xNbTe_2 до концентрации хрома $x = 0.6$ приводит к установлению в области низких температур магнитного состояния типа спинового и кластерного стекла в отличие от селенидной системы Cr_xNbSe_2 , в которой при $x \geq 0.33$ возникает ферромагнитное упорядочение, что обусловлено, по-видимому, различием ионных радиусов селена и теллура.
- В парамагнитной области соединений Cr_xNbSe_2 с высоким содержанием хрома ($x \geq 0.33$) обнаружено существование фазы Гриффитса в широкой области температур выше температуры Кюри, что влияет не только на поведение магнитной восприимчивости, но и на поведение других физических свойств этих соединений.
- Установлено, что в системе Cr_xNbSe_2 в результате существенного перераспределения электронной и спиновой плотности, вызванного интеркаляцией, валентное состояние хрома в интеркалированных соединениях с $x \geq 0.33$ становится близким к +4, а на атомах ниобия возникает магнитный момент с противоположным направлением по отношению к магнитному моменту хрома.
- Показана устойчивость гидрида H_yNbSe_2 и возможность гидрирования интеркалированных атомами хрома образцов $\text{H}_y\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ при невысокой концентрации интеркалируемых атомов (до $x = 0.1$). Обнаружено, что гидрирование повышает температуру фазового перехода парамагнетик – спиновое стекло в соединении $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ почти в 2 раза.
- Впервые синтезирована система соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$), показано, что замещение серы селеном в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ сопровождается снижением температуры магнитного упорядочения, по-видимому, из-за увеличения межатомных расстояний и уменьшения поляризации $5d$ электронов тантала. Установлено, что все соединения демонстрируют поведение, характерное для Изинговских ферромагнетиков с коэрцитивной силой до ~ 60 кЭ при низких температурах.
- Обнаружено, что условия термообработки образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ и $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ существенно влияют на их гистерезисные свойства и на температуру Кюри, что, по-видимому, связано с частичным перемешиванием атомов Fe и Ta и различием в спиновом состоянии атомов железа в зависимости от локального окружения.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 2D transition metal dichalcogenides / S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis. – Текст: непосредственный // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 2. – P. 17033.
2. Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets / R. Lv, J. A. Robinson, R. E. Schaak, D. Sun, Y. Sun, T. E. Mallouk, M. Terrones. – Текст: непосредственный // *Acc. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 48. – P. 56–64.
3. Strongly Correlated Materials / E. Morosan, D. Natelson, A. H. Nevidomskyy, Q. Si. – Текст: непосредственный // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 4896–4923.
4. Physical properties and potential applications of two-dimensional metallic transition metal dichalcogenides / J. Shi, M. Hong, Z. Zhang, Q. Ji, Y. Zhang. – Текст: непосредственный // *Chem. Rev.* – 2018. – Vol. 376. – P. 1–19.
5. Controlled synthesis of atomically thin 1T-TaS₂ for tunable charge density wave phase transitions / W. Fu, Y. Chen, J. Lin, X. Wang, Q. Zeng, J. Zhou, L. Zheng, H. Wang, Y. He, H. He, Q. Fu, K. Suenaga, T. Yu, Z. Liu. – Текст: непосредственный // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – P. 7613–7618.
6. Amplitude Higgs mode in the 2H-NbSe₂ superconductor / M.-A. Méasson, Y. Gallais, M. Cazayous, B. Clair, P. Rodière, L. Cario, A. Sacuto. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2014. – Vol. 89. – P. 060503
7. Large-area atomic layers of the charge-density-wave conductor TiSe₂ / H. Wang, Y. Chen, M. Duchamp, Q. Zeng, X. Wang, S. H. Tsang, H. Li, L. Jing, T. Yu, E. H. T. Teo, Z. Liu. – Текст: непосредственный // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 1704382.
8. Parkin, S. S. P. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides. I. Magnetic properties / S. S. P. Parkin, R. H. Friend. – Текст: непосредственный // *Philos. Mag. B.* – 1980. – Vol. 41. – P. 65–93.
9. Chiral magnetic soliton lattice on a chiral helimagnet / Y. Togawa, T. Koyama, K. Takayanagi, S. Mori, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, A. S. Ovchinnikov, J. Kishine. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – Vol. 108. – P. 107202.
10. Crystal and magnetic structures of Cr_{1/3}NbSe₂ from neutron diffraction / A. F. Gubkin, E. P. Proskurina, Y. Kousaka, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, P. Miao, S. Lee, J. Zhang, Y. Ishikawa, S. Torii, T. Kamiyama, J. Campo, J. Akimitsu, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *J. Appl. Phys.* – 2016. – Vol. 119. – P. 13903.
11. Strong enhancement of superconductivity at high pressures within the charge-density-wave states of 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂ / D. C. Freitas, P. Rodière, M. R. Osorio, E. Navarro-Moratalla, N. M. Nemes, V. G. Tissen, L. Cario, E. Coronado, M. García-Hernández, S. Vieira, M. Núñez-Regueiro, H. Suderow. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – P. 1184512.
12. Giant magnetic coercivity and ionic superlattice nano-domains in Fe_{0.25}TaS₂ / Y. J. Choi, S. B. Kim, T. Asada, S. Park, W. Wu, Y. Horibe, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // *Europhysics letters.* – 2009. – Vol. 86. – P. 37012.
13. Шерокалова, Е. М. Влияние интеркаляции атомов 3d- и 4f-элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп: дис. ... канд. физ.-мат. наук 01.04.07: защищена 20.12.18: утв. 20.12.18 / Елизавета Маратовна Шерокалова. – Екатеринбург, 2018. – 172 с.
14. Structure cristalline et propriétés physiques électriques et magnétiques des phases M_{0.50}NbSe₂ (M = Ti, V, Cr) / A. Meerschaut, M. Spiesser, J. Rouxel, O. Gorochov. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1980. – Vol. 31. – P. 31–40.
15. Griffiths, R. B. Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet / R. B. Griffiths. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – Vol. 23. – P. 17–19.
16. Bray, A. J. Nature of the Griffiths phase / A. J. Bray. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 59. – P. 586–589.
17. Sharp switching of the magnetization in Fe_{1/4}TaS₂ / E. Morosan, H. W. Zandbergen, L. Li, M. Lee, J. G. Checkelsky, M. Heinrich, T. Siegrist, N. P. Ong, R. J. Cava. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 75. – P. 104401.
18. Oesterreicher, H. Giant intrinsic magnetic hardness / H. Oesterreicher. – Текст: непосредственный // *Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 15. – P. 341–354.
19. Eibschütz, M. Low-spin high-spin equilibria in 1T-Fe_xTa_{1-x}S₂ ($x \leq 1/3$) and the temperature dependence of the associated energy gap / M. Eibschütz, M. E. Lines, F. J. DiSalvo. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1977. – Vol. 15. – P. 103–114.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Crystal structure, properties and griffiths-like phase in niobium diselenide intercalated with chromium / N.M. Toporova, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, V.V. Ogloblichev, N.V. Baranov // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 848. – P. 156534-11.
- A2. Electronic states in ferromagnetic Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) studied by ^{53}Cr and ^{93}Nb NMR spectroscopy / V.V. Ogloblichev, N.V. Baranov, P.A. Agzamova, A.Yu. Germov, N.M. Nosova, Yu.V. Piskunov, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, A.F. Sadykov, A.G. Smolnikov // Phys. Rev. B. – 2021. – V. 104. – P. 245115-10.
- A3. Unbiased identification of the Griffiths phase in intercalated transition metal dichalcogenides by using Lee-Yang zeros / A.S. Ovchinnikov, J.G. Ruziev, N.M. Nosova, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, N.V. Baranov // Phys. Rev. B. – 2022. – V. 106. – P. L020401-5.
- A4. Anion substitution effect on the crystal structure and properties of high-coercive $\text{Fe}_{0.25}\text{TaX}_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) / N.M. Nosova, E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, A.S. Volegov, N.V. Baranov // Mater. Chem. Phys. – 2023. – V. 309. – P. 128446-9.
- A5. Influence of the type of intercalation on spin-glass formation in the Fe-doped $\text{TaS}_2(\text{Se}_2)$ polytype family / A.S. Ovchinnikov, I.G. Bostrem, V.I.E. Sinitsyn, N.M. Nosova, N.V. Baranov // Phys. Rev. B. – 2024. – V. 109. – P. 054403-12.
- A6. Crystal structure, magnetic and transport properties of $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ / N.M. Nosova, N.V. Selezneva, D.A. Shishkin, N.V. Baranov // Phys. B: Condens. Matter. – 2024. – V. 673. – P. 415492-7.
- A7. Crystal structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ / N.M. Nosova, A.S. Volegov, N.V. Selezneva, N.V. Baranov // Book of abstracts Samarkand International Symposium on Magnetism SISM–2023. – 2023. – C. 73
- A8. Спиновое состояние железа и спиновые переходы в интеркалированных и замещенных слоистых соединениях Fe_xTaCh_2 и $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Ch}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$) / Н.М. Носова, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // Тезисы докладов XXII Всероссийской школы–семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества памяти М.И. Куркина (СПФКС–22) – 2022. – С. 109. – ISBN 978-5-6045774-6-2. – Текст : непосредственный.
- A9. Magnetic properties and magnetic hysteresis in high-coercive $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$: effect of Se for S substitution / N.M. Nosova, N.V. Baranov, E.M. Sherokalova, A.S. Volegov // Book of abstracts VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG–2022. – 2022. – С. 237. – ISBN 978-5-94469-051-7. – Текст : непосредственный.
- A10. Влияние замещения в анионной подрешетке на магнитное состояние и гистерезисные свойства интеркалированных соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ / Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // Сборник трудов XXIV Международной научной конференции «Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах». – 2021. – С. 95-97. – Текст : непосредственный.
- A11. Особенности формирования магнитного порядка в высокоинтеркалированных соединениях Cr_xNbCh_2 ($Ch = \text{Se}, \text{Te}$) / Н.М. Топорова, Н.С. Дорошенко, Е.М. Шерокалова, Н.В. Баранов // Тезисы докладов VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» ФТИ-2021. – 2021. – С. 328-329. – ISBN 978-5-8295-0769-5. – Текст : непосредственный.
- A12. Magnetic hardness of iron-containing tantalum dichalcogenides / N.M. Toporova, N.V. Selezneva, N.V. Baranov // Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020». – 2020. – С. 358-359. – Текст : непосредственный.
- A13. Кристаллическая структура и физические свойства дихалькогенидов ниобия, интеркалированных хромом / Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Баранов // Материалы X Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – 2019. – С. 245-246. – Текст : непосредственный.
- A14. Особенности формирования магнитных моментов хрома и магнитного упорядочения в интеркалированных соединениях Cr_xNbTe_2 / Н.М. Топорова, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов // Сборник докладов 22-го Международного междисциплинарного симпозиума "Порядок, беспорядок и свойства оксидов". – 2019. – С. 188-190. – ISBN 978-5-9071-2594-0. – Текст : непосредственный.
- A15. $\text{Cr}_{1/3}\text{NbX}_2$ compounds ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) with quasi two-dimensional structure: evolution from spiral magnetic structure to cluster-glass magnetic state / N.M. Toporova, E.M. Sherokalova, N.V. Baranov // Book of abstracts VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» EASTMAG–2019. – 2019. – С. 585. – ISBN 978-5-9500855-7-4. – Текст : непосредственный.

Отпечатано на ризографе ИФМ УрО РАН тир. 100 зак. № 21
Объем 1.0 печ. л. Формат 60x84 1/16
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18