

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
Институт естественных наук и математики

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Кристаллохимия и физические свойства слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп	12
1.2 Дихалькогениды ниобия и тантала: структура и физические свойства	15
1.2.1 Особенности кристаллической структуры и политипизм соединений TCh_2 ($T = Nb, Ta; Ch = S, Se, Te$)	15
1.2.2 Электронная структура и физические свойства TCh_2 ($T = Nb, Ta$) в разных структурных модификациях	20
1.3 Модификация структуры и свойств соединений TCh_2 при интеркаляции и замещении атомов $3d$ -металлов	26
1.3.1 Кристаллическая структура интеркалированных соединений M_xTCh_2	26
1.3.2 Эффект интеркаляции атомов $3d$ -металлов на электронную структуру и физические свойства M_xTCh_2	29
1.3.3 Электронное и спиновое состояние атомов $3d$ -металлов в халькогенидных соединениях	32
1.3.4 Влияние гидрирования на свойства соединений TCh_2	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	36
2.1 Синтез исследуемых соединений	36
2.2 Рентгенографическая аттестация образцов	39
2.3 Сканирующая электронная микроскопия	40
2.4 Методы измерения магнитной восприимчивости и намагниченности	41
2.5 Измерение электрического сопротивления и магнитосопротивления	43
2.6 Методика измерения теплоёмкости	47
2.7 Гидрирование образцов	51
2.8 Регистрация спектров ЯМР	52
3 СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ Cr_xNbCh_2 ($Ch = Se, Te$)	53
3.1 Роль соединения–матрицы в изменениях структуры и свойств диселенида и дителлурида ниобия, вызванных интеркаляцией атомов хрома	53
3.1.1 Кристаллическая структура и физические свойства соединений-матриц $NbCh_2$ ($Ch = Se, Te$)	53
3.1.2 Эффекты упорядочения в структуре соединений Cr_xNbCh_2 ($Ch = Se, Te$)	61
3.1.3 Магнитное состояние и магнитные переходы в интеркалированных соединениях Cr_xNbCh_2 ($Ch = Se, Te$)	65
3.1.4 Особенности формирования магнитного момента в соединениях Cr_xNbCh_2 ($Ch = Se, Te$)	69

3.1.5 Влияние интеркаляции атомов хрома на кинетические свойства соединений Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)	74
3.1.6 Тепловые свойства интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0.1, 0.33$)	76
3.2 Фаза Гриффитса в соединениях Cr_xNbSe_2 ($x \geq 0.33$)	79
3.3 Влияние гидрирования на кристаллическую структуру и физические свойства соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$)	81
3.4 Заключение по главе 3	86
4 СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)	89
4.1 Кристаллическая структура и физические свойства железосодержащего диселенида тантала $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$	89
4.2 Роль халькогена в формировании физических свойств соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$	100
4.3 Влияние условий синтеза и термических обработок на свойства соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$): особенности формирования магнитного момента атомов железа	111
4.4 Заключение по главе 4	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	123
БЛАГОДАРНОСТИ	124
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127

ВВЕДЕНИЕ

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 образования 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_xTCh_2 .

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).

Целью 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.

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 ($M = \text{Cr}, \text{Fe}; T = \text{Ta}, \text{Nb}; Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 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 Cr_xNbTe_2 на основе дителлурида ниобия 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» (HMMM-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.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Кристаллохимия и физические свойства слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп

Дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) представляют собой большую группу слоистых соединений типа TCh_2 , где T – переходный металл IV – VII групп, Ch – S, Se, Te (см. рисунок 1.1), обладающих большим разнообразием структурных и электронных фазовых переходов, и физических свойств.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Рисунок 1.1 – Периодическая таблица Д. И. Менделеева с выделенными переходными (T) металлами IV – VII групп и халькогенидами (Ch), которые образуют соединения TCh_2

Основной структуры соединений TCh_2 является трехслойный блок (сэндвич), в котором слой гексагонально упакованных атомов переходного металла располагается между двумя слоями атомов халькогена (см. рисунок 1.2). Связь атомов металла и халькогена внутри трехслойного блока является сильной, преимущественно ковалентной, а блоки между собой связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса (В-д-В). Благодаря этой особенности кристаллической структуры, в пространство между $Ch-T-Ch$ блоками (В-д-В щель) могут быть внедрены (интеркалированы) атомы других элементов, молекулы или структурные фрагменты [13, 14], создавая тем самым широкий класс новых материалов с уникальными физическими свойствами, которые имеют потенциал для практического применения [1, 15].

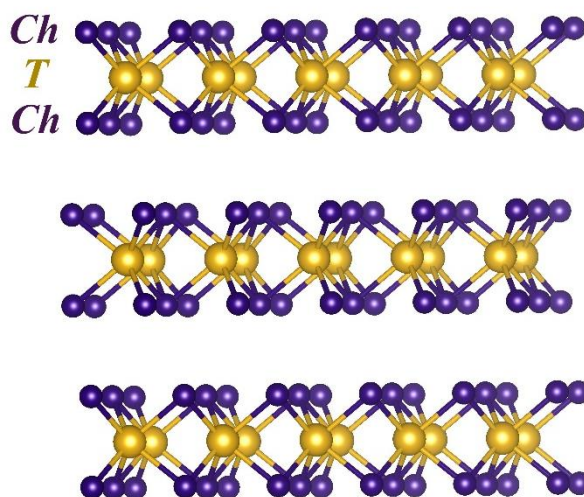


Рисунок 1.2 – Слоистая структура дихалькогенидов переходных металлов, в которой слои атомов переходного металла (T) расположен между слоями халькогена (Ch)

В зависимости от взаимного расположения плоскостей халькогена соединения TCh_2 образуют структуры, отличающиеся координацией атомов в трехслойных блоках. Как показано рисунке 1.3, в одном типе структур атомы халькогена, окружающие атом переходного металла образуют тригональную призму (ТП) (см. рисунок 1.3(а)), в другой – октаэдр (О) (см. рисунок 1.3(б)). Для обозначения упаковки слоев приняты следующие обозначения: заглавные буквы обозначают положение атомов халькогена (Ch), а строчные буквы соответствуют атомам металла. Совпадение букв описывает ситуацию, когда атомы из соседних слоев находятся точно друг под другом.

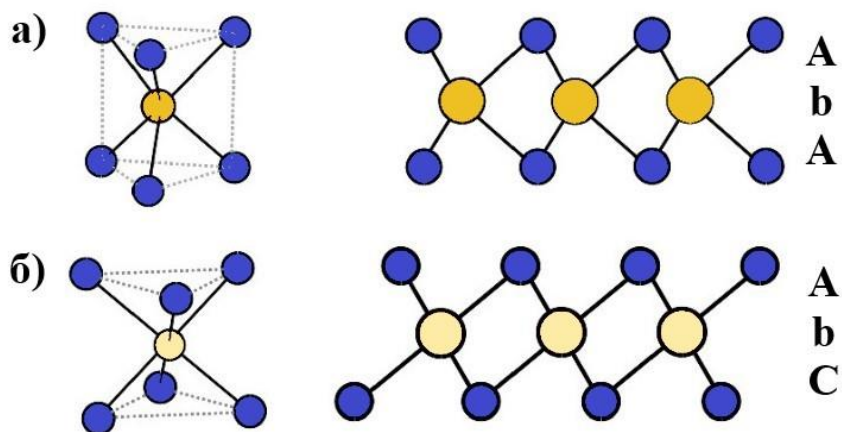


Рисунок 1.3 – (а) тригонально-призматическая; (б) октаэдрическая координация атомов в трехслойном блоке. Жёлтые кружки – атомы переходного металла, синие – атомы халькогена

Слабое В-д-В взаимодействие допускает различные способы упаковки трехслойных блоков в кристалле вдоль оси, перпендикулярной слоям. По этой причине многие ДПМ

существуют в нескольких модификациях и демонстрируют различные политипы. Политипизм - это особый тип полиморфизма, возникающий в слоистых материалах, когда геометрия повторяющегося структурного слоя сохраняется, но последовательность укладки слоев в общей кристаллической структуре может быть изменена. Так, например, могут реализоваться следующие политипы, основанные на различии в порядке упаковки слоев: 1Т-структура (тригональная симметрия и тригональная антипризматическая координация); 2Н-структура (гексагональная закрытая упаковка, тригональная призматическая координация); и 3R-структура (ромбоэдрическая симметрия), что существенно влияет на электронную структуру и свойства соединений [16]. На рисунке 1.4 схематично изображены различные политипы, встречающиеся в ДПМ V и VI групп. Многообразие политипов, присущих ДПМ представлено в таблице 1.1.

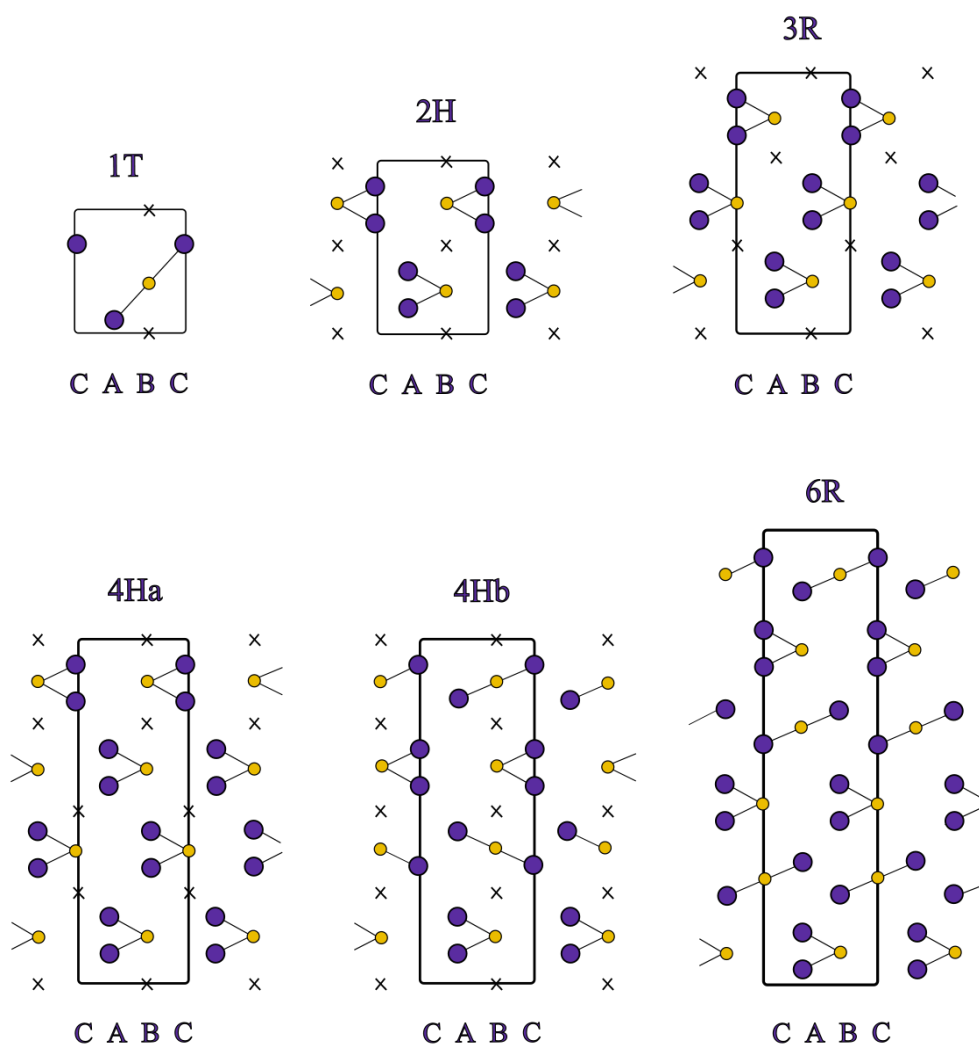


Рисунок 1.4 – Сечения различных политипов укладки, встречающихся в ДПМ V и VI групп. Крестиками обозначены пустые позиции. Строчные буквы указывают на разницу в координации атомов

Таблица 1.1 – Структурные типы ДПМ (обозначения политипа, координации, чередование слоев и пространственная группа)

Полиморф	Политип	Тип координации	Наложение слоев	Пр.гр.
1Т	1Т	О	AbC	$P\bar{3}m$
2Н	2Н _а	ТП	AbACbC	$P6_3/mmc$
	2Н _б	ТП	AbABcB	$P6m2$
	2Н _с	ТП	AbABaB	$P6_3/mmc$
3R	3R	ТП	AbACaCBcB	$R3m$
4Н	4Н _а	ТП	BcBAcABcBCaC	$P\bar{6}m2$
	4Н _б	ТП + О	BcBCaBCaCBaC	$P6_3/mmc$
	4Н _с	ТП	BcBAcABaBCaC	$P6_3mc$
6R	6R	ТП + О	BcBCaBCaCABcABaBcA	$R3m$

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 такие ДПМ как TaS₂, NbSe₂ и TiSe₂, обладающие множеством интересных физических свойств [4], таких, как волна зарядовой плотности (ВЗП) 1Т-TaS₂ [5] и сверхпроводимость (СП) 2Н-NbSe₂ [6]. Высокотемпературные фазовые переходы в состояние с ВЗП обеспечивают большое количество функциональных приложений в высокопроизводительных электронных устройствах, как, например, генераторы, сверхбыстрая память и логические схемы [7]. Различные физические свойства ДПМ во многом зависят от их кристаллической и электронной структуры. К примеру, переход с 2Н фазы на 3R в TaSe₂, может повысить критическую температуру сверхпроводящего перехода почти на порядок (от 0.2 до 1.6 К) [17].

1.2 Дихалькогениды ниобия и тантала: структура и физические свойства

1.2.1 Особенности кристаллической структуры и политипизм соединений TCh_2 ($T = Nb, Ta$; $Ch = S, Se, Te$)

Согласно работе [18] соединение NbSe₂ имеет семь различных типов структур (шесть структурных политипов): 1Т, 2Н_а, 2Н_б, 3R, 4Н_а, 4Н_б. В таблице 1.2 приведены кристаллографические параметры диселенида ниобия в различных модификациях.

Таблица 1.2 – Кристаллографические параметры a , c для NbSe₂

Соединение	Пр. гр.	c , Å	a , Å	Литература
2Н-NbSe ₂	$P6_3/mmc$	12.998 – 12.550	3.449 – 3.450	[19, 20]

4H-NbSe ₂	<i>P</i> 6 ₃ /mmc	25.188 – 25.240	3.439 – 3.440	[19, 20]
3R-NbSe ₂	<i>P</i> 6 ₃ /mmc	18.880	3.450	[20]

В отличие от диселенида, для дисульфида NbS₂ известны три полиморфа. Стабильные полиморфы 3R-NbS₂ и 2H-NbS₂ были получены в виде поликристаллических и монокристаллических материалов, а метастабильный полиморф 1T-NbS₂ был стабилизирован в виде тонкой пленки. Структура 2H состоит из плотно упакованных атомов серы с повторяющимся звеном AABВ, Nb расположен в половине тригональных призматических пустот. На рисунке 1.5 представлена структура в плоскости ху, где тригональные призмы NbS₆ связаны ребрами. Структура 1T содержит гексагональные плотноупакованные атомы серы (последовательность укладки слоев АВ), атомы Nb находятся в центре октаэдра в каждом слое. Следовательно, структура состоит из октаэдров NbS₆, которые связаны ребрами.

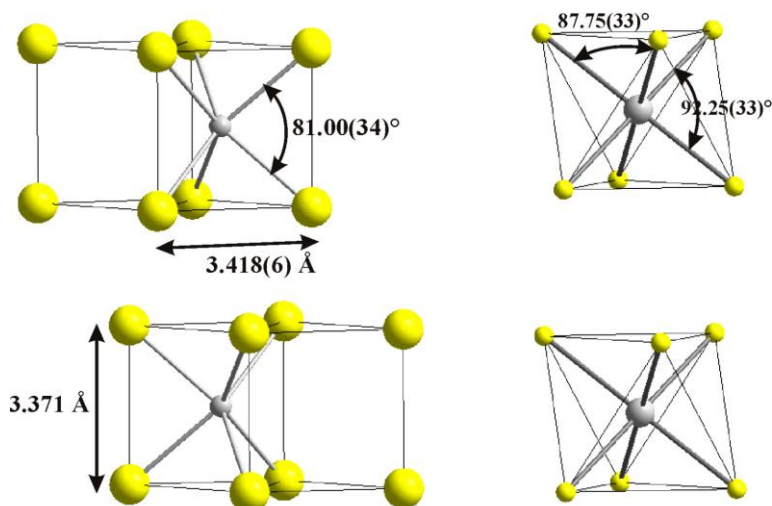


Рисунок 1.5 – Расстояния между атомами и углы между направлениями связей в структурах типа 2H (слева) и типа 1T (справа) в дисульфиде ниобия NbS₂

В работе [21] представлены дифракционные картины для 2H-NbS₂ и 1T-NbS₂ (см. рисунок 1.6). Уточненные кристаллографические параметры для соединения NbS₂ с 1T и 2H структурой представлены в таблице 1.3.

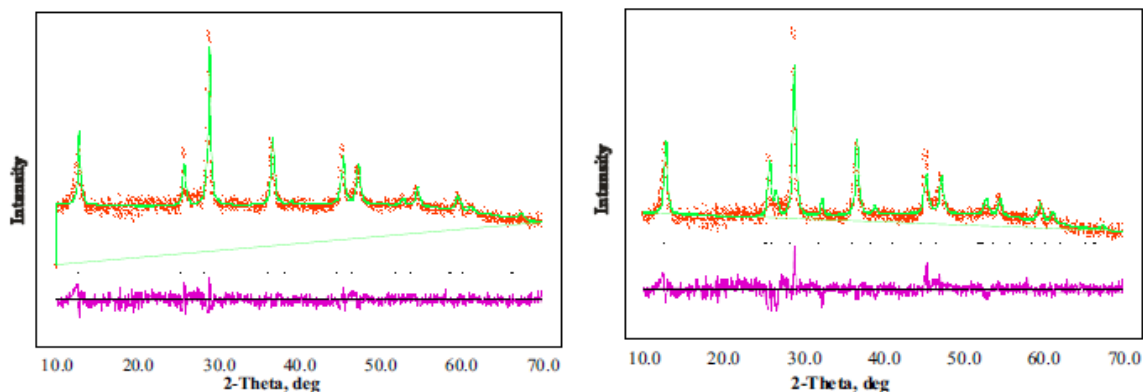


Рисунок 1.6 – Дифракционные картины для 2H-NbS₂ и 1T-NbS₂ по данным работы [21]. Розовая линия внизу – это разница между рассчитанным (зеленая линия) и наблюдаемым (красные кресты) значениями интенсивностей

Таблица 1.3 – Кристаллографические параметры для соединения NbS₂ в различных структурных модификациях

Соединение	Пр. гр.	c , Å	a , Å	Литература
2H-NbS ₂	$P6_3/mmc$	11.860 – 12.891	3.418 – 3.310	[20, 21]
1T-NbS ₂	$P\bar{3}m1$	5.938 – 5.954	3.420 – 3.365	[21, 22]
3R-NbS ₂	$R3m$	17.810 – 17.910	3.310 – 3.330	[20, 23]

Некоторые соединения TCh_2 имеют искаженную слоистую структуру. Так, в NbTe₂ атомы металла фактически смещены от центра координат (см. рисунок 1.7) [24].

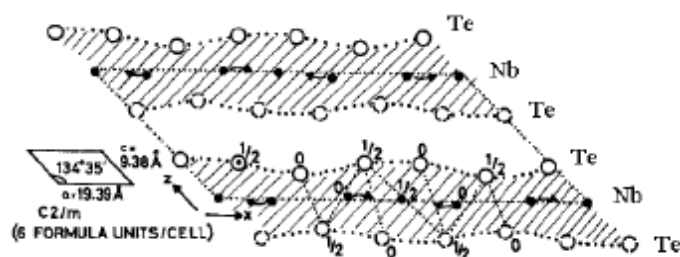


Рисунок 1.7 – Искажение структуры NbTe₂

В статье [25] авторы представляют дифракционную картину для кристаллической фазы NbTe₂ (см. рисунок 1.8). Из полученной дифрактограммы было определено, что кристаллическая структура является моноклинной, описывается пространственной группой $C2/m$, а также были определены углы и параметры решетки NbTe₂: $a = 20.98$ Å, $b = 3.66$ Å и $c = 9.65$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 136.6^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

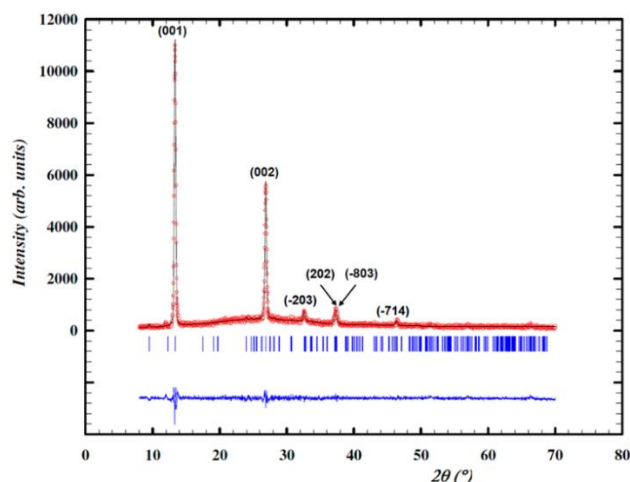


Рисунок 1.8 – Рентгенограмма кристалла NbTe_2 и уточнение по методу Ритвельда: наблюдаемая (символы) и рассчитанная (линия). Внизу – разностная кривая между ними. Вертикальные линии указывают на положение брэгговских рефлексов

Также авторы в своей работе [25] представили элементарную ячейку NbTe_2 , которая показана на рисунке 1.9(а). Учитывая слоистую природу соединения NbTe_2 и предпочтительную ориентацию роста, наиболее интенсивные отражения на дифракционной картине соответствуют направлению $[00c]$. Последовательность укладки отдельных слоев для этого материала показана на рисунке 1.9(б). Вследствие структурных искажений в NbTe_2 можно наблюдать изогнутую поверхность плоскостей Te и разные расстояния между атомами Nb.

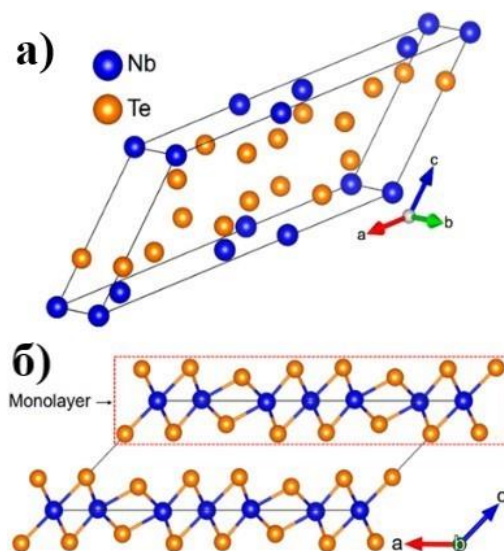


Рисунок 1.9 – (а) схематичное представление объёмного кристалла NbTe_2 в моноклинной сингонии; (б) последовательность укладки монослоев в NbTe_2

Различие в координациях атомов и в структурных модификациях, наблюдаемых в соединениях NbCh_2 с разными халькогенами, по-видимому, обусловлено как различием в

межатомных расстояниях, так и в степени ковалентности связей ниобия с атомами халькогена разного сорта.

В ДПМ политип 1Т обычно стабилен при высоких температурах, например, выше 950 °С в TaSe₂ и NbSe₂, а фазы 2Н – при более низких температурах, например, 600 °С в TaSe₂, в то время как другие политипы (3R, 6R, 4Н) встречаются в промежуточном диапазоне [18]. Однако такая картина является чрезмерно упрощенной, поскольку политипы могут стабилизироваться при различных температурах в зависимости от кинетики превращения и обработки материала такой как закалка, отжиг, медленное охлаждение или нагрев и т. д. На рисунке 1.10 показаны переходы между политипами, наблюдаемые в TaSe₂ при различных внешних условиях.

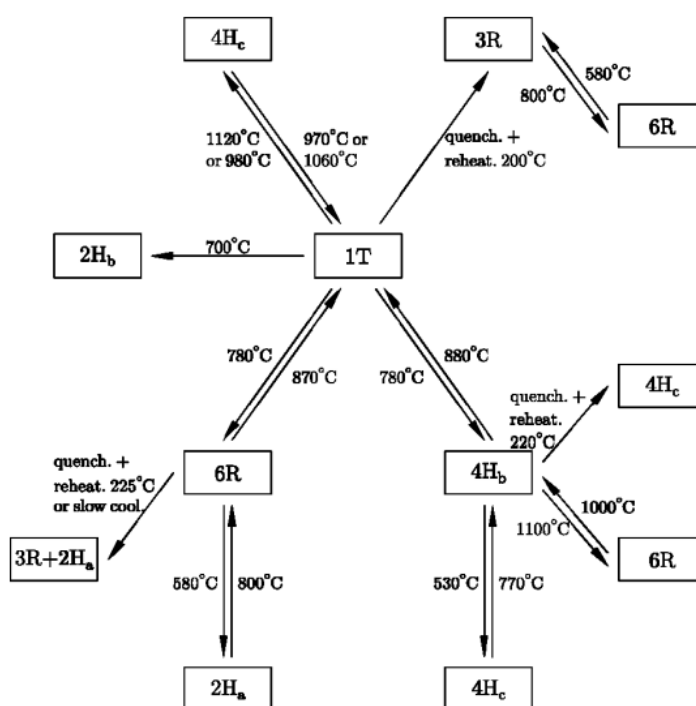


Рисунок 1.10 – Переходы между политипами, наблюдаемые в TaSe₂ при различных внешних условиях

Для TaS₂ наблюдаются четыре различных политипа – 1Т; 2Н; 3R; 4Н_б. Существует множество других возможных политипов укладки, которые теоретически могут быть получены путем перестановки последовательности упаковок [15]. Однако, такие как 4Н_а, 4Н_с и 6R политипы были идентифицированы в TaSe₂ [26] и, вероятно, могут существовать и в TaS₂ фазах. Единственный чисто октаэдрический политип (1Т) является стабильной фазой при самых высоких температурах, в то время как чисто тригональные политипы (2Н, 3R, 4Н_а, 4Н_с) стабильны при низких температурах, а смешанные октаэдрически-тригональные политипы (4Н_б, 6R) стабильны при промежуточных температурах. Соединение 2Н-TaS₂

является стабильной фазой при комнатной температуре. Параметры кристаллической решетки для различных структур TaS₂ и TaSe₂ приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Данные о структуре и параметрах кристаллической решетки TaS₂ и TaSe₂

Соединение	Структура	Параметры решётки, пространственная группа	Литература
TaS ₂	1Т	$a = 3.365 - 3.346 \text{ \AA}, c = 5.853 - 5.860 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, P\bar{3}m1$	[15]
	2Н	$a = 3.316 - 3.310 \text{ \AA}, c = 12.07 - 12.08 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, P6_3/mmc$	[27]
TaSe ₂	1Т	$a = 3.477 - 3.480 \text{ \AA}, c = 6.254 - 6.272 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, P\bar{3}m1$	[28]
	2Н	$a = 3.43 - 3.427 \text{ \AA}, c = 12.696 - 12.72 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ, P6_3/mmc$	[28, 29]

В ряде работ было продемонстрировано, что теллур ведет себя совершенно иначе, чем соединения с атомами серы и селена, и, что поведение в Те можно классифицировать как «неклассическое» с точки зрения его пластических свойств. Размеры элементарной ячейки для TaTe₂ определены как $a = 19.31, b = 3.651, c = 9.377 \text{ \AA}$ и $\beta = 134^\circ 13'$, а систематическое отсутствие рефлексов с $h + k = 2n + 1$ указывает на С-центрированную моноклинную ячейку [30, 31].

Большое количество политипных модификаций, возникающих в ДПМ, может быть связано с различными механизмами упорядочения из одной и той же неупорядоченной структуры матрицы-соединения TCh_2 . Неупорядоченная структура приводит к возникновению внутренних дефектов упаковки в образующихся упорядоченных структурах и благоприятствует переходу между политипами.

1.2.2 Электронная структура и физические свойства TCh_2 ($T = Nb, Ta$) в разных структурных модификациях

За последние несколько лет были опубликованы обзорные работы, посвящённые анализу ранее изданных статей, которые описывают современный уровень развития исследований ДПМ, уделяя особое внимание их структуре, методам синтеза, ключевым свойствам и потенциальному применению [32, 33]. В соединениях TCh_2 наблюдается широкий спектр транспортных свойств и электронных фазовых переходов, в частности, переходов в состояние с волной зарядовой плотности; в некоторых TCh_2 наблюдаются переходы типа металл-изолятор и сверхпроводимость.

Электронная структура ДПМ определяется природой переходного металла в соединении. В работе [34] показано, что структура валентной зоны TCh_2 состоит из двух подзон. В нижнюю подзону основной вклад вносят ns -состояния атомов халькогена, а в верхнюю – np -состояния (где $n=3$, $Ch = S$; и $n=4$, $Ch = Se$). Зону проводимости образуют в основном d -орбитали переходного металла и при расщеплении кристаллическим полем халькогена наиболее низкую энергию приобретает d_{z^2} -орбиталь, которая образует отдельную подзону. В зависимости от типа металла эта орбиталь находится целиком в вакантной зоне (d^0 -конфигурация, IVB-подгруппа), заполнена на половину (d^1 - конфигурация, VB-подгруппа) или целиком заполнена и входит в валентную зону (d^2 - конфигурация, VIB-подгруппа). Электронная структура ДПМ сильно зависит от координационного окружения переходного металла и количества его d -электронов; это приводит к появлению целого ряда электронных и магнитных свойств. На рисунке 1.11 показаны зонные структуры ДПМ IV-VI подгрупп [15]. Соединения на основе ДПМ с переходными металлами группы VB (V, Nb и Ta) демонстрируют металлическое поведение, поскольку число электронов на их орбиталях нечетное. Для $T = V, Nb, Ta$ и $Ch = S, Se, Te$ так же наблюдаются характерные зависимости для узкозонных металлов ($\rho \sim 10^{-4}$ Ом·см) или полуметаллы, сверхпроводимость, волны зарядовой плотности, парамагнитные, антиферромагнитные или диамагнитные свойства.

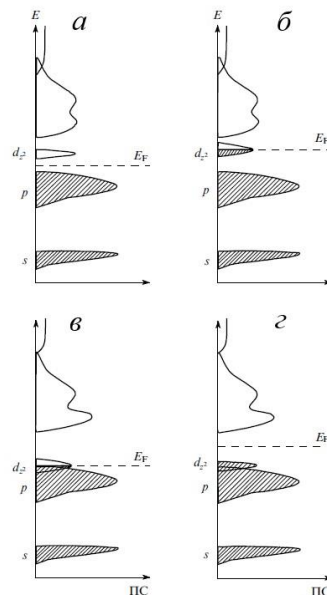


Рисунок 1.11 – Зонные структуры дихалькогенидов переходных металлов подгрупп IVB (а), VB (б,в), VIB (г) для октаэдрической (а,б) и тригонально-призматической (в,г) координации центрального атома

Как отмечается в обзорной статье [35], разнообразные электронные свойства ДПМ обусловлены постепенным заполнением d -зон при переходе от 4-ой к 10-ой группе, как это

схематически показано на рисунке 1.12. Когда орбитали частично заполнены, как в случае 2H-NbSe₂, ДПМ проявляют металлическую проводимость. Когда орбитали полностью заняты, например, 2H-MoS₂, материалы являются полупроводниками.

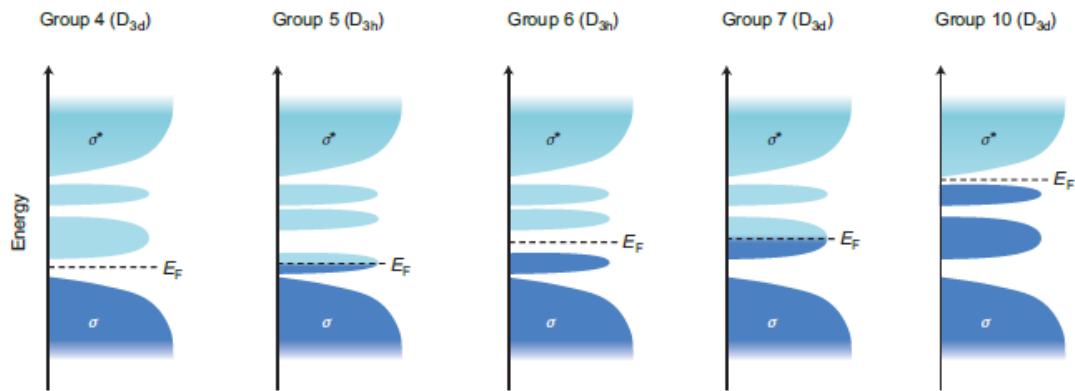


Рисунок 1.12 – Модель зонной структуры дихалькогенидов переходных металлов (D_{3h})

После открытия графена увеличивается число работ, посвященных исследованию ДПМ в виде монослоев, поскольку слабая связь между $Ch-T-Ch$ блоками позволяет относительно легко расслаивать эти материалы и получать образцы уменьшенной толщины вплоть до монослоев. Показано, что электронные свойства ДПМ имеют сильную зависимость от толщины (количества слоев). Так, при переходе от кристаллической структуры к монослою наблюдается переход зонной структуры с непрямой запрещенной зоной в структуру с прямой запрещенной зоной, а также изменяется фотопроводимость, спектры поглощения и фотолюминесценция [36].

Среди ДПМ одним из основополагающих материалов считается 2H (H: гексагональный) политип диселенида тантала (2H-TaSe₂) [37], который демонстрирует переход из металлической фазы в фазу несоизмеримой волны зарядовой плотности (ICDW) при 122 К, а затем переход в фазу соизмеримой волны зарядовой плотности (CCDW) при 90 К и становится сверхпроводником с довольно низкой температурой перехода $T_{SC} \sim 0.15$ К. Напротив, объемный 1T-TaSe₂ переходит из нормального состояния в ICDW состояние ниже 600 К и в CCDW состояние ниже 473 К [38]. Полученные на образцах состава от TaSe_{1.85} до TaSe_{2.07} результаты исследований магнитной восприимчивости указывают на антиферромагнитный характер с температурой Нееля T_N около 130 К и показали, что все образцы зависели от поля в низкотемпературной области, причем полевая зависимость уменьшалась с увеличением температуры и полностью исчезала примерно при $T \sim 250^\circ\text{C}$ [39].

Так же, в 2H модификации соединение NbSe₂ обладает металлическим типом проводимости и имеет сверхпроводящий переход при критической температуре, $T_C = 7.2$ К

(см. рисунок 1.13). При повышении температуры до 32 К в данном соединении наблюдается переход в состояние с волной зарядовой плотности [40]. А в 4Н модификации соединение NbSe_2 имеет сверхпроводящий переход при более низкой температуре $T_C = 6.5$ К (см. рисунок 1.13) [41] и демонстрирует ВЗП при $T_{\text{CDW}} = 42$ К [42]. При отклонении от стехиометрии температура перехода в сверхпроводящее состояние для $4\text{H-Nb}_{1.05}\text{Se}_2$ уменьшается до 5.9 К. Для 2H-NbSe_2 это уменьшение гораздо существеннее – до 2.2 К. Эти изменения связывают с перестройкой укладки слоев в фазе $2\text{H-Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ [20]. В статье [43] представлены данные исследования магнитных свойств соединения NbSe_2 . Авторы приводят значение для магнитного момента в расчёте на ион Nb $\mu_{\text{eff}} = 0.09\mu_B$ в интервале температур 4 – 30 К и $\mu_{\text{eff}} = 0.18\mu_B$ в интервале 245 – 300 К (см. рисунок 1.14). Величина магнитной восприимчивости при комнатной температуре $\chi \sim 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

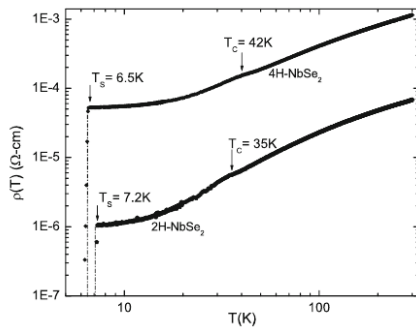


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость электропроводности 2H-NbSe_2 [41]

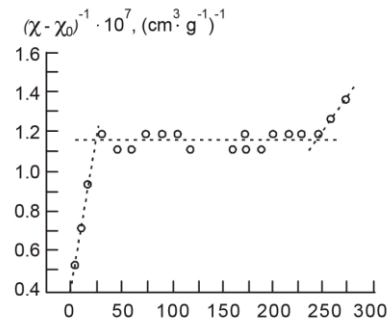


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости с учетом независящего от температуры вклада χ_0 [43]

Подобно NbSe_2 [43], соединение NbTe_2 демонстрирует сосуществование волны зарядовой плотности (CDW) и сверхпроводимости [44]. Сверхпроводящий переход наблюдается при $T_C \sim 0.5$ К (см. рисунок 1.15). Значение восприимчивости изменяется с изменением внешнего магнитного поля даже менее 0.50 Э, что указывает на то, что кривые намагничивания должны отклоняться от линейности при увеличении поля. Из чего следует, что нижнее критическое поле H_{C1} для NbTe_2 чрезвычайно мало ($H_{\text{C1}} \leq 0.5$ Э). Так же авторы отмечают, что NbTe_2 – это парамагнетик, с практически не зависящей от температуры магнитной восприимчивостью в нормальном состоянии (см. рисунок 1.16). В работе [25] приведены результаты измерений эффекта Холла, выполненных при комнатной температуре на кристаллах NbTe_2 . Найдена концентрация носителей $n = 5.46 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ с подвижностью $\mu = 6.9 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и удельное сопротивление $\rho = 1.74 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Это значение хорошо согласуется с предыдущими измерениями $\rho = 1.8 \times 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [43] и

$\rho = 2.6 \times 10^{-4}$ Ом·см [44]. Электрическое сопротивление остается почти постоянным от 100 К до 400 К, что, по мнению авторов, указывает на незначительную роль электрон-фононного рассеяния в процессах переноса заряда для этого температурного диапазона.

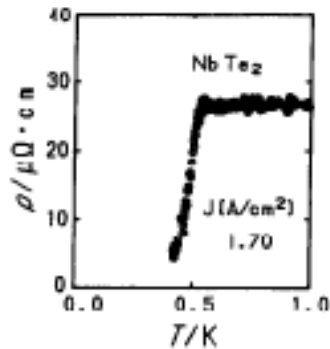


Рисунок 1.15 – Температурная зависимость электросопротивления для соединения NbTe₂ вблизи СП перехода [44]

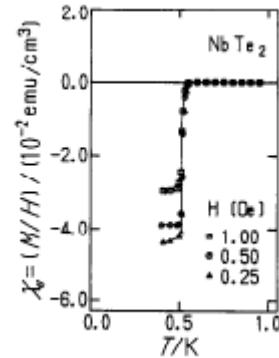


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединения NbTe₂ [44]

В отличие от NbTe₂ соединение TaTe₂ не проявляет сверхпроводимости вплоть до минимально возможной температуры. Но на данных для монокристаллического образца TaTe₂ наблюдается фазовый переход при $T \sim 170$ К, который был подтвержден температурно-зависимым рентгеновским анализом монокристалла и различными физическими измерениями, например, измерения электросопротивления (см. рисунок 1.17), магнитной восприимчивости (см. рисунок 1.18), удельной теплоемкости и дифференциальной сканирующей калориметрии [45].

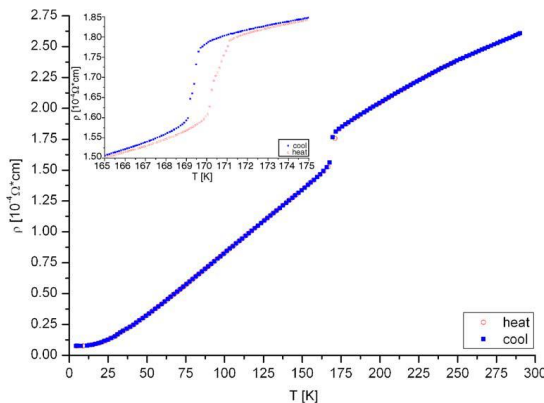


Рисунок 1.17 – Удельное сопротивление монокристаллического образца TaTe₂, измеренное вдоль базисной плоскости кристалла; На вставке показаны данные с более высоким разрешением измерения [45]

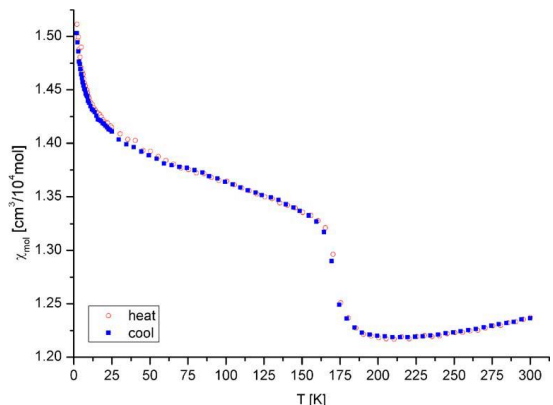


Рисунок 1.18 – Молярная магнитная восприимчивость образца TaTe₂, измеренная в поле 1 Тл [45]

Для сульфидного поликристаллического соединения NbS_2 также были проведены исследования физических свойств. Известно, что только политип 2H-NbS_2 является сверхпроводящим с критической температурой $T \approx \sim 6.2$ К. Как сообщают авторы в работе [46], в образце 2H-NbS_2 ниже температуры сверхпроводимости, состояние ВЗП подавляется. Ромбоэдрическая 3R -модификация соединения NbS_2 является менее изученной. В то время как, по своей природе, стехиометрическое соединение 2H-NbS_2 образуется при высоких температурах (950 °С) при высоком давлении пара S, любой избыток Nb (при низком давлении пара S) приводит к богатой металлом фазе 3R [47]. Образцы, приготовленные при высокой температуре и представленные ближе к стехиометрии, представляют собой смеси модификаций 2H и 3R со свойствами, характерными для суперпозиции характеристик этих фаз. Таким образом, 3R -фазу можно считать самоинтеркалированной фазой с избытком Nb в октаэдрических межслойных вакансионных центрах [48]. В фазе $3\text{R-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ вплоть до $T = 1.7$ К сверхпроводимость не наблюдалась, также нет свидетельств наличия ВЗП, которая могла бы подавить переход в сверхпроводящее состояние (см. рисунок 1.19, см. рисунок 1.20). Хотя стоит отметить, что есть работы, в которых обнаружено, что политип 3R-NbS_2 также является сверхпроводящим с очень похожей критической температурой, как в 2H -модификации. Но подобные наблюдения сверхпроводимости в образцах политипа 3R-NbS_2 , вероятно, могут быть обусловлены наличием следов 2H-NbS_2 , которые сложно идентифицировать методами рентгеновской дифракции [49].

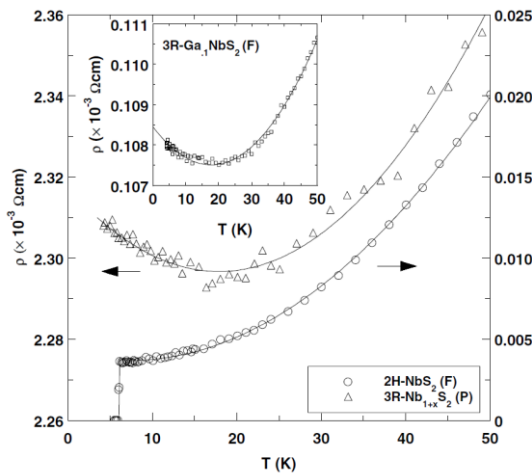


Рисунок 1.19 – Температурные зависимости удельного сопротивления для монокристаллического образца 2H-NbS_2 (F) и поликристалла $3\text{R-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ (P) [48]

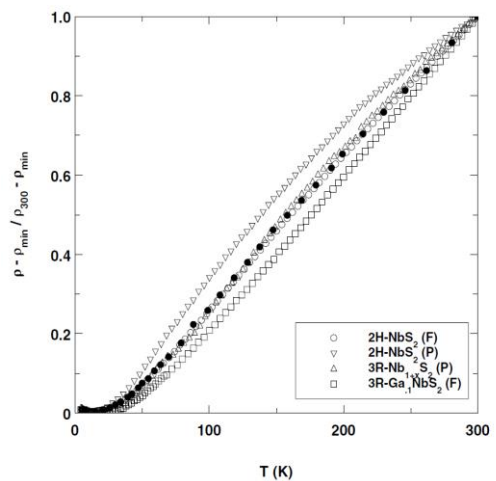


Рисунок 1.20 – Нормированное поведение сопротивления после вычитания вклада низкотемпературных остаточных сопротивлений [48]

Соединение 1T-TaS₂ представляет собой редкий слоистый материал, в котором наблюдается ряд своеобразных фаз волны зарядовой плотности (ВЗП) и который является кандидатом на роль изолятора Мотта. Электросопротивление объемного 1T-TaS₂ представлено на рисунке 1.21 [50] и демонстрирует типичное изолирующее поведение. Фазы: металлическая фаза при температуре выше 550 К; фаза несоизмеримой структуры ВЗП (ICCDW) выше 350 К; фаза почти соразмерной ВЗП (NCCDW) выше 190 К; фаза Мотта – фаза с соразмерным переходом ВЗП (CCDW) ниже 190 К; кроме того, тригональная фаза присутствует только во время цикла прогрева между 200–300 К [51, 52]. В соответствии с данными [53], в монослое модификации 1H-TaS₂ наблюдается Изинговская сверхпроводимость, а в недавней работе [54] сообщается о наличии хиральной сверхпроводимости в 4Hb-TaS₂, который демонстрирует сильные спиновые флуктуации. Модификация 2H-TaS₂ претерпевает переход ВЗП при ~78 К и сверхпроводящий переход при ~0.8 К, а также демонстрирует хиральное зарядовое упорядочение (chiral charge order), которое было обнаружено с помощью сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии [55].

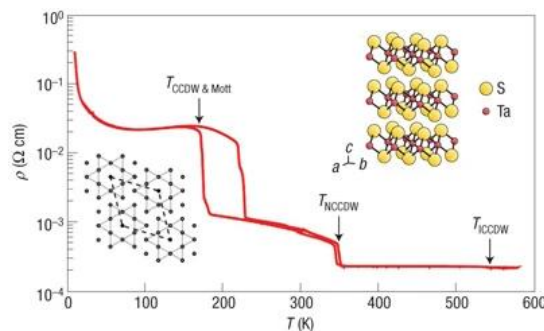


Рисунок 1.21 – Температурная зависимость электросопротивления объемного 1T-TaS₂ и возможные фазы, реализующиеся в 1T-TaS₂ [50]

1.3 Модификация структуры и свойств соединений TCh_2 при интеркаляции и замещении атомов $3d$ -металлов

1.3.1 Кристаллическая структура интеркалированных соединений M_xTCh_2 ($Ch = S, Se, Te$)

Наличие Ван-дер-Ваальсовых щелей в слоистых дихалькогенидах переходных металлов дает возможность интеркаляции в решетку TCh_2 ($T = Nb, Ta; Ch = S, Se, Te$) атомов других $3d$ -металлов (M), в том числе, атомов, обладающих магнитным моментом, которые располагаются между трехслойными блоками $Ch-T-Ch$ (см. рисунок 1.22).

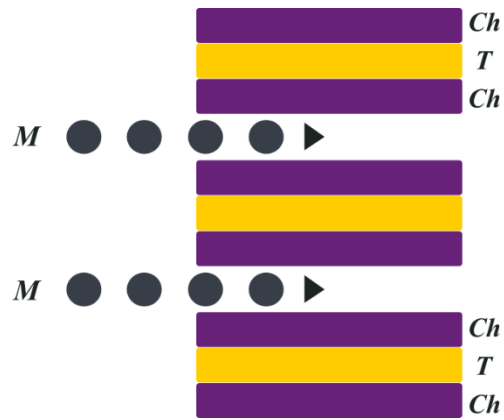


Рисунок 1.22 – Схема интеркаляции дихалькогенидов переходных металлов M атомами

Можно отметить, что при интеркаляции атомов в ДПМ, кристаллическая структура имеет тенденцию к сохранению структурного типа в сравнении с исходным соединением-матрицы ДПМ. Однако, для различных концентрационных интервалов (x) и сорта (M) атомов наблюдаются соответствующие структурные модификации, которые связаны с упорядочением вакансий в Ван-дер-ваальсовых щелях. Интеркалированные атомы M обычно занимают октаэдрические позиции в Ван-дер-ваальсовых промежутках соединений M_xTCh_2 , что приводит к уменьшению или увеличению среднего межслойного расстояния. Также на различие в кристаллической структуре и свойствах соединений, получаемых интеркаляцией атомов одного сорта в разные дихалькогениды переходных металлов, оказывает влияние различие в ионных радиусах халькогенов, что приводит к разной величине межблочных взаимодействий в дихалькогенидах.

В недавнее время были опубликованы обзоры, посвященные кристаллическому строению и физическим свойствам модифицированных ДПМ, а также их получению [33, 32]. В таблице 1.5 представлены краткие сведения о строении интеркалированных дихалькогенидов ниобия и тантала. Анализ литературы показывает, что, некоторые соединения M_xTCh_2 , при высокой концентрации M атомов обладают сверхструктурами из-за упорядочения интеркалированных атомов и вакансий в слое, что выявляется с помощью дифракции рентгеновских лучей и/или нейтронов, а также с помощью сканирующей туннельной микроскопии. Например, интеркаляция атомов ванадия, железа, хрома, марганца, никеля и кобальта в дихалькогениды ниобия и тантала с концентрацией $\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{4}$ показывают, что образуются сверхструктуры с упорядочением интеркалированных атомов $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ или 2×2 соответственно [8]. В частности, установлено, что атомы железа в соединениях Fe_xTaCh_2 расположены между тремя слоями $Ch-Ta-Ch$ ($Ch = S, Se$) в октаэдрических позициях и образуют соразмерную сверхрешетку $2a_0 \times 2a_0$, в то время как атомы Ta находятся в тригональной призматической координации с халькогеном [15, 16].

Таблица 1.5 – Краткие сведения о структуре дихалькогенидов ниобия и тантала, интеркалированных атомами хрома и железа

Формула	Концентрация	Упорядочение	Ссылка
Fe_xNbS_2	$x = \frac{1}{3}$	Пр.гр. $P6_322$; $a = \sqrt{3}a_0$, $c = c_0$	[56]
	$x = \frac{1}{4}$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; $a = 2a_0$, $c = c_0$	[57]
Cr_xNbS_2	$x = \frac{1}{3}$	Пр.гр. $P6_322$; $a = \sqrt{3}a_0$, $c = c_0$	[58]
	$x = \frac{1}{4}$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; $a = 2a_0$, $c = c_0$	[56]
Fe_xNbSe_2	$0 < x < 0.20$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; никаких изменений структуры при интеркаляции в указанном диапазоне не происходит, кроме увеличения параметров решетки за счет случайного заполнения октаэдрических пустот Fe	[8, 59–61]
	$0.20 \leq x \leq 0.25$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; Образование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times 1c_0$	
	$0.33 \leq x \leq 0.50$	Пр.гр. $P6_322$; Образование сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 1c_0$	
Cr_xNbSe_2	$x = \frac{1}{3}$	Образование сверхструктуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Пр.гр. $P6_322$ или $P6_3/mmc$	[10, 40]
	$x = \frac{1}{2}$	Пр.гр. $C2/m$	[62]
	$x = \frac{1}{4}$	Сверхструктура $a = 2a_0$	[63]
Fe_xTaS_2	$x = \frac{1}{4}$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; Образование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$	[64]
	$x = \frac{1}{3}$	Пр.гр. $P6_322$; Образование сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$	
	$x = \frac{3}{4}$	Образование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$	[65]
	$x = \frac{2}{3}$	Образование сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$	
Cr_xTaS_2	$x = \frac{1}{3}$	Пр.гр. $P6_322$; $a = \sqrt{3}a_0$, $c = c_0$	[8, 66]
	$x = \frac{1}{4}$	Пр.гр. $P6_3/mmc$; Образование сверхструктуры $a = 2a_0$, $c = c_0$	[67]
Fe_xTaSe_2	$0.20 < x < 0.33$	Образование сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$; Атомы железа упорядочиваются в местах расположения октаэдрических вакансий в В-д-В щели	[68]

Fe_xNbTe_2	$x = 1$	Пр.гр. $Pmna$	[69]
Cr_xTiSe_2	$x < 0.2$	Пр.гр. $P\bar{3}m1$	[70]
	$x = 0.25$	Пр.гр. $F12/m1$, Сверхструктура $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$	
	$x = 0.33$	Пр.гр. $P\bar{3}1c$, Сверхструктура $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0 \times 2c_0$	
	$x = 0.5$	Пр.гр. $I12/m1$, Сверхструктура $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$	
Cr_xTiTe_2	$x < 0.5$	Пр.гр. $P\bar{3}m1$	[71]
	$x \geq 0.5$	Пр.гр. $I12/m1$; Сверхструктура $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$	

Таким образом видно, что кристаллическая структура соединений, получаемых путем интеркаляции атомами $3d$ -переходных элементов, существенно отличается от структуры исходных соединений TCh_2 ($T = \text{Nb}, \text{Ta}$; $Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Дополнительные взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки и образованию сверхструктур, что в свою очередь проявляется в изменениях электрических и магнитных свойств интеркалированных материалов.

1.3.2 Эффект интеркаляции атомов $3d$ -металлов на электронную структуру и физические свойства M_xTCh_2 ($Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

В зависимости от концентрации (x) и сорта (M) атомов в соединениях M_xTCh_2 может наблюдаться широкий спектр физических свойств. В случае внедрения атомов, обладающих магнитным моментом, реализуются различные магнитные состояния - от спиновых и кластерных стекол до ферро- и антиферромагнетиков. Как известно, дальний магнитный порядок в сплавах и соединениях, содержащих атомы с не полностью заполненными d - или f - оболочками, устанавливается благодаря обменным взаимодействиям. Возможные типы обменного взаимодействия в ДПМ: прямой обмен, обменное взаимодействие между коллективизированными электронами, косвенный обмен через промежуточный немагнитный ион, косвенный обмен через электроны проводимости. Среди этих типов взаимодействий последние два механизма: косвенный обмен через промежуточный немагнитный ион и косвенный обмен через электроны проводимости типа Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ) рассматриваются применительно к интеркалированным соединениям M_xTCh_2 в качестве основных [8, 72].

Было замечено, что интеркаляция даже небольшого количества атомов Cr ($x \sim 0.0005$) между трехслойными блоками Se–Nb–Se изменяет динамику вихрей в

сверхпроводящем состоянии и увеличивает критическую плотность тока соединения NbSe₂ [73]. В то время, как увеличение содержания Cr в Cr_xNbSe₂ подавляет сверхпроводимость и приводит к появлению дальнего ферромагнитного (ФМ) порядка при $x = 0.33$ [10, 40]. Так же, в литературе [62] приводятся данные по электрическим и магнитным свойствам в температурной области от 2 до 300 К для соединения Cr_{0.5}NbSe₂, в котором при температуре ниже $T = 53$ К наблюдается антиферромагнитное упорядочение, а также металлический тип проводимости в парамагнитной области. Авторами представлен результат расчета магнитного момента на атом хрома и получено значение $\mu = 4.4 \mu_B$.

В отличие от ФМ-упорядочения в селенидном соединении Cr_{0.33}NbSe₂, магнитные моменты хрома в сульфидном соединении Cr_{0.33}NbS₂ образуют спиральную спиновую структуру с большим периодом ($\sim 480 \text{ \AA}$ вдоль оси c [9, 74]). Установлено, что в этом соединении реализуется индуцированный полем фазовый переход от хиральной гелимагнетной структуры в коллинеарное ферромагнитное состояние, происходящий через образования хиральной солитонной решетки с управляемыми параметрами, что может представлять интерес для применения в устройствах спинтроники [9]. Так же, в статье [75] авторы обнаружили, что с ростом температуры период хирального гелиомагнитного порядка первоначально не зависит от температуры, а затем начинает сжиматься выше температуры $T \sim 90$ К, что намного ниже температуры магнитного фазового перехода для объемного материала $T_C \sim 123$ К. Порядок в виде чередующихся полос разных фаз исчезает примерно при $T \sim 140$ К, что намного выше T_C . Так же, при интеркаляции марганца в соединении Mn_{0.33}NbSe₂ ниже температуры Кюри $T_C = 22$ К формируется ферромагнитное упорядочение [60], при этом атомы марганца находятся в состоянии Mn³⁺ и величина эффективного магнитного момента составляет $4.9 \mu_B$.

Можно отметить, что в соединениях M_xTCh_2 наблюдаются магнитные состояния спинового и кластерного стекла при интеркаляции атомов в диапазоне малых и средних концентраций ($0.05 < x < 0.25$) [76–78]. Например, при интеркаляции атомов железа в Fe_xNbSe₂ реализуется состояние спинового стекла при малых концентрациях (от 8 до 18 ат.%) и дальнедействующее антиферромагнитное упорядочение ($T_N = 100 - 140$ К) при концентрации выше 0.28 ат.%. При этом атомы железа находятся в состоянии Fe²⁺, а величина эффективного магнитного момента монотонно изменяется от $3.0 \mu_B$ ($x = 0.05$) до $4.6 \mu_B$ ($x = 0.33$) для Fe_xNbSe₂ [60].

При интеркаляции атомов V, Cr и Mn в дисульфид ниобия и дисульфид тантала с концентрацией $x = 1/3$ наблюдаются зависимости, характерные для ферромагнитного поведения, в то время, как при интеркаляции такой же концентрации атомов Co и Ni формируется антиферромагнитный порядок [8]. В случае интеркаляции Fe с высокой

концентрацией ($x \geq 0.25$) образуются соединения Fe_xTCh_2 , которые демонстрируют преимущественно антиферромагнитный (АФМ) порядок. Однако, соединения Fe_xTaS_2 ($0.2 < x < 0.34$) на основе дисульфида тантала с кристаллической структурой 2H являются исключением и демонстрируют ферромагнитный (ФМ) порядок [65, 79]. При более высоких концентрациях Fe ($x \geq 0.4$) соединения Fe_xTaS_2 предположительно являются антиферромагнетиками [79, 80]. Ферромагнитное упорядочение, возникающее в $Fe_{0.25}TaS_2$ ниже $T_C \sim 80 - 160$ К [64, 65, 81], обусловлено косвенным обменным взаимодействием между $3d$ -электронами атомов Fe через электроны проводимости, например, взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ) и сверхобменным взаимодействием через атомы халькогена [82, 83]. В соответствии с данными статьи [64], в $Fe_{0.25}TaS_2$ при низких температурах магнитный момент на атоме Fe достигает значения около $4 \mu_B$. А наблюдаемое в $Fe_{0.25}TaS_2$ значение поля анизотропии $H_a \sim 500$ кЭ [65], сравнимо с данными для редкоземельных соединений и связано с наличием большого незамороженного орбитального момента ионов Fe ($m_L \sim 1.0 \mu_B$) [82]. Еще более высокое значение поля анизотропии ($H_a \sim 790$ кЭ) было недавно получено при изучении соединения $Fe_{0.33}TaS_2$ [83]. Появление дальнего ферромагнитного порядка в Fe_xTaS_2 влияет и на температурное поведение транспортных свойств; в частности, удельное сопротивление заметно уменьшается с понижением температуры ниже T_C , в то время как выше температуры Кюри наблюдается почти постоянное значение удельного электрического сопротивления [64, 84]. Эффект большого положительного магнитосопротивления (до 140 %) был обнаружен при низких температурах вблизи коэрцитивного поля в Fe_xTaS_2 с концентрацией Fe отклоняющейся от $x = 0.25$ [84]. В литературе имеются скудные данные о магнитном поведении селенидных соединений Fe_xTaSe_2 . Увеличение концентрации Fe в 2H- Fe_xTaSe_2 до $x = 0.1$ приводит к размытию фазового перехода в состояние волны зарядовой плотности и приводит к формированию магнитного состояния типа спинового стекла [85], а в высокоинтеркалированных Fe_xTaSe_2 ($0.2 < x \leq 0.5$), согласно работе [68], образуется антиферромагнитный порядок. Можно отметить, что магнитные свойства таких соединений находятся в сильной зависимости от концентрации интеркалируемых атомов (x) и типа халькогена. В связи с этим, представляет интерес получение и исследование не только крайних составов Fe_xTaS_2 и Fe_xTaSe_2 , но и замещенных по анионной подрешетке соединений, например, соединений $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$, что поможет глубже понять, как ионы халькогена влияют на формирование физических свойств халькогенидных слоистых соединений.

Стоит отметить, что в ферромагнитных соединениях Fe_xTaS_2 с концентрацией железа около $x \sim 0.25$, при низких температурах наблюдаются гигантские значения

коэрцитивного поля $H_C \sim (35 - 70)$ кЭ [64, 65, 81]. Такое значение является необычным для материалов, магнетизм которых связан только с присутствием атомов железа, поскольку в большинстве случаев такие материалы являются магнитомягкими. Значения H_C того же порядка наблюдались ранее в Fe-интеркалированных соединениях $1T\text{-Fe}_x\text{TiS}_2$ [72, 76]. Большое количество работ посвящено интеркалированным соединениям на основе дихалькогенидов титана TiCh_2 [86, 87]. Установлено, что внедрение атомов $3d$ -переходных элементов приводит к гибридизации их $3d$ -состояний с зонными состояниями TiCh_2 матрицы [88]. И образование таких гибридизированных состояний в соединениях $M_x\text{TiCh}_2$ сопровождается деформацией кристаллической решетки, изменением электропроводности и величины эффективного магнитного момента [86, 89].

1.3.3 Электронное и спиновое состояние атомов $3d$ -металлов в халькогенидных соединениях

В то время как соединения TiCh_2 являются парамагнетиками Паули, интеркалированные соединения $M_x\text{TiCh}_2$ демонстрируют широкое разнообразие магнитных состояний в зависимости от типа и концентрации атомов M . При интеркаляции атомами Cr и Fe в семействе $M_x\text{TiSe}_2$ при высоком содержании интеркаланта наблюдается антиферромагнитное поведение, а для Mn_xTiSe_2 во всем диапазоне концентраций вплоть до $x = 0.5$ проявляются состояния спиновых или кластерных стекол [77, 78, 90], в то время, как соединения Ni_xTiSe_2 демонстрируют парамагнитное поведение для $0 < x \leq 0.5$ [91]. Соединения с серой Fe_xTiS_2 [92] и теллуrom Cr_xTiTe_2 [71] проявляют поведение, характерное для ферромагнетиков. Также, неоднократно было показано, что интеркаляция атомов $3d$ -металлов существенно изменяет как решеточную, так и электронную структуру соединений-матриц TiCh_2 .

В работе [64] представлены результаты исследования температурной зависимости намагниченности в FC режиме для соединения $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ и показано значение намагниченности, которое соответствует моменту насыщения $\mu_{\text{sat}} = 4.0 \mu_B$, что совпадает со спиновым значением для Fe^{2+} . Но авторами работы [82] был обнаружен чрезвычайно большой орбитальный магнитный момент ($\sim 1 \mu_B/\text{Fe}$), который сохраняется при интеркалированном ионе Fe^{2+} . В ходе обсуждения и расчетов был сделан вывод, что спиновый и орбитальный моменты параллельны друг другу, что отражает более чем наполовину заполненную конфигурацию Fe^{2+} (d^6). Стоит отметить, что в литературе для определенных кристаллов Fe_xTaS_2 с концентрациями Fe $0.231 \leq x < 0.34$ имеется большой разброс значений эффективных магнитных моментов μ_{eff} для атомов Fe (от 1.27 до $5.88 \mu_B$)

[64, 79, 81]. Такая изменчивость μ_{Fe} в системе Fe_xTaS_2 , по-видимому, является следствием нестабильности электронного и спинового состояния атомов Fe и их сильной зависимости от локального окружения, и кристаллического электрического поля. Похожая ситуация наблюдалась в системе Cr_xTiSe_2 , в которой для всех соединений наблюдается заниженное значение эффективного магнитного момента в сравнении со значением для свободного иона Cr^{3+} , а концентрационная зависимость находится в хорошей корреляции со значением расстояния между слоями Se–Ti–Se. Показано, что в образовании ковалентных связей между интеркалированными ионами Cr и слоями Se–Ti–Se могут быть вовлечены $3d$ -электроны Cr благодаря их частичной делокализации. И, как представлено в работе [93], $3d$ -электроны атомов, внедренные между слоями Cr –Ti– Cr , могут гибридизоваться с молекулярными орбиталями Ti и образовывать узкие зоны вблизи уровня Ферми.

При интеркаляции небольшой концентрации атомов железа, дихалькогениды титана TiCh_2 являются примерами соединений, в которых реализуются состояние спинового стекла [94, 95]. Тенденция к появлению спин-стеклового поведения объясняется наличием неупорядоченных ионов Fe^{2+} , соединенных посредством косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости (РККИ). А увеличение концентрации Fe приводит к появлению множества различных видов дальнего магнитного порядка [76, 96]. Но в отличие от дихалькогенидов титана, где интеркаляция ионов Fe происходит только в щель В-д-В, для танталовых соединений TaCh_2 наблюдаемая ситуация не является столь однозначной и атомы Fe могут быть случайным образом распределены либо на позициях Ta, либо между слоями TaCh_2 . Так, например, для политипов $2\text{H-Fe}_x\text{TaSe}_2$ и $4\text{Hb-Fe}_x\text{TaS}_2$ было обнаружено образование локальных моментов и наблюдалось поведение характерное для спинового стекла, что отличается от ситуации при интеркаляции атомов железа в политипы 2H-TaS_2 и 4Hb-TaSe_2 [85]. Предположительно, появление спин-стеклового состояния зависит от конфигурации локального кристаллического поля, которое определяет, теряют или сохраняют магнитный момент интеркалированные атомы железа. Такой результат демонстрирует очень тесную связь между существованием локального момента и особенностями структуры конкретного соединения или фазы.

В работе [97] были продемонстрированы необычные магнитные свойства замещенных соединений $1\text{T-Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$, которые обусловлены переходом между низкоспиновым Fe^{2+} и высокоспиновым Fe^{3+} состояниями. Полученные данные показывают, что Fe при низких температурах не имеет магнитного момента, который появляется при высоких температурах. Также на примере этой системы показано, что легирование всего лишь 1 % Fe подавляет переход Мотта, а легирование 2 % вызывает сверхпроводимость при температуре около 3К. Дальнейшее легирование снижает

электропроводность, и $Ta_{0.95}Fe_{0.05}S_2$ демонстрирует изолирующие свойства при низкой температуре из-за локализации Андерсона [98].

1.3.4 Влияние гидрирования на свойства соединений TCh_2

Гидрирование является одним из широко используемых методов модификации и функционализации различных материалов, в том числе, халькогенидов переходных металлов. В литературе имеется несколько работ по гидрированию матриц $2H-TCh_2$ ($T = Nb, Ta, W, Mo$; $Ch = S, Se$) [99–101]. Так, в работе [101] масс-спектрометрическим методом исследованы процессы деинтеркаляции водорода в интеркаляционных нанофазах на основе слоистых наноструктур $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$. Установлено, что при деинтеркаляции соединений H_xWS_2 ($0 < x \leq 1.55$) и H_xMoS_2 ($0 < x \leq 0.45$) водород выделяется в молекулярном виде в интервалах температур 500 – 1420 К и 700 – 1420 К, соответственно. Процессы интеркаляции–деинтеркаляции водорода на основе слоистых наноструктур $2H-WS_2$ и $2H-MoS_2$ являются термодинамически обратимыми. В работах [43, 102] проведены рентгеновские исследования и изучены электрические и магнитные свойства диселенида ниобия, интеркалированного водородом. Установлено, что увеличение содержания водорода в H_xNbSe_2 ($0 < x < 5.2$) приводит к изменению типа проводимости с металлического на полупроводниковый, что связано с обратимым структурным переходом типа $2H-TaS_2 \Leftrightarrow 2H-MoS_2$ при $x > 0.9$. Структурный фазовый переход сопровождается немонотонным увеличением параметра c кристаллической решетки. Введение водорода концентрации порядка $x \approx 0.5$ в решетку $NbSe_2$ приводит к увеличению парамагнитной восприимчивости. При $x = 0.9$ концентрационная зависимость магнитной восприимчивости имеет излом, и дальнейшее увеличение содержания водорода не влияет на величину значения магнитной восприимчивости. При $x > 1$ магнитная восприимчивость изменяется по закону Кюри-Вейса. Также отмечено, что гидрирование подавляет переход в состояние с волной зарядовой плотности.

Металлические 1Т-фазы дихалькогенидов переходных металлов являются многообещающей альтернативой Pt в качестве эффективных и применяемых катализаторов реакции выделения водорода [103]. Характеристики ДПМ-катализаторов варьируются в зависимости от типа элемента, фазового состава, количества дефектных участков, морфологии и т. д. В работе [104] авторами было обнаружено, что стабильные фазы монослоев ДПМ могут претерпевать переход из фазы 1Т в фазу 2Н или наоборот при гидрировании, а также показывают, что гидрирование играет важную роль в модификации структурных, электронных, магнитных и каталитических свойств монослоев ДПМ. Так, например, монослои $1T-TCh_2$ ($T = IV$ группа) при гидрировании могут переходить в 2Н-

фазу, и их основные состояния могут перестраиваться с немагнитного на ферромагнитное, сопровождаясь переходом с полупроводникового на полуметаллическое поведение. Также, было обнаружено [105], что при гидрировании монослоев ДПМ группы X (Ni, Pd и Pt) оставалась стабильная 1Т-структура, а для группы VI (Cr, Mo и W) стабильная фаза перешла от фазы 1Т к фазе 2Н или 1Т'. Основная причина этих структурных переходов связана с изменением решетки при внедрении атомов водорода.

Экспериментальное исследование системы NbSe₂ – водород, проведенное на монокристаллах в работе [106], показало, что, в отличие от интеркаляции 3d-элементов, атомы которых занимают позиции между трехслойными блоками *Ch-T-Ch*, водород преимущественно занимает позиции в окружении *T*-металла внутри блока. Такая структурная особенность предполагает возможность совместного интеркалирования до значительных концентраций и водорода, и 3d-элементов. Подобная соинтеркаляция позволит изменять энергию обменной связи между слоями интеркалированных магнитных атомов, что может оказать существенное влияние на физические свойства.

Анализ литературных данных показал, что большинство исследований, проводившихся до настоящего времени, носило фрагментарный характер и было посвящено изучению влияния сорта и концентрации интеркалируемых атомов на структуру и свойства дихалькогенидов ниобия и тантала, при этом не уделено достаточного внимания влиянию исходного соединения – матрицы на физические свойства интеркалированных соединений и формирование магнитного момента внедренных атомов. Практически отсутствуют данные об интеркаляции хрома в дителлурид ниобия и интеркаляции атомов железа в диселенид тантала. Также, из анализа литературы следует, что магнитные свойства дисульфида тантала, интеркалированного атомами железа существенно зависят от способа приготовления образцов и термообработки, а также от малых изменений содержания Fe и в имеющихся ранее данных разных авторов наблюдается расхождение, и причины этого прежде не обсуждались и пока не ясны. Более того, ранее не были проведены исследования о возможности гидрирования слоистых интеркалированных соединений Cr_xNbSe₂.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Во второй главе подробно описаны методики получения поликристаллических соединений M_xTCh_2 ($M = Cr, Fe; T = Nb, Ta; Ch = S, Se, Te$). Представлены использованные методы и подходы исследования образцов, а также методы обработки данных, приведены основные формулы, используемые для получения количественных характеристик.

2.1 Синтез исследуемых соединений

В данной работе в качестве исследуемых материалов использовались поликристаллические образцы, которые представляют собой спеченные прессовки мелкозернистых порошков. Синтез всех соединений осуществлялся методом твердофазного ампульного синтеза. Исходные материалы, которые использовались в работе, представляют собой: металлические пластинки хрома (чистота 99.95%), металлический тантал (99.9 %), кусочки металлического ниобия (чистота 99.98%), теллур (чистота 99.99%) гранулированный селен (чистота 99.99 %) и элементарная сера (чистота 99.99%).

Для получения образцов 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 $NbCh_2$ ($Ch = S, Se, Te$), а на второй – интеркалированное соединение Cr_xNbCh_2 . Для этого чистые элементы смешивались в необходимых пропорциях, помещались в кварцевые ампулы, которые после вакуумирования отпаивались и помещались в печь для дальнейшего отжига. Для первой стадии синтеза - приготовления матриц интеркалирования $NbCh_2$, проводился отжиг в течение 120 часов при температуре 800 °С для состава 2Н-NbSe₂, 1000 °С для 4Н-NbSe₂ и 900 °С для NbS₂ и NbTe₂ (см. рисунок 2.1). В течение этого времени протекала реакция ниобия с халькогеном. Далее образцы вынимались из ампулы, перетирались в агатовой ступке, прессовались в таблетки диаметром 5–10 мм и отжигались повторно в вакуумированных кварцевых ампулах при тех же условиях.

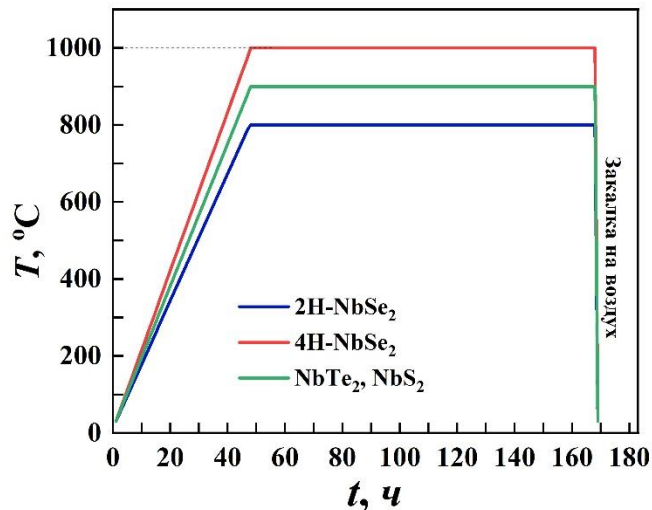


Рисунок 2.1 – Диаграмма синтеза для соединений – матриц $NbCh_2$

Для получения интеркалированных соединений на второй стадии синтеза порошок состава $NbCh_2$ смешивается с хромом, взятом в требуемых пропорциях для получения вышеперечисленных составов и, после прессования, спекается в вакуумированной кварцевой ампуле в течение ~ 270 часов (см. рисунок 2.2). Далее следовала серия гомогенизационных отжигов от 360 до 900 часов (в зависимости от концентрации атомов Cr) для получения однородного однофазного материала.

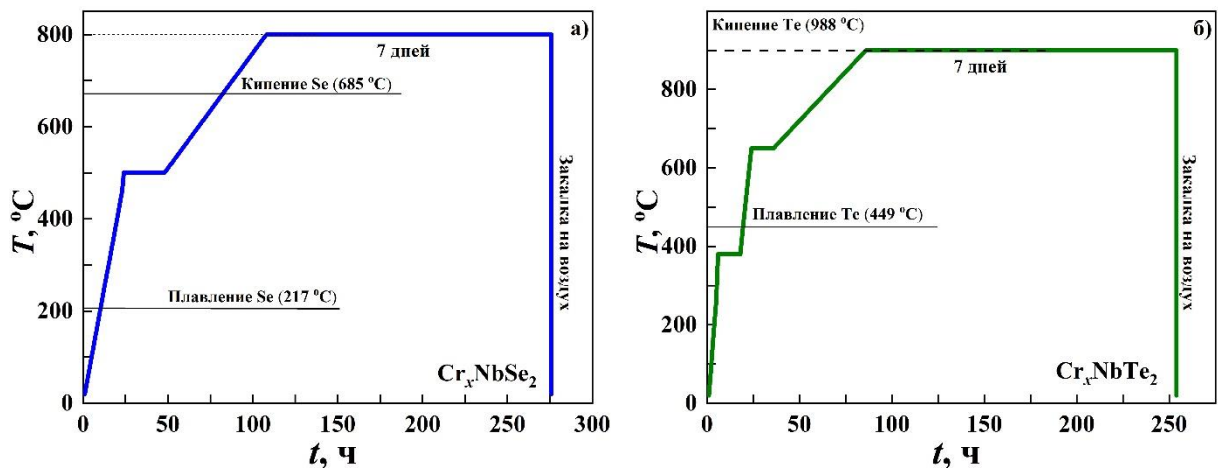


Рисунок 2.2 – Диаграмма синтеза для систем (а) Cr_xNbSe_2 и (б) Cr_xNbTe_2

Для получения системы образцов $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$) использовалась одностадийная технология, которая заключается в реакции смеси компонентов системы Fe, Ta, S, Se без прекурсора при температуре 700 – 900 °C в зависимости от концентрации халькогена (см. таблицу 2.1). Такая 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 °C, 450 °C и 500 °C в течение суток при каждой

температуре и выдержку при конечной температуре в течение 168 часов (см рисунок 2.3). Если по результатам рентгеновской аттестации (см. ниже) образцы нуждались в дополнительных отжигах, то для получения однородного однофазного материала между отжигами проводилась процедура перетирания и прессования. Из полученного однородного материала с использованием пресс-форм из закаленной инструментальной стали статическим одноосным прессованием формировались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3 – 5 мм. Такая технология приготовления, как было установлено на примере других систем, позволяет обеспечить достаточно высокую однородность по объему получаемых образцов.

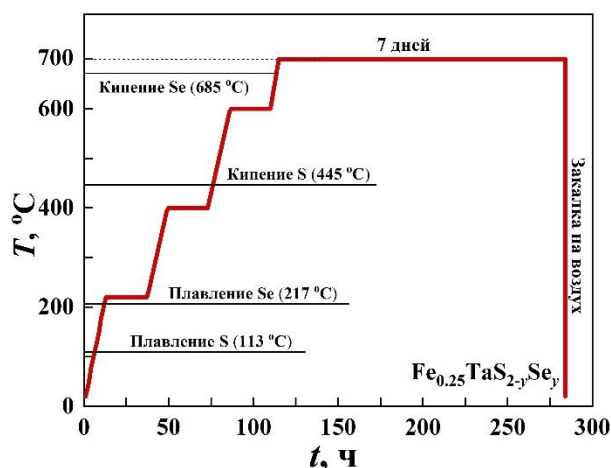


Рисунок 2.3 – Диаграмма синтеза для систем $Fe_{0.25}TaS_{2-y}Se_y$

Таблица 2.1 – Составы синтезированных образцов и условия их получения

Система	Концентрации интеркалируемых, и замещающих элементов	Температура и характерные особенности синтеза
Глава 3		
Cr_xNbSe_2	$x = 0$	800 °C, 2 отжига для состава 2H-NbSe ₂ 1000°C, 2 отжига для 4H-NbSe ₂
	$x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.38, 0.45, 0.5$	800 °C, 2 отжига ($x \leq 0.2$) 800 °C, 5 отжигов ($x > 0.2$)
Cr_xNbTe_2	$x = 0$	900 °C, 3 отжига
	$x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5, 0.6$	900 °C, 3 отжига
$H_yCr_xNbSe_2$	$x = 0$	$P_1 = 0.2$ МПа, $P_2 = 16.5$ МПа $t = 7$ часов, $T = 630$ К
	$x = 0.05, 0.1, 0.33$	$P = 16.5$ МПа, $t = 7$ часов, $T = 630$ К

Глава 4		
$\text{Fe}_{0.25}\text{Ta}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$	$y = 0, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 2$	4 отжига 700 °С
	$y = 1, 1.5$	4 отжига 700 °С, доп. отжиг 900 °С, закалка в воду

2.2 Рентгенографическая аттестация образцов

Для проведения рентгенофазового анализа и уточнения кристаллической структуры использовался метод порошковой рентгеновской дифракции в геометрии по Бреггу-Брентано на отражение (см. рисунок 2.4). Порошковая рентгеновская дифракция — широко распространенный метод исследования фазового состава и структурных характеристик материала исследуемого материала. Результатом измерения является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Для получения дифрактограмм в нашей работе использовался порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance. Съемка производилась в интервале углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, излучение $\text{CuK}\alpha = 1.54184 \text{ \AA}$.

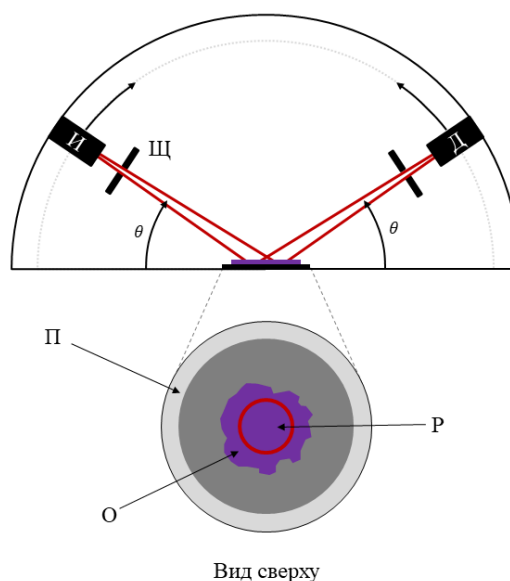


Рисунок 2.4 – Геометрия съёмки рентгеновской дифракции по Бреггу-Брентано на отражение. И – рентгеновская трубка с монохроматором, Щ – цели для коллимации пучка, Д – детектор рентгеновского излучения, П – подложка, О – образец в виде тонкого слоя порошка, Р – рабочая область, в которую падает пучок

Полученные экспериментальные данные были обработаны методом полнопрофильного анализа с помощью пакета программ FullProf.

Особенности программы FullProf:

- программа работает с данными, полученными как на лабораторных дифрактометрах, так и на источниках синхротронного и нейтронного излучения,

- содержит различные методики аппроксимации фона,
- различные функции аппроксимации дифракционного профиля: Гауссиан, Лоренциан, модифицированный Лоренциан, псевдо-Войт, Пирсон-VII, Томпсон-Кох-Хастинг (ТСН) и др.,
- предусмотрено мультифазное уточнение (до 16 фаз одновременно),
- предусмотрен учет преимущественной ориентации образца и поглощения,
- профильное разложение без необходимости знания структуры (Le Bail),
- использование инструментальной функции для последующего анализа микроструктурных особенностей образцов.

В качестве критериев правильности выбранной модели использовали согласие с литературными данными для родственных соединений и структурный брэгговский фактор R_B :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{obs}^i - I_{calc}^i|}{\sum_i I_{obs}^i}, \quad (2.1)$$

где I_{obs}^i и I_{calc}^i – экспериментальные и расчётные значения интегральной интенсивности для i -го брэгговского отражения. Анализ дифракционных данных и уточнение структур, исследуемых в настоящей работе образцов, проводился совместно с к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой.

2.3 Сканирующая электронная микроскопия

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), оснащённом энергодисперсионным спектрометром со следующими характеристиками: диапазон ускоряющих напряжений для электронной колонны 0.1 – 30 кВ, для ионной колонны 1 – 30 кВ. Электронно-зондовый микроанализ проводился с помощью рентгеновского детектора X-Max (Oxford, Великобритания). Обработка и анализ полученных данных выполнялись с помощью программных пакетов SmartSEM (CarlZeiss, Германия), IncaEnergy (Oxford, Великобритания). Последовательное сканирование электронным пучком поверхности срезов прессованных поликристаллических образцов в форме таблеток и сбор рентгеновских спектров в каждой точке поверхности позволил определить фазовый и химический состав.

2.4 Методы измерения магнитной восприимчивости и намагниченности

Вибрационный магнитометр

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) в магнитных полях до 15 кЭ. В основе работы вибрационного магнитометра лежит индукционный способ измерения магнитных свойств. Исследуемый образец, закрепленный на штоке магнитометра, совершает колебания 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 с помощью вибромагнитометра не превышает 3 %.

СКВИД-магнитометр

Измерения намагниченности образцов при температурах от 2 К до 350 К проводились посредством магнитоизмерительного комплекса MPMS XL 7 фирмы QUANTUM DESIGN к.ф.-м.н, доцентом А.С. Волеговым в центре коллективного пользования. Измерения проводились в диапазоне магнитных полей до 70 кЭ.

Характерной особенностью сверхпроводящих магнитометров является независимость их чувствительности от величины полной намагниченности, что дает возможность с одинаковой точностью измерять изменения намагниченности как сильномагнитных, так и веществ с малой восприимчивостью (парамагнитных и диамагнитных). Чувствительность при измерениях магнитного момента на установке магнитометр MPMS XL7 не хуже 10^{-8} Гс·см³. Погрешность измерения магнитного момента не превышает 3%, погрешность в установке температуры – не более 0.5 %.

Для образцов, находящихся в парамагнитном состоянии, полученные температурные зависимости восприимчивости, аппроксимировались формулой:

$$\chi = \chi_d + \chi_p + \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.1)$$

где χ_d и χ_p – вклады, независимые от температуры и определяемые, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек и парамагнетизмом свободных

носителей заряда (магнетизм Паули), C – постоянная Кюри, θ_p – парамагнитная температура Кюри.

В случае ферромагнетика с локализованными магнитными моментами парамагнитная температура Кюри может быть выражена как:

$$\theta_p = \frac{2zAs(s+1)}{3k_B}, \quad (2.2)$$

где z – число ближайших соседей магнитного атома, A – параметр обменного взаимодействия (обменный интеграл), s – спиновое квантовое число атомов (в случае, если магнитный момент атома определяется только спиновыми моментами электронов). В случае, когда магнитное упорядочение обусловлено несколькими обменными взаимодействиями разной природы и разного знака, то парамагнитная температура Кюри характеризует алгебраическое среднее от суммы энергии обменных взаимодействий в материале (см. например [107]) Поэтому знак θ_p определяет характер доминирующего обменного магнитного взаимодействия: $\theta_p > 0$ указывает на доминирующее ферромагнитное взаимодействие, а $\theta_p < 0$ соответствует преобладающему антиферромагнитному взаимодействию.

В некоторых соединениях с проводимостью металлического типа, содержащих атомы $3d$ -металла и обладающих сложным характером зависимости плотности электронных состояний от энергии вблизи E_F паулиевский вклад в полную магнитную восприимчивость может быть существенным и зависеть от температуры. В общем случае, данная зависимость выражается следующим образом:

$$\chi_p = \mu_B^2 g(E_F) \left[1 - \frac{\pi^2 k_B^2}{6} \left\{ \left(\frac{g'}{g} \right)^2 - \left(\frac{g''}{g} \right) \right\}_{E=E_F} \cdot T^2 \right], \quad (2.3)$$

где g , g' и g'' – плотность состояний на уровне Ферми и её первая и вторая производные по энергии, соответственно, k_B – постоянная Больцмана, μ_B – магнетон Бора.

Оценка диамагнитного вклада в восприимчивость от ионного остова соединения может быть выполнена с помощью стандартного выражения:

$$\chi_d = -Z_i \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \frac{N_A a_0^3}{6} \left\langle \left(\frac{r_i}{a_0} \right)^2 \right\rangle = 0.79 \cdot 10^{-6} \sum_i Z_i \left(\frac{r_i}{a_0} \right)^2, \quad (2.4)$$

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 μ_{eff} рассчитывается по формуле:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3k_B C}{N \mu_B^2} \right)^{1/2}, \quad (2.5)$$

где N – концентрация магнитных атомов, k_B – постоянная Больцмана.

Погрешность рассчитанных значений эффективного момента составляет $\Delta\mu_{eff} = \pm 0.2\mu_B$.

Для образцов, обладающих магнитным упорядочением, производился анализ температурной зависимости намагниченности $M(T)$ и полевой зависимости намагниченности $M(H)$. По данным $M(T)$, измеренным в малых полях, определяли критическую температуру образцов. Для соединений, обладающих ферромагнитным упорядочением, температуру Кюри (T_C) определяли по температуре экстремума на температурной зависимости производной $M'(T)$. По зависимости $M(H)$, путем экстраполяции намагниченности насыщения из высоких полей на нулевое поле определяли величину магнитного момента на формульную единицу и величину магнитного момента на атом элемента, обладающего магнитным моментом по формуле:

$$\mu = \frac{M_s M}{N_A \mu_B x}, \quad (2.6)$$

где M_s – намагниченность насыщения [M_s] = [emu/g], M – молярная масса соединения, x – концентрация магнитных атомов, N_A – число парамагнитных центров в моле вещества.

2.5 Измерение электрического сопротивления и магнитосопротивления

Существует несколько методов измерения удельного электрического сопротивления образцов разной формы, которые основаны на измерении падения напряжения на некотором участке образца, через который пропускается электрический ток. Наиболее простой метод определения удельного сопротивления состоит в измерении величины сопротивления образца правильной геометрической формы с постоянным поперечным сечением по четырехконтактной схеме.

В настоящей работе измерения температурных и полевых зависимостей электросопротивления образцов проводились на кафедре конденсированного состояния и наноразмерных систем на установке с использованием автономного криостата замкнутого цикла CryoFree204 и установки DMS-1000 (Dryogenic Ltd., Англия). Криостат-рефрижератор CryoFree204 предназначен для исследования физических свойств различных образцов при температурах от 4.2 до 300 К. Образец на держателе загружается в вертикальную шахту, заполненную газом гелий-4 для улучшения теплообмена с криокулером.

В данной работе для измерения электрического сопротивления использовался стандартный четырехконтактный метод. Для этого из поликристаллических образцов

подготавливаются параллелепипеды с геометрическими размерами $d \times h \times L$, где $d \times h$ – сечение образца, L – длина образца. К торцам образца, находящимся на расстоянии L друг от друга, с помощью серебряной пасты крепятся медные проводники (токовые контакты 1 и 4), а к поверхности образца на расстоянии l – потенциальные (2 и 3) (см. рисунок 2.5). Свободные концы контактов 1, 2, 3 и 4 припаивают свинцовым припоем к клеммам на штоке, затем шток погружают в вертикальную шахту криостата рефрижератора CryoFree204.

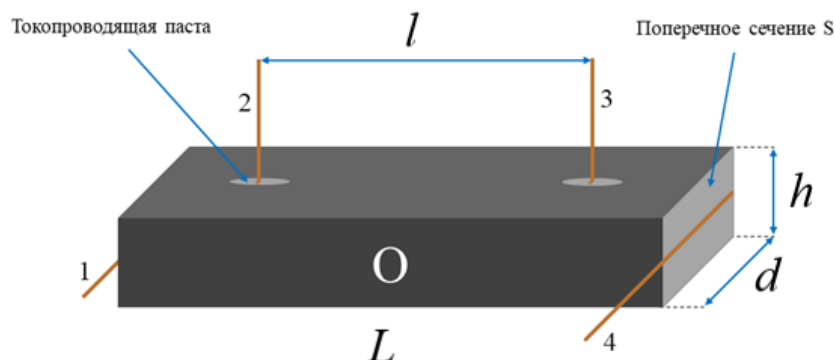


Рисунок 2.5 – Схема образца для измерения электрического сопротивления. О – образец

Образец помещается на держатель с подведенными к образцу терморезистором и регулируемой печью для охлаждения с заданной постоянной скоростью. Особенности установки позволяют работать в интервале температур от 5 К до 300 К. Температура измерялась с помощью угольного термометра, встроенного в держатель образца, выполненный из меди. Погрешность в определении температуры не превышала 0.1% в диапазоне 2 – 50 К и 0.5% в диапазоне 50 – 300 К. Измерения проводились при постоянном токе, величина которого составляла 70 мА. Ток подбирался таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить величину сигнала достаточную для фиксации малых изменений и, с другой стороны, чтобы не было разогрева образца.

Поскольку для измерений используется многоканальный цифровой вольтметр, и сила тока не измеряется напрямую, то для определения силы тока в измерительную цепь включено эталонное сопротивление, на котором измеряется падение напряжения на одном из каналов вольтметра (см. рисунок 2.6).

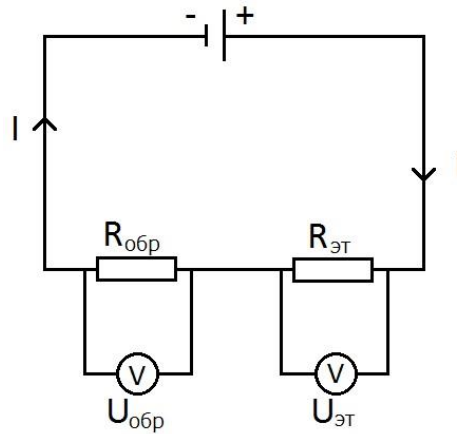


Рисунок 2.6 – Принципиальная электрическая схема измерений

Таким образом, абсолютное значение сопротивления исследуемого образца может быть вычислено по формуле:

$$R_{\text{обр}} = \frac{R_{\text{эт}} \cdot U_{\text{обр}}}{U_{\text{эт}}}. \quad (2.7)$$

Величина удельного сопротивления вычисляется по формуле:

$$\rho = \frac{R_{\text{обр}} \cdot d \cdot h}{l}. \quad (2.8)$$

Реальная кристаллическая решетка всегда содержит нарушения периодичности, связанные с наличием различных дефектов, а также с тепловыми колебаниями решетки. Как известно, электроны проводимости в металле при включении внешнего электрического поля участвуют в различных процессах рассеяния. Можно выделить основные из них:

1. Рассеяние на вакансиях, дислокациях, примесях или границах зерен. Предполагается, что взаимодействие электронов с такого рода объектами в кристалле является упругим. Этот вид рассеяния преобладает в области низких температур (ρ_0)
2. Электрон-электронное рассеяние ($\rho_{\text{эл}}$)
3. Рассеяние электронов проводимости на колебаниях решетки (фононах). Этот вклад в рассеяние становится доминирующим при повышении температуры ($\rho_{\text{фон}}$)
4. Магнитный вклад в электросопротивление, обусловленный рассеянием, зависящим от спина ($\rho_{\text{м}}$)

При анализе экспериментальных данных важным является вопрос о том, какой механизм рассеяния является преобладающим, так как теоретические расчеты делаются, как правило, для одного типа рассеяния. Чтобы сравнить теорию и эксперимент, необходимо выделить из экспериментальных данных тот вклад, для которого получена

теоретическая зависимость от температуры. Разбиение кинетических коэффициентов, к которым относится и электросопротивление, на составляющие различной природы основано на использовании так называемого «правила сумм». Для электрического сопротивления оно носит название правила Маттисена, базирующееся на предположении о независимости друг от друга различных механизмов рассеяния. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления металла согласно этому правилу выражается как:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{\text{эл}}(T) + \rho_{\text{фон}}(T) + \rho_{\text{м}}(T) \quad (2.9)$$

Значение ρ_0 определяют путем экстраполяции зависимости $\rho(T)$ на $T = 0$. Обычно предполагается, что этот вклад не зависит от температуры.

Электрон-электронные столкновения проявляются в области низких температур. Зависимость этого вклада от температуры имеет вид:

$$\rho_{\text{эл}}(T) = AT^2, \quad (2.10)$$

где A – константа.

Изменение с температурой фононного вклада в сопротивление многих металлов описывается формулой Блоха-Грюнайзена:

$$\rho_{\text{фон}} = \mathfrak{R} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})},$$

где \mathfrak{R} – множитель, определяющий специфику конкретного металла, θ_D – температура Дебая, $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$.

$$(2.11)$$

Из этого выражения следует, что:

$$\rho_{\text{фон}}(T) \sim T^5 \text{ при } T \ll \theta_D \quad (2.12)$$

$$\rho_{\text{фон}}(T) \sim T \text{ при } T \geq \theta_D \quad (2.13)$$

Согласно правилу Маттисена, определив остаточное электросопротивление ρ_0 , а также зная фононный вклад $\rho_{\text{фон}}$, можно выделить магнитный вклад в полное сопротивление металла. Установление дальнего магнитного порядка в системе локализованных моментов при понижении температуры до температуры Кюри сопровождается значительным снижением магнитного вклада в электрическое сопротивление. При $T > T_C$ (парамагнитная область) магнитный вклад в рассеяние на разупорядоченных локальных магнитных моментах не должен зависеть от температуры.

На рисунке 2.7 приведён график зависимостей отдельных вкладов, входящих в формулу (2.9) от температуры.

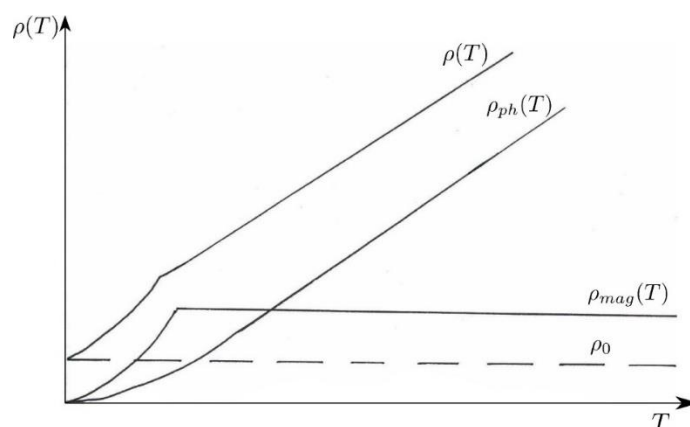


Рисунок 2.7 – Температурная зависимость вкладов электросопротивления

В отличие от металлов, температурная зависимость сопротивления полупроводников и диэлектриков носит активационный характер, что связано с наличием запрещенной зоны в электронной зонной структуре.

Измерения удельного электрического сопротивления в магнитных полях до 100 кЭ проводились четырехконтактным методом на переменном токе с использованием безжидкостной криогенной установки DMS-1000 (Dryogenic Ltd, Великобритания). Установка предназначена для исследования физических свойств материалов в широком температурном диапазоне и сильных магнитных полях без использования жидких хладагентов. Основные параметры: температурный диапазон 0.1 – 300 К, магнитные поля до 12 Тл.

В составе установки: криокулер (охлаждает магниты и образец до температуры около 4 К), криостат, два сверхпроводящих соленоида, источник питания, система термостабилизации (измерение и контроль температуры), вакуумная система, держатель образцов с датчиком Холла и источник тока для образца и измеритель напряжения.

2.6 Методика измерения теплоёмкости

Теплоёмкость $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ была измерена на установке DynaCool 9Т. Система измерений физических свойств (PPMS) DynaCool 9Т представляет собой сложный, высокоточный измерительный комплекс. Измерения свойств образцов могут выполняться в диапазоне температур от 1.8 до 400 К и магнитных полях с индукцией до 9 Тл. Измерительная система DynaCool 9Т состоит из криостата с расположенными в нем измерительной камерой, сверхпроводящим соленоидом, крионасосами, термометрами, датчиками давления и площадкой, на которой монтируется образец. CAN-модуль (Controller Area Network) позволяет обмениваться данными между различными модулями.

Опция Quantum Design Heat Capacity позволяет измерять теплоемкость релаксационным методом при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (2.14)$$

Как и в случае других методов измерения теплоемкости, опция Quantum Design Heat Capacity контролирует тепло, добавляемое к образцу и удаляемое из него, одновременно отслеживая результирующее изменение температуры. Во время измерения известное количество тепла подводится при постоянной мощности в течение фиксированного времени, а затем за этим периодом нагрева следует период релаксации (рассеяния тепла) той же продолжительности. Нагреватель платформы и термометр прикреплены к нижней стороне платформы, на которой устанавливается образец (см. рисунок 2.8, см. рисунок 2.9). Тонкие провода обеспечивают электрическое соединение с нагревателем и термометром платформы, а также тепловое соединение. Образец крепится к платформе с помощью тонкого слоя специального клея марки Apiezon-N, который обеспечивает необходимый тепловой контакт с платформой вплоть до низких температур.

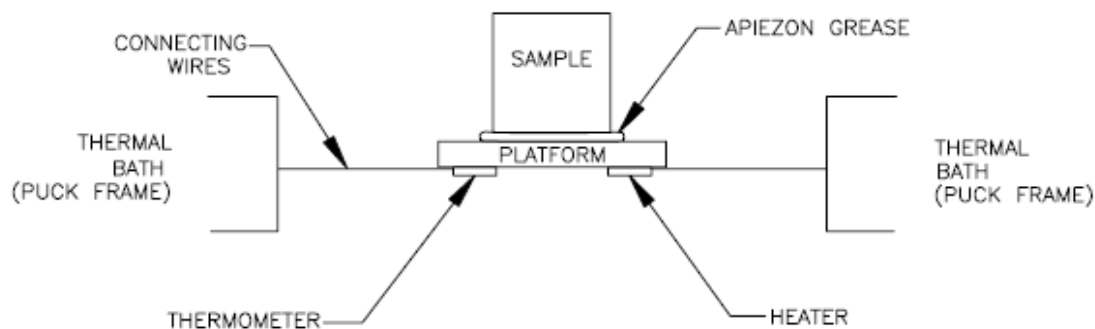


Рисунок 2.8 – Схема калориметрической вставки для системы PPMS с указанием основных элементов экспериментальной ячейки

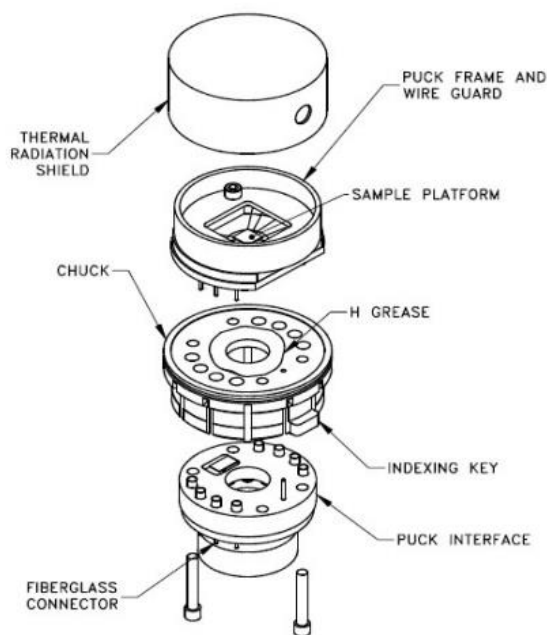


Рисунок 2.9 – Эскиз калориметрической вставки в разобранном виде

Измерение теплоёмкости позволяет, например, извлечь информацию о скорости звука (из температуры Дебая θ_D) или об энергии оптических фононов (если окажется существенным их вклад). В данной измерительной системе используется один из стандартных методов изменения теплоёмкости твёрдого тела — релаксационный метод.

Если считать тепловой контакт образца и платформы идеальным, то зависимость температуры от времени определяется простым уравнением теплового баланса:

$$C_{tot} \frac{dT_p}{dt} = -K_w(T_p - T_b) + P(t), \quad (2.15)$$

здесь C_{tot} - полная теплоёмкость платформы и образца, T_p - температура платформы, K_w - полное тепловое сопротивление проводов на которых подвешена платформа, T_b - температура криостата, $P(t)$ - подаваемая мощность как функция времени.

При неидеальном тепловом контакте образца и платформы температуры образца T_s и платформы T_p во время прохождения импульса тепла могут отличаться и тепловой баланс описывается парой уравнений:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = K_{sp}(T_p - T_s) \quad (2.16)$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} = -K_{sp}(T_p - T_s) - K_w(T_p - T_b) + P(t), \quad (2.17)$$

где C_p и C_s - теплоёмкости платформы и образца, K_{sp} - тепловое сопротивление контакта образца и платформы.

Мощность $P(t)$ подаётся прямоугольным импульсом, длительность и величина которого известны. Процесс нагрева и охлаждения платформы с образцом полностью аналогичен процессу зарядки и разрядки конденсатора в RC-цепи при прохождении прямоугольного импульса тока: теплоёмкость имеет смысл ёмкости, тепловое сопротивление связи — обычного электрического сопротивления.

В простейшем случае идеального теплового контакта, зависимости температуры платформы от времени — это экспоненциальные зависимости:

$$T = T_0 + \frac{P_0}{K_w} (1 + e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.18)$$

и

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.19)$$

на участках нагрева и релаксации, соответственно,

$$\text{где } \tau - \text{ постоянная времени: } \tau = \frac{C}{K_w}; \quad C - \text{ теплоемкость.} \quad (2.20)$$

Таким образом, из анализа кривых отклика можно определить зависимость постоянной времени от температуры и, следовательно, получить данные об изменении теплоемкости образца с температурой.

Образцы, на которых в настоящей работе выполнялись измерения теплоемкости, представляли собой кусочки спрессованной и спеченной таблетки массой 10-20 мг, имеющие плоский участок. Плоским участком с помощью клея Arjepzon-N образец крепился на платформе.

Погрешность в определении удельной теплоемкости не превышала 5 %.

Анализ результатов измерений теплоемкости проводился с учетом существования нескольких вкладов:

$$C_{total} = C_{el} + C_{lat} + C_{mag} , \quad (2.21)$$

где C_{el} – электронный вклад, C_{lat} – решеточный вклад, C_{mag} – магнитный вклад.

Вклад решетки, используя приближение Дебая, можно представить в виде:

$$C_{lat} = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx , \quad (2.22)$$

$$\text{где } x = \hbar\nu/kT \quad (2.23)$$

При $T/\theta_D \gg 1$ (высокие температуры) $C_{lat} = 3Nk$

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

В переносе тепла участвуют не все электроны, а только 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:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{E_F} \right) N_e k = \gamma T \quad (2.24)$$

При высоких температурах вклад электронной подсистемы в теплоёмкость металла является достаточно малым по сравнению с вкладом атомов кристаллической решётки. При малых температурах ($T < 0.1\theta_D$), когда теплоемкость решётки пропорциональна T^3 , а теплоемкость электронной подсистемы пропорциональна T , электронный вклад в теплоемкость доминирует. В силу вышеизложенных рассуждений полная теплоемкость ($T < 0.1\theta_D$), без магнитного вклада, может быть записана в виде:

$$C_p = C_{el} + C_{lat} = \gamma T + \beta T^3 \rightarrow \frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (2.25)$$

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

$$\theta_D = \left(\frac{234R}{\beta}\right)^{1/3} \quad (2.26)$$

Также, если предположить, что магнитный вклад является несущественным в парамагнитной области, то можно вычислить немагнитный вклад, используя программный пакет MathCAD и приближение Дебая:

$$C_{nonmag} = \gamma T + 9NR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.27)$$

Описав экспериментальную зависимость, можно вычислить два переменных параметра γ и θ_D .

2.7 Гидрирование образцов

Гидрирование порошковых соединений в данной работе проводилось к.ф.-м.н. Терентьевым П.Б. в Институте физики металлов УрО РАН под давлением $P_1 = 0.2$ МПа и $P_2 = 16.5$ МПа, в тигель подавался водород за время $t = 7$ часов при температуре $T = 630$ К. Принципиальная схема установки для гидрирования приведена на рисунке 2.10. Технически чистый водород марки "А" используется для гидрирования 1.5 кг интерметаллического соединения LaNi_5 , находящегося в баллоне (4). Далее гидрирование образцов осуществляется более чистым водородом, выделяемым при нагреве баллона с H_xLaNi_5 . Давление в системе зависит от температуры соединения H_xLaNi_5 и может меняться в диапазоне от 0.1 до 4 ГПа при нагреве баллона с образцом печью (3). Образец взаимодействует с водородом в ячейке из нержавеющей стали (7), необходимая температура в которой поддерживается печью сопротивления (6). Контроль температуры осуществляется термопарой хромель-алюмель (9), рабочий спай которой находится в непосредственной близости от контейнера с гидрируемым образцом. Вакуумная система установки, с помощью которой производилась откачка воздуха из системы, представляет собой вакуумный блок (11), включающий в себя диффузионный и форвакуумный насосы. Для предотвращения выхода водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении, после гидрирования образцы травятся SO_2 , содержащимся в баллоне (2). Контейнеры с образцами (8) помещались в ячейку (7) установки для гидрирования. Поверхность образцов предварительно активировалась нагревом до 473 К в вакууме. Для обеспечения давления около 16.5 МПа водород подавался непосредственно из баллона высокого давления (12).

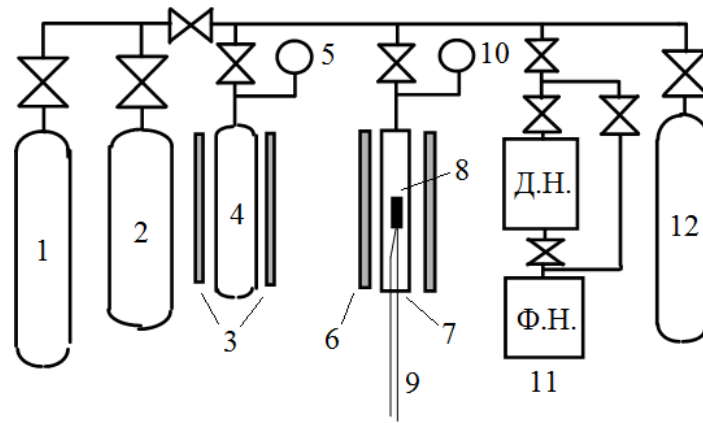


Рисунок 2.10 – Схема установки

2.8 Регистрация спектров ЯМР

Измерения спектров ЯМР на ядрах ^{53}Cr и ^{93}Nb для соединений Cr_xNbSe_2 были выполнены на модернизированном импульсном спектрометре ЯМР SXP 4100 производства компании «Bruker» в ИФМ УрО РАН стандартным методом спинового эха ($\tau - t_{\text{del}} - \tau - t_{\text{del}} - \text{echo}$) с помощью при $T = 4.2$ К в широком диапазоне частот $\nu = 40 - 75$ МГц без приложения внешнего магнитного поля. Длительность первого импульса составляла $\tau = 1$ мкс, время задержки между импульсами $t_{\text{del}} = 20$ мс, мощность усилителя составляла (50 – 100) Вт. При записи широких спектров ЯМР суммирование массива Фурье-сигналов, накопленных во всем диапазоне частот, производилось с шагом 300 кГц. Время повторения эксперимента составляло $200 \text{ мс} > 20 \cdot T_1$, где T_1 - время спин-решеточной релаксации. Для расчета формы линий ЯМР магнитоупорядоченной фазы к.ф.-м.н. Оглобличевым В.В. была использована программа моделирования спектра [108], которая численно рассчитывает форму линий с использованием полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского и квадрупольного вкладов.

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 (внешнее магнитное поле равно нулю). Сигнал спинового эха формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $p - t_{\text{del}} - 2p - t_{\text{del}} - \text{echo}$. Длительность импульсов p составляла 1 мкс, время t_{del} между импульсами составляло 15 – 20 мкс. Для измерения спектров применялась методика суммирования сигналов, полученных при изменении частоты спектрометра с шагом $\Delta\nu = 0.5$ МГц. Для увеличения соотношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала.

3 СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Настоящая глава посвящена сравнению результатов исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств интеркалированных хромом соединений на основе диселенида и дителлурида ниобия. Уделено внимание особенностям структуры и физических свойств исходных соединений NbCh_2 в разных модификациях. Представлены данные детального исследования структуры, магнитного состояния, формирования магнитных моментов интеркалированных соединений с разной концентрацией атомов хрома. Также продемонстрировано влияние интеркаляции атомов хрома в диселенид ниобия на формирование гидридов и показано влияние наводораживания на магнитное состояние Cr_xNbSe_2 .

3.1 Роль соединения–матрицы в изменениях структуры и свойств диселенида и дителлурида ниобия, вызванных интеркаляцией атомов хрома

3.1.1 Кристаллическая структура и физические свойства соединений-матриц NbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Поскольку одной из причин расхождения литературных данных о структуре и физических свойствах NbSe_2 могла быть разница в методике получения соединения, то в данной работе был произведён синтез диселенида ниобия в двух разных структурных модификациях 2H-NbSe_2 и 4H-NbSe_2 . Синтез образцов осуществлялся методом твердофазных реакций по одноступенчатой технологии при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 часов чтобы получить образцы в 2H и 4H модификациях, соответственно. Указанные температуры были выбраны в соответствии со статьей [41]. Синтез поликристаллического соединения NbTe_2 проводился таким же методом при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ из смеси компонентов, соотношение которых соответствовало стехиометрическому составу.

На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы синтезированных соединений 2H-NbSe_2 (а) и 4H-NbSe_2 (б). Анализ рентгенограмм показал, что выбранные условия синтеза и термообработок обеспечивают получение однофазных образцов с разными структурными модификациями 2H-NbSe_2 и 4H-NbSe_2 . Установлено, что образец 2H-NbSe_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3/mmc$ и обладает следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 3.441(2)\text{ \AA}$, $c = 12.534(2)\text{ \AA}$. Соединение 4H-NbSe_2 также относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $P6m2$, с параметрами решетки $a = 3.443(2)\text{ \AA}$, $c = 25.163(2)\text{ \AA}$. Для низкотемпературной модификации 2H полученные результаты достаточно хорошо

согласуются с литературными данными, однако для высокотемпературной модификации 4H параметр c незначительно отличается от значения, предложенного другими авторами ($a = 3.440 \text{ \AA}$ и $c = 25.240 \text{ \AA}$ [20]).

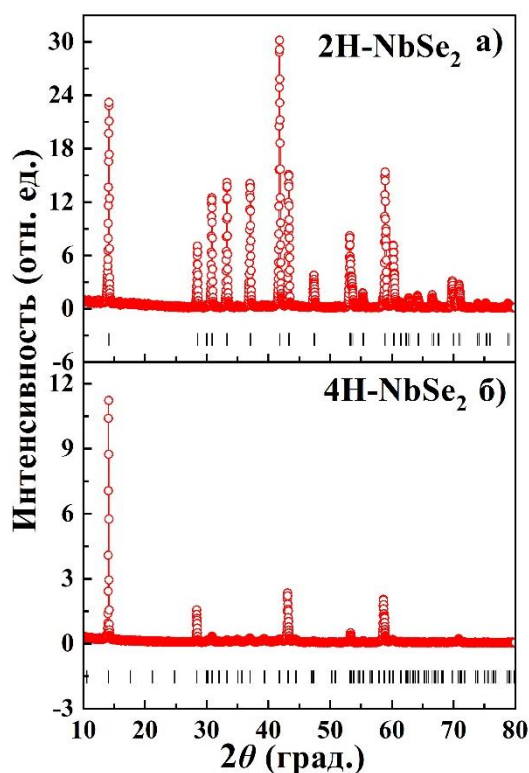


Рисунок 3.1 – Дифракционные картины соединений (а) 2H-NbSe₂ и (б) 4H-NbSe₂

Как показала рентгенографическая аттестация, полученное соединение-матрица NbTe₂ является однофазным и является пригодным для дальнейшего изучения физических свойств. Дифракционная картина для дителлурида ниобия представлена на рисунке 3.2. В отличие от соединения NbSe₂, 2H- и 4H-модификации которого кристаллизуются в гексагональной сингонии, структура соединения NbTe₂ принадлежит моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 19.328(3) \text{ \AA}$, $b = 3.633(3) \text{ \AA}$, $c = 9.306(3) \text{ \AA}$, $\beta = 134.64^\circ$. Моноклинность структуры соединения NbTe₂ связана с образованием цепочек теллура вдоль направления b [109] из-за большей степени ковалентности связей Nb–Te по сравнению с Nb–Se, что, в свою очередь, обусловлено большей электронной поляризуемостью иона теллура. Формирование цепочек теллура в NbTe₂ указывает на наличие тенденции к полимеризации Te–Te связей, как это отмечается в ряде работ (см., например, [110]).

Соединение NbTe₂, в отличие от большинства других дихалькогенидов переходных металлов, хотя и имеет слоистую структуру типа CdI₂, но уже сразу искаженную до моноклинной сингонии (пр. группа $C2/m$). Деформированные октаэдры формируются из

двух неэквивалентных позиций Nb и трех неэквивалентных позиций Te, при этом атомы Nb смещены к одному из шести углов искаженного октаэдра, образованного атомами теллура. Результаты уточнения по Ритвельду для NbTe₂ представлены в таблице 3.1.

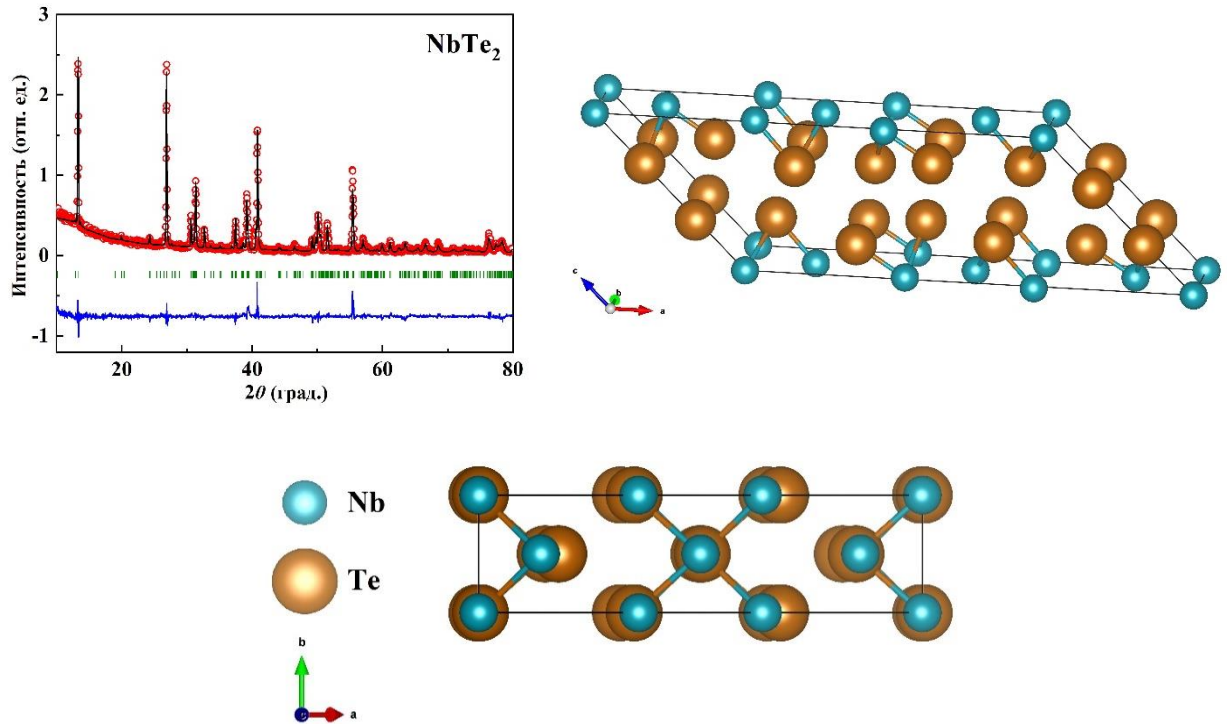


Рисунок 3.2 – Рентгеновская дифракционная картина для соединения NbTe₂: наблюдаемая (символы) и рассчитанная (линия). Синяя линия – разностная кривая. Вертикальные линии указывают на положение брэгговских рефлексов. Справа и внизу рисунок – схематически показана кристаллическая структура NbTe₂ (вид сбоку и сверху, соответственно)

Таблица 3.1 – Кристаллографическое уточнение структуры NbTe₂ с факторами R_B , R_{wp} , χ^2

Типы атомов	x	y	z
Nb 1	0	0	0
Nb 2	0.138(1)	1/2	-0.012(8)
Te 1	0.150(2)	1/2	0.288(6)
Te 2	0.300(1)	0	0.226(1)
Te 3	0.495(6)	1/2	0.302(2)
$R_B = 8.93\%$, $R_{wp} = 12.2\%$, $\chi^2 = 2.24$			

Для дополнительной аттестации качества синтезированных исходных образцов в рамках настоящей работы было проведено исследование электросопротивления, магнитной восприимчивости и теплоемкости соединений. На рисунке 3.3 приведены графики зависимости $\rho(T)$ для поликристаллических образцов 2H-NbSe₂ и 4H-NbSe₂. Как видно, соединения имеют металлический тип проводимости, что согласуется с данными, имеющимися в литературе. Кроме того, как отмечалось в обзоре литературы (см. раздел 1.2.2), соединения 2H-NbSe₂ и 4H-NbSe₂ имеют переход в сверхпроводящее состояние при низких температурах. На полученных температурных зависимостях присутствуют переходы в сверхпроводящее состояние при температурах $T_{SC} \sim 7.4$ К и $T_{SC} \sim 6.7$ К, что согласуется с литературой [41]. Это согласие с имеющимися литературными данными свидетельствует о достаточно хорошем качестве полученных нами образцов. Однако, заметных аномалий на зависимости $\rho(T)$ в окрестности ожидаемого перехода в состояние с волной зарядовой плотности при $T_{CDW} = 32$ К нами выявлено не было.

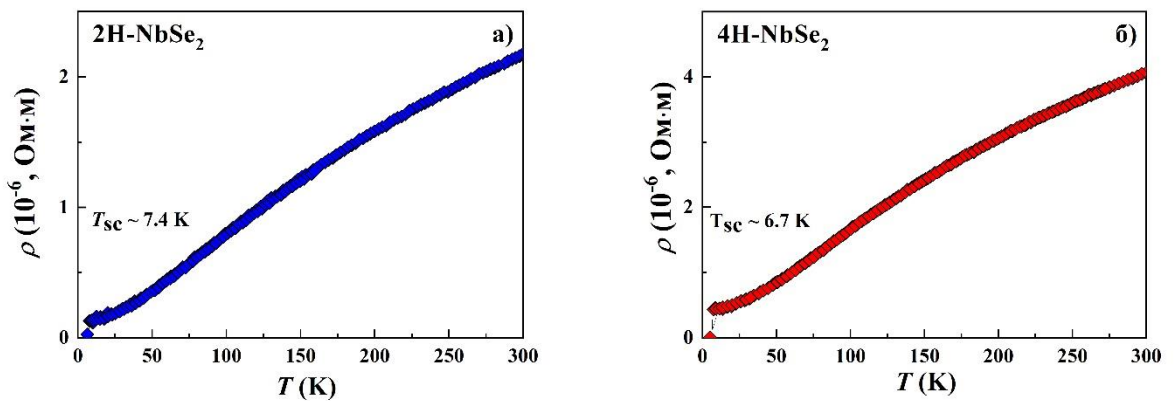


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости электросопротивления соединений (а) 2H-NbSe₂ и (б) 4H-NbSe₂

В рамках данной работы было проведено исследование электросопротивления соединения NbTe₂. На рисунке 3.4 показан график зависимости $\rho(T)$ для дителлурида ниобия. Анализ температурной зависимости электросопротивления показал, что, как и соединение NbSe₂, дителлурид ниобия обладает металлическим типом проводимости. Как отмечалось в обзоре литературы, в соединении NbTe₂ при температуре $T \sim 0.5$ К происходит переход в сверхпроводящее состояние, но в данной работе этот переход увидеть не удалось из-за ограниченных возможностей используемой установки.

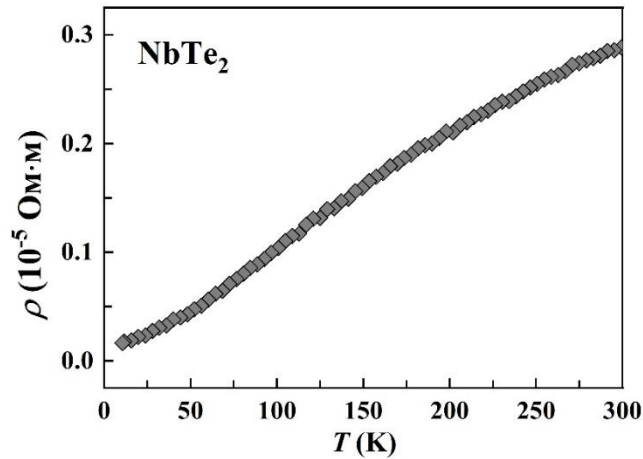


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость электросопротивления соединения NbTe_2

На рисунке 3.5(a) представлена зависимость магнитной восприимчивости от температуры для 2H-NbSe_2 . Как показано на вставке, магнитная восприимчивость образца становится отрицательной при температуре $T \sim 7.1$ К, что указывает на переход в сверхпроводящее состояние и подтверждает данные, полученные при исследовании электросопротивления данного соединения. На зависимости $\chi(T)$ не наблюдается аномалия, которая может быть связана с волной зарядовой плотности, как это было получено в работе [18] $T_{\text{CDW}} = 32$ К, что, возможно, связано с поликристалличностью образца.

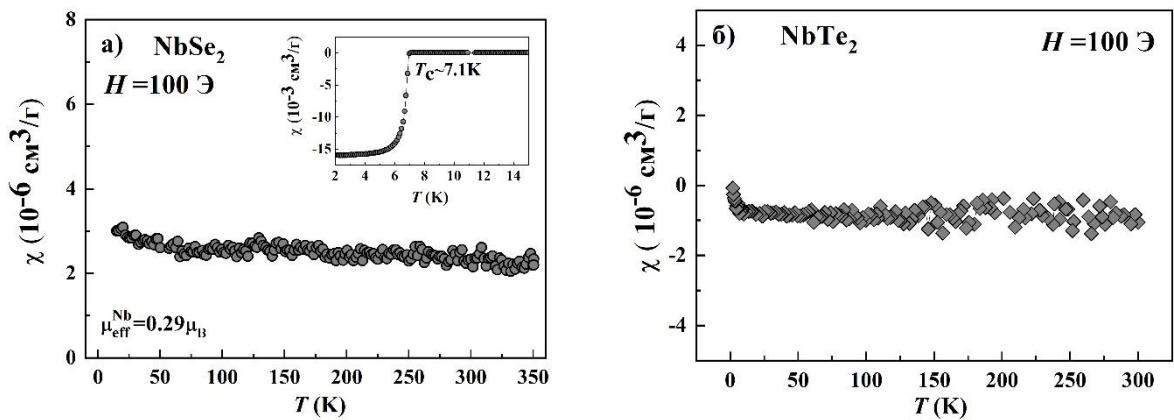


Рисунок 3.5 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединения (а) 2H-NbSe_2 и (б) NbTe_2 . На вставке низкотемпературный интервал $\chi(T)$

Полученную температурную зависимость магнитной восприимчивости для 2H-NbSe_2 в области температур 200 – 350 К удалось удовлетворительно описать обобщенным законом Кюри – Вейса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (3.1)$$

где χ_0 – не зависящий от температуры член, который включает вклад от парамагнетизма Паули электронов проводимости и диамагнитный вклад от ионного остова; C – константа Кюри, θ_p – парамагнитная температура Кюри.

В результате аппроксимации обобщенным законом Кюри–Вейса зависимости $\chi(T)$ были получены численные значения магнитных характеристик, которые приведены в таблице 3.2. В данном соединении Nb^{4+} обладает одним внешним электроном на незаполненной оболочке, который не задействован в образовании связи с Se. Атомы ниобия могут располагаться не только в трехслойных блоках Se–Nb–Se, но и в В-д-В щели, таким образом, может происходить самоинтеркаляция и атомы Nb могут обладать магнитным моментом.

Таблица 3.2 – Магнитные характеристики для соединения 2H-NbSe₂

$\chi_0, 10^{-6}$ э.-м.ед./($\text{Г}\cdot\text{Э}$)	$C, 10^{-4}$	$\theta_p, \text{К}$	$\mu_{\text{и.}}, \mu\text{В}$
1.21	0.419	0	0.29

В ходе данной работы была получена зависимость магнитной восприимчивости от температуры для соединения NbTe₂, который представлен на рисунке 3.5(б). Как видно, магнитная восприимчивость образца имеет отрицательный знак, почти не изменяется во всём измеренном температурном интервале, что свидетельствует о доминирующем диамагнитном вкладе в полную восприимчивость от ионного остова. Небольшое снижение абсолютного значения восприимчивости ниже 15 К, по-видимому, обусловлено кюри-вейсовским вкладом от примесей с локализованными магнитными моментами и, возможно, частичной самоинтеркаляцией атомов Nb. Рассчитанные параметры кристаллической структуры и данные, полученные с измерений электросопротивления и намагниченности, полученные нами для NbTe₂ согласуются с литературными данными, в том числе, с результатами, представленными в работе [44], что указывает на высокое качество полученных нами образцов.

Для диселенида и дителлурида ниобия было проведено также исследование тепловых свойств. Температурная зависимость теплоемкости для соединения 2H-NbSe₂ представлена на рисунке 3.6(а). Как видно, зависимость $C_p(T)$ имеет аномалию (см. рисунок 3.6(б) при температуре $T \sim 7$ К, что согласуется с магнитными данными и данными, полученными при исследовании электросопротивления соединения.

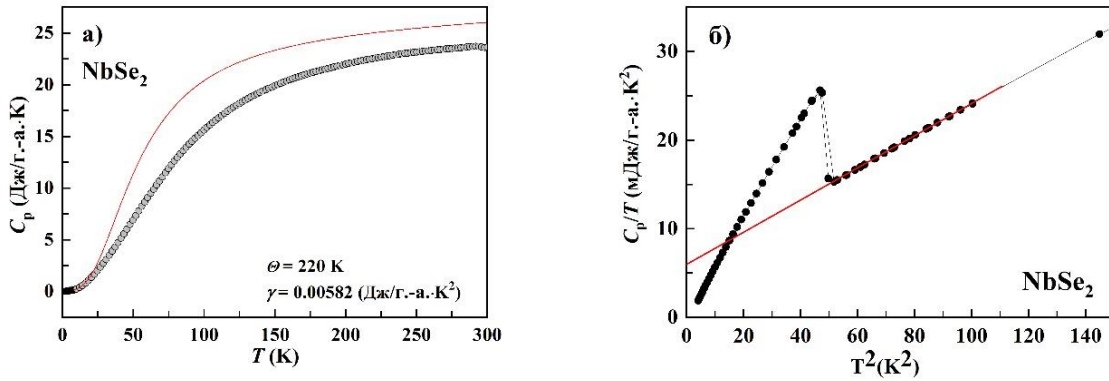


Рисунок 3.6 – (а) Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости (символы) для соединения 2H-NbSe₂. Сплошная линия показывает сумму электронного ($\gamma \cdot T$) и решеточного вклада, рассчитанного в рамках модели Дебая при $\theta_D = 220$ К. (б) Аппроксимация ($\gamma \cdot T + \beta \cdot T^3$) низкотемпературной части теплоемкости

Для проведения анализа была построена зависимость $\frac{C_p}{T}$ (T^2) в интервале $\sim 7.5 - 10$ К и с помощью аппроксимации линейной функцией при низких температурах были определены коэффициенты $\gamma = 0.00582$ (Дж/ г.-а. \cdot К²) и $\beta = 0.00018$ (Дж/г.-а.) (см. рисунок 3.6 (б)). С помощью коэффициента β была рассчитана температура Дебая:

$$\theta_D = \left(\frac{234R}{\beta} \right)^{1/3} \rightarrow \theta_D = (220 \pm 10) \text{ К} \quad (3.2)$$

Полученное значение для температуры Дебая в пределах погрешности согласуется со значениями, имеющимися в литературе: $\theta_D = (232 \pm 4)$ К [111] и $\theta_D = (205 \pm 10)$ К [112]. Полученное нами значение γ так же в пределах погрешности согласуется со значением, представленным в статье [111] $\gamma = 5.7 \pm 0.1$ (мДж/ г.-а. \cdot К²) и значением $\gamma = 16 \pm 5$ (мДж/моль \cdot К²), т.е. $\gamma = 5.3 \pm 1.5$ (мДж/ г.-а. \cdot К²), представленным в статье [112].

Исходя из предположения, что магнитный вклад в теплоемкость является несущественным выше температуры сверхпроводящего перехода NbSe₂, можно вычислить немагнитный вклад, используя приближение Дебая. В результате применения приближения была получена зависимость $C_p(T)$ представленная на рисунке 3.6(а), из которого видно, что выше температуры $T \sim 20$ К теоретическое описание не совпадает с полученными экспериментальными данными. Несовпадение кривых объясняется слоистостью структуры соединения 2H-NbSe₂.

Следует отметить, что литературных данных об исследовании тепловых свойств соединения NbTe₂ нами обнаружено не было. Полученная в настоящей работе температурная зависимость теплоемкости при температурах 2 – 250 К для соединения NbTe₂ представлена на рисунке 3.7(а). Зависимость $C_p(T)$ для NbTe₂ не имеет аномалий в

указанном интервале температур, что согласуется с магнитными данными и результатами исследования электросопротивления этого соединения. Аномалия, связанная с переходом в сверхпроводящее состояние не видна на представленном графике, так как критическая температура ниже 2 К ($T_C \sim 0.5$ К [44]).

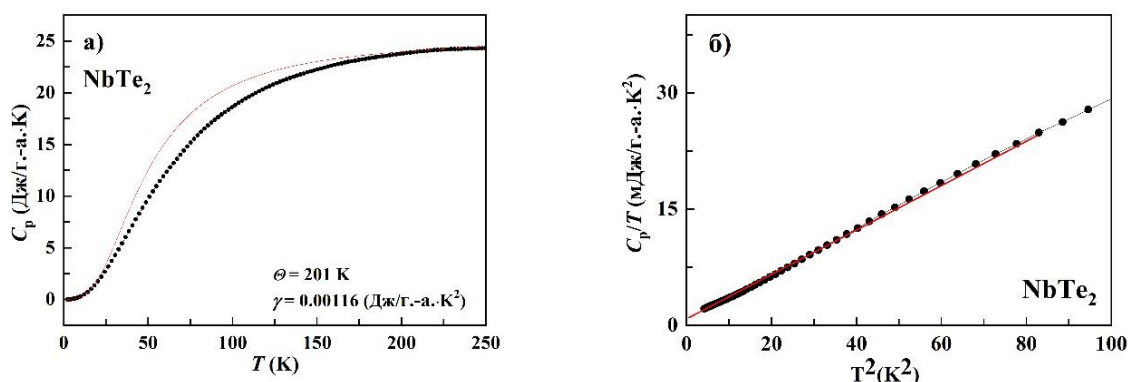


Рисунок 3.7 – (а) Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости (символы) для соединения NbTe₂. Сплошная линия показывает сумму электронного ($\gamma \cdot T$) и решеточного вклада, рассчитанного в рамках модели Дебая при $\theta_D = 201$ К. (б) Аппроксимация ($\gamma \cdot T + \beta \cdot T^3$) низкотемпературной части теплоемкости NbTe₂

Учитывая, что NbTe₂ является диамагнетиком во всем температурном интервале от 2 К до 300 К, анализ теплоемкости проводился нами с учетом только электронного и фононного вкладов. Для проведения анализа была построена зависимость $\frac{C_p}{T} (T^2)$, которая как следует из рис. 3.7(б), является линейной. Далее, с помощью аппроксимации линейной функцией при низких температурах, были определены коэффициенты $\gamma = 0.00116$ (Дж/г.- а.·К²) и $\beta = 0.00023636$ (Дж/г.-а.) (см. рисунок 3.7(а)). С использованием значения коэффициента β была рассчитана температура Дебая:

$$\theta_D = \left(\frac{234R}{\beta} \right)^{1/3} \rightarrow \theta_D = (201 \pm 10) \text{ К} \quad (3.3)$$

Полученное для NbTe₂ значение температуры Дебая (~200 К) оказалось ниже, чем у 2H-NbSe₂ (220 К), что вполне закономерно, учитывая различие в массах атомов Te и Se. В результате применения приближения Дебая для расчета фононного вклада и, учитывая линейный по температуре электронный вклад, нами была получена зависимость $C_p(T)$, представленная сплошной линией на рисунке 3.7(а), из которого видно, что в области температур $T \sim 25\text{--}205$ К экспериментальные значения теплоемкости существенно ниже рассчитанных по модели Дебая. В области комнатных температур в случае NbTe₂, значение теплоемкости близко к 3R в соответствии с законом Дюлонга-Пти, поскольку степень

двумерности этого соединения (из-за большей поляризуемости и большего ионного радиуса теллура) меньше, чем в NbSe_2 . Отметим, что аналогичная ситуация с описанием поведения теплоемкости наблюдалась и для соединения 1T-TiSe_2 , обладающего слоистой структурой типа CdI_2 [91].

Полученные значения γ для соединений 2H-NbSe_2 и NbTe_2 позволяют вычислить плотность состояний на поверхности Ферми $N(0)$ из уравнения:

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^2 N(0) \quad (3.4)$$

Таким образом, для 2H-NbSe_2 $N(0) = 1.237$ ($1/\text{эВ}\cdot\text{ат.}$), а для NbTe_2 получается значение $N(0) = 0.245$ ($1/\text{эВ}\cdot\text{ат.}$). Видно, что для селенидного образца плотность состояний больше, чем у теллуридного соединения, что указывает на сильное различие не только в кристаллических структурах этих соединений, но и в электронных подсистемах.

3.1.2 Эффекты упорядочения в структуре соединений Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Исследование интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 было начато с детального изучения кристаллической структуры образцов, полученных по описанной методике синтеза. Нами были уточнены данные, полученные ранее в работе [113] и установлено, что в ряду соединений Cr_xNbSe_2 образцы являются однофазными до концентрации хрома $x = 0.45$. Анализ дифракционных картин показал, 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 $P6_322$. Соединение с максимальной концентрацией $x = 0.5$ получилось не однофазным. Дифракционная картина для данного состава представлена на рисунке 3.8. Проведенный фазовый анализ показал наличие $\sim 2\%$ тетрагональной фазы $\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ (пр.гр. $P42/mnm$ с параметрами $a = 4.7663(5)$ Å, $c = 2.935(3)$ Å) и $\sim 3\%$ моноклинной фазы CrSe (пр.гр. $C2/m$ с параметрами ячейки $a = 13.984(7)$ Å, $b = 3.501(4)$ Å, $c = 6.239(7)$ Å, $\beta = 118.25(8)$). Таким образом, суммарное содержание посторонних фаз в образце этого состава не превышает 5%.

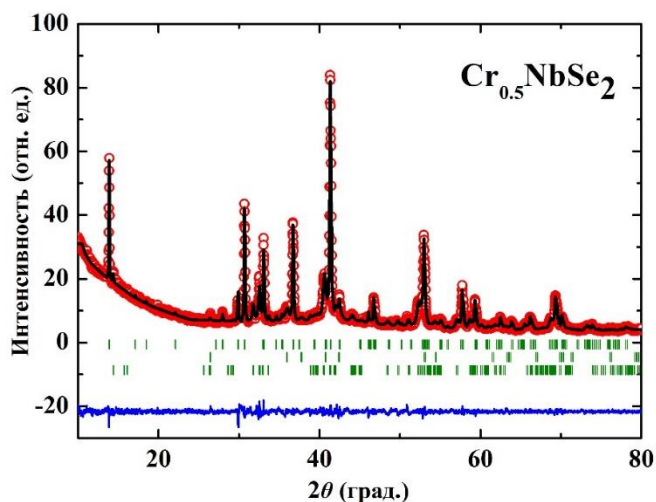


Рисунок 3.8 – Дифрактограмма для соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Символы – экспериментальные значения интенсивностей, сплошная линия – теоретически рассчитанная дифрактограмма, внизу – разностная кривая между ними. Вертикальные линии указывают на положение брэгговских рефлексов

Для более глубокого изучения структуры данного состава дополнительно была проведена аттестация с помощью электронно-зондового микроанализа. Изображение с поверхности и полученные спектры, из которых, с учётом наличия фаз $\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ и CrSe был рассчитан состав основной фазы, который оказался близок к планируемому $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, представлены на рисунках 3.9 – 3.11. Анализ спектров подтвердил данные, полученные с помощью рентгенографического метода и показал, что полученный образец имеет основную фазу (95%) $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ (спектр 9, см. рисунок 3.10) и в малом количестве (~ 5%) две дополнительные $\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ и CrSe (спектры 10 и 11, соответственно, на рисунке 3.11).

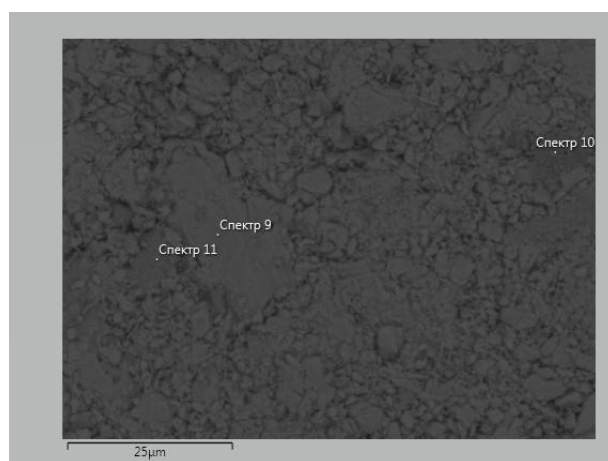


Рисунок 3.9 – Электронное изображение поверхности соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$

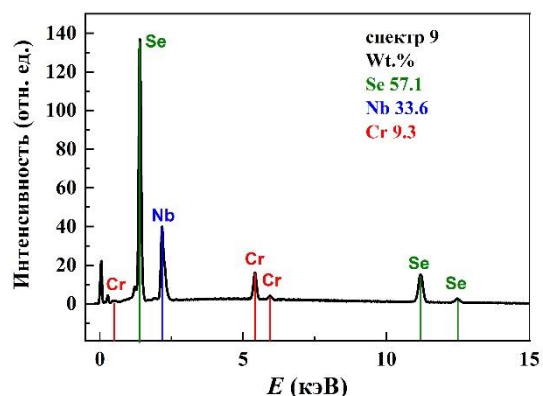


Рисунок 3.10 – Спектр для соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$

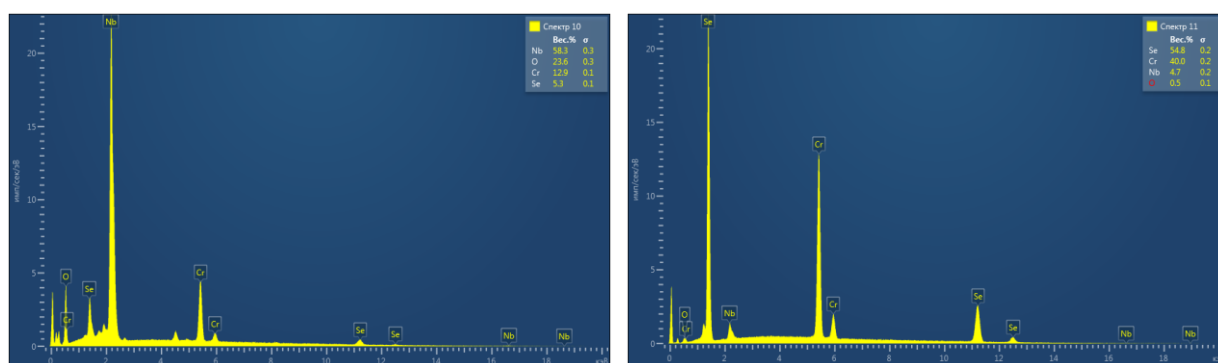


Рисунок 3.11 – Спектры дополнительных фаз $\text{Nb}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ (спектр 10, справа) и CrSe (спектр 11, слева)

В качестве дополнительного исследования структуры соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ были использованы данные ЯМР, на основании которых, можно сделать предположение, что структура $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, скорее всего, может быть отнесена к пространственной группе $P6_322$ (см. подробнее ниже в пункте 3.1.4)

На рисунке 3.12 показаны концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c для всей системы. Видно, что параметр a испытывает незначительные изменения до $x = 0.5$ и даже упорядочение атомов хрома в плоскости при $x = 0.25$ не оказывает существенного влияния на изменение параметра a . Основное изменение структуры Cr_xNbSe_2 при интеркаляции атомов хрома происходит перпендикулярно слоям и рост параметра c наблюдается во всем концентрационном интервале. Резкий скачок параметра решетки c наблюдается с увеличением содержания Cr выше $x \sim 0.25$, т.е. в области концентраций, где атомы Cr упорядочены. Такое поведение отличается от того, которое присутствует в соединениях Cr_xTiSe_2 с 1Т-модификацией [114], где наблюдается существенное увеличение ($\sim 3\%$) параметра решетки a с ростом содержания Cr в диапазоне концентраций $0 < x < 0.5$, в то время как изменение среднего межслоевого расстояния, характеризуемого параметром решетки c , практически не заметно.

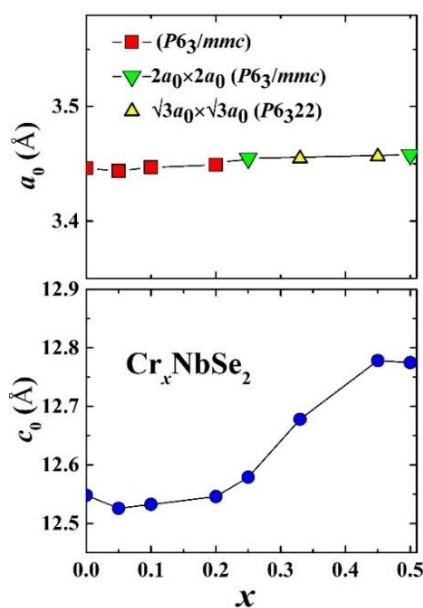


Рисунок 3.12 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c для системы Cr_xNbSe_2

Различия в характере изменения параметров решетки для систем Cr_xNbSe_2 и Cr_xTiSe_2 наиболее сильно отражаются на изменении осевого соотношения c/a . Как видно из рисунка 3.13(а) при увеличении концентрации хрома в матрице $NbSe_2$ наблюдается рост c/a . Такое поведение отличается от системы Cr_xTiSe_2 , в которой отношение c/a уменьшается с ростом концентрации хрома и стремится к значению, соответствующему гексагональной плотнейшей упаковке $c/a = 1.633$ [114]. Разное поведение изменения халькогенидного октаэдра связано с различием локального окружения атомов Nb и Ti в исходных соединениях-матрицах. Как видно из рисунка 3.13(б) объем элементарной ячейки в системе Cr_xNbSe_2 немонотонно увеличивается.

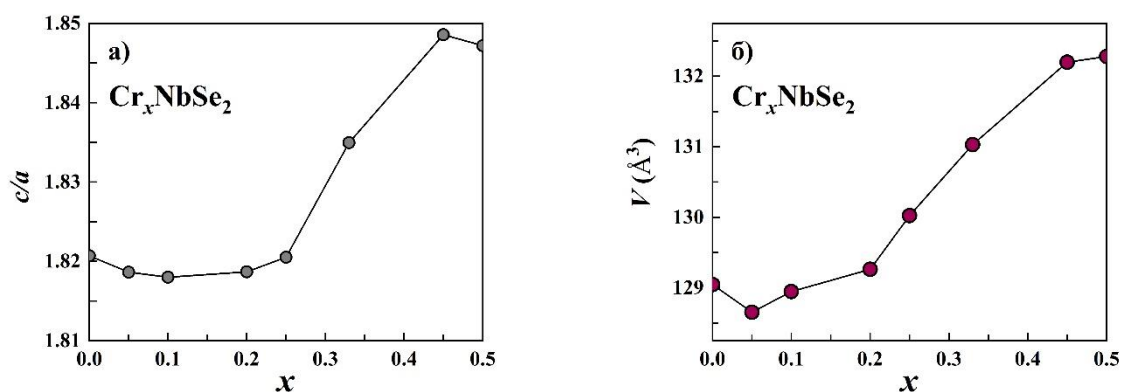


Рисунок 3.13 – (а) Концентрационная зависимость относительного изменения параметров решетки c/a и (б) объёма ячейки V . Ошибка не превышает размер символа

В ряду интеркалированных соединений Cr_xNbTe_2 по описанной выше методике синтеза удалось получить однофазные соединения с максимальной концентрацией до $x = 0.6$. Синтез системы Cr_xNbTe_2 ($x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5, 0.6$) был проведен при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 часов. Также были проведены дополнительные гомогенизационные отжиги. Рентгенограммы для некоторых соединений системы представлены на рисунке 3.14. Аттестация системы Cr_xNbTe_2 показала, что все образцы содержат небольшое количество оксида ниобия NbO_2 (менее 5%), присутствие которого не оказывает влияния на физические свойства основной фазы, и могут быть использованы для дальнейшего изучения магнитных и электрических свойств. Необходимо отметить, что интеркаляция хрома в дителлурид ниобия приводит к смене пространственной группы от $C2/m$ (для $0 \leq x < 0.25$) к $P2/m$ при $x \geq 0.25$. При этом происходит трансформация расположения атомов Nb от тримерной к димерной структуре.

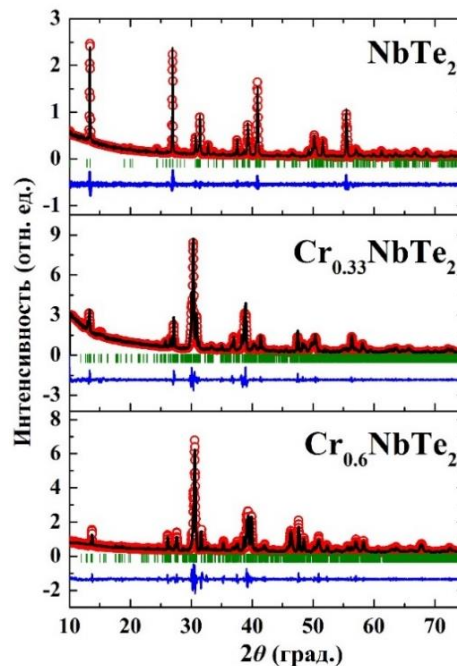


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы для соединений Cr_xNbTe_2 . Символы – экспериментальные значения интенсивностей, сплошная линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение брэгговских рефлексов

3.1.3 Магнитное состояние и магнитные переходы в интеркалированных соединениях Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Для всех составов системы Cr_xNbSe_2 были исследованы магнитные свойства, которые дополняют данные, представленные в работе [113]. Также измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности были выполнены для образцов Cr_xNbTe_2 на основе

дителлурида ниобия. Температурные и полевые зависимости намагниченности представлены на рисунках 3.15 – 3.16.

Проанализировав полученные зависимости намагниченности можно заключить, что дальний ферромагнитный порядок формируется в селенидных соединениях с высоким содержанием хрома: в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ при $T_c \sim 82$ К, в $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ при $T_c \sim 76$ К и в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T_c \sim 65$ К (см. рис. 3.15(а)). В пользу ферромагнитного порядка свидетельствуют результаты нейтронографического эксперимента, представленные в работе [10]. А измерения температурных зависимостей намагниченности образцов Cr_xNbTe_2 в режимах ZFC и FC (рис. 3.15(б)), свидетельствует о том, что в области низких температур наблюдается поведение характерное для кластерных стекол (КС) при концентрации хрома $x \leq 0.6$, а значения температур замерзания существенно ниже, чем в селенидных соединениях.

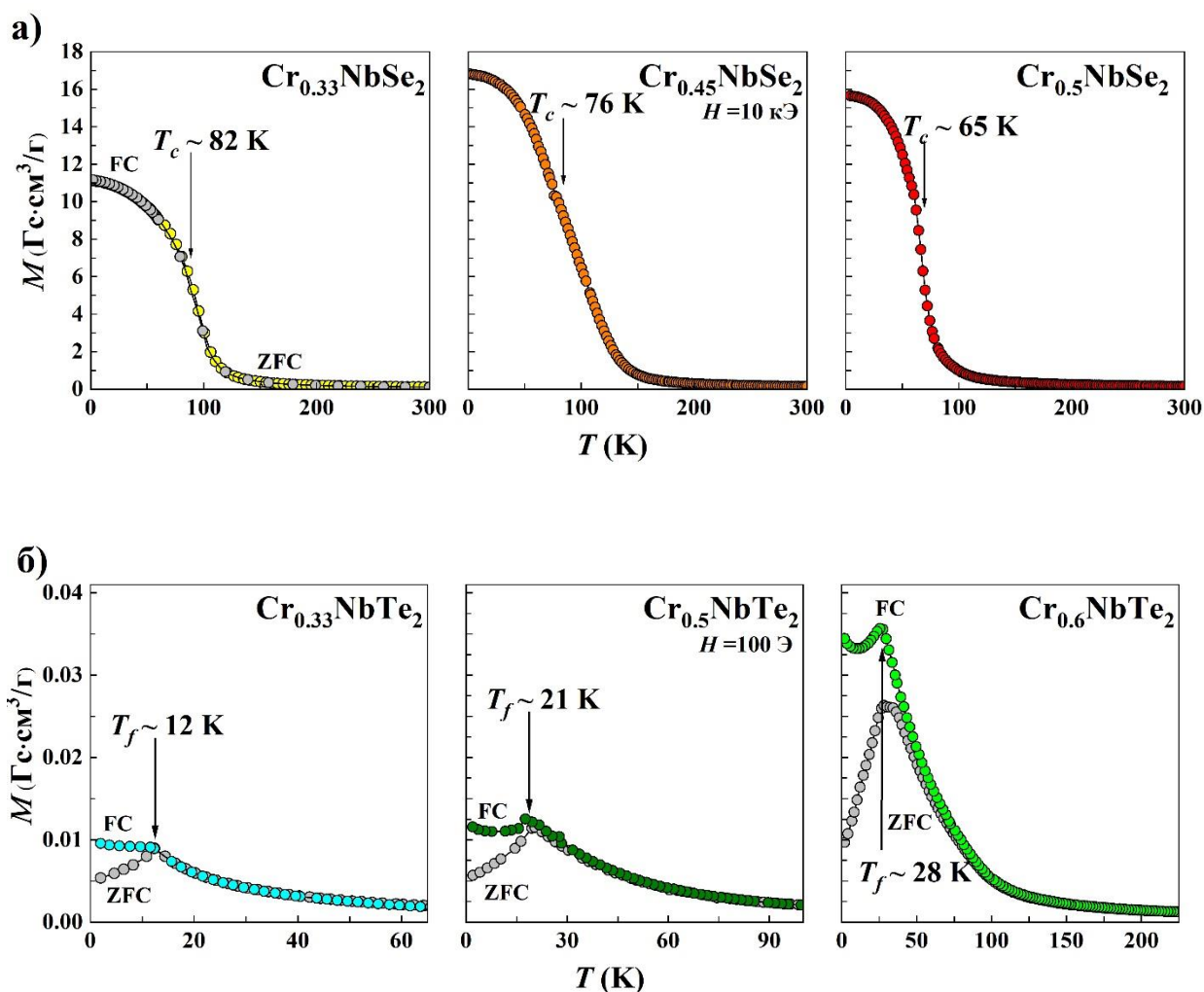


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость намагниченности для соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.45, 0.5$), измеренные в поле 10кЭ (а) и для соединений Cr_xNbTe_2 ($x = 0.33, 0.5, 0.6$), измеренные в поле 100 Э (б)

Видно, что при интеркаляции хрома с концентрацией 33 ат.% в диселенид ниобия формируется дальний ферромагнитный порядок при температуре $T_C \sim 82$ К. Для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ в области низких температур ($T_f \sim 12$ К) проявляется поведение характерное для кластерных стекол.

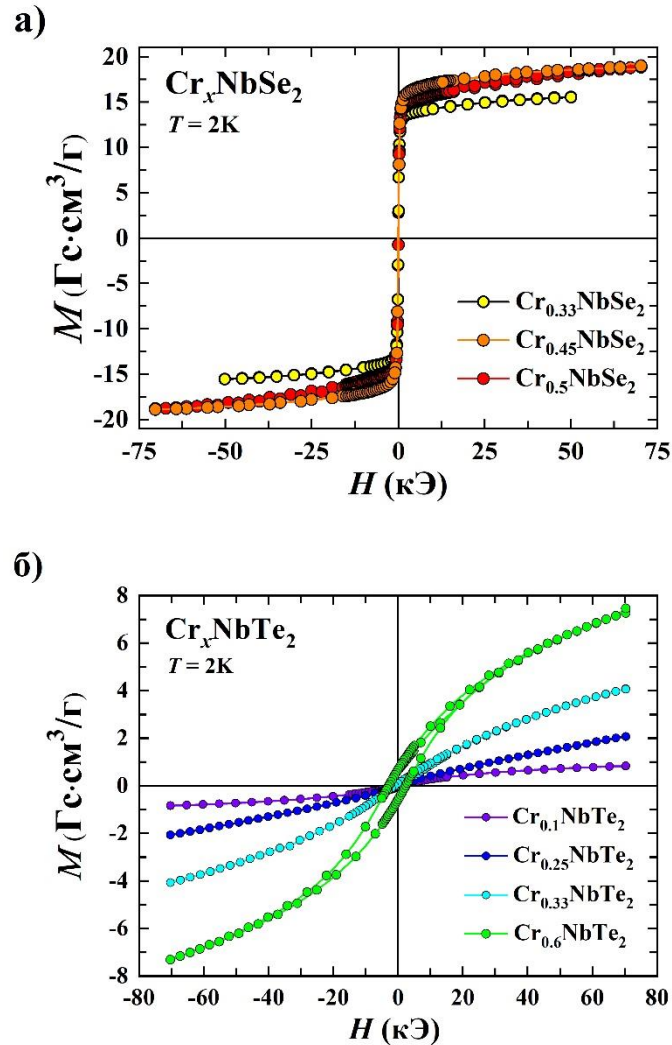


Рисунок 3.16 – Полевые зависимости намагниченности для соединений Cr_xNbSe_2 (а) и Cr_xNbTe_2 (б) с разным содержанием интеркалированных атомов хрома, измеренные при $T = 2$ К

Как видно из зависимости $M(H)$ для соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ (рис. 3.16(а)), намагниченность резко возрастает в малом поле и быстро достигает намагниченности насыщения, что характерно для магнитомягкого ферромагнетика. Кроме того, как видно из рисунка 3.16(а), увеличение концентрации атомов хрома выше $x = 0.45$ не приводит к увеличению намагниченности насыщения, несмотря на рост содержания хрома. В отличие от селенидного образца, на зависимости $M(H)$ (рис. 3.16(б)) для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ при увеличении поля наблюдается слабый рост намагниченности без достижения насыщения и наличие

небольшого гистерезиса. Обнаруженное различие в магнитном состоянии этих соединений, по-видимому, обусловлено ослаблением обменных взаимодействий в случае интеркалированного дителлурида ниобия из-за увеличения межатомных расстояний.

На рисунке 3.17 продемонстрирована концентрационная зависимость температур магнитных превращений в системах. Можно отметить, что температура магнитного упорядочения в системе Cr_xNbSe_2 меняется немонотонно. В качестве основных механизмов обменных взаимодействий, которые могут приводить к магнитному упорядочению в подсистеме магнитных моментов интеркалированных атомов хрома, можно рассматривать косвенное обменное взаимодействие через электроны проводимости внутри слоя интеркалированных атомов и сверхобменное взаимодействие между слоями хрома с участием ионов селена. В первом случае определяющую роль играет концентрация электронов проводимости и межатомные расстояния, во втором случае важным фактором является зависимость энергии сверхобменного взаимодействия от угла между связями Cr–Se–Cr. Немонотонное поведение концентрационной зависимости температуры магнитного упорядочения в системе Cr_xNbSe_2 может быть обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий этих двух типов, поскольку увеличение концентрации хрома приводит к существенным изменениям кристаллографических параметров (см. рисунок 3.12) и величины электросопротивления. Подобный немонотонный характер концентрационной зависимости температуры магнитного упорядочения наблюдался ранее для системы Fe_xTaS_2 и объяснялся изменением обменного взаимодействия, в силу изменения расстояния между Fe–Fe [79].

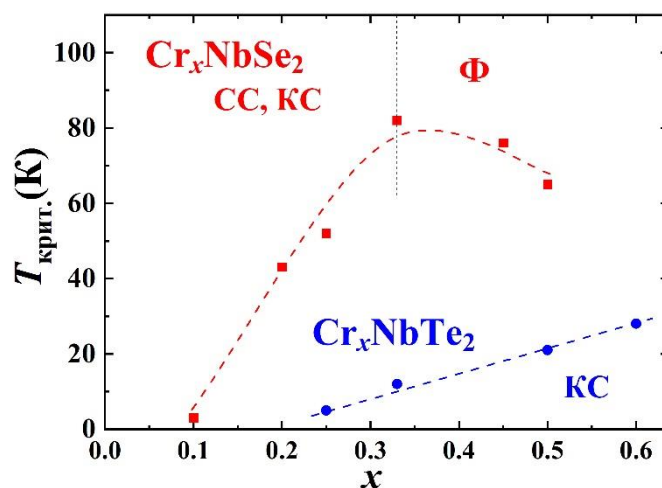


Рисунок 3.17 – Концентрационная зависимость температур магнитных превращений в системах Cr_xNbCh_2

3.1.4 Особенности формирования магнитного момента в соединениях Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов системы Cr_xNbSe_2 ($0.05 \leq x \leq 0.5$) удовлетворительно описываются обобщенным законом Кюри-Вейса. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ была определена величина эффективного магнитного момента в расчёте на ион Cr^{3+} и на формульную единицу, так же, были определены величины χ_0 , C и θ_p . Пример аппроксимации для состава $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ приведен на рисунке 3.18.

С учётом магнитного момента ниобия μ_{Nb} , эффективный магнитный момент на Cr^{3+} рассчитывался по формуле:

$$\mu_{eff}^{\text{Cr}^{3+}} = \sqrt{\frac{\mu_{f.u.}^2 - \mu_{\text{Nb}}^2}{x}} \quad (3.5)$$

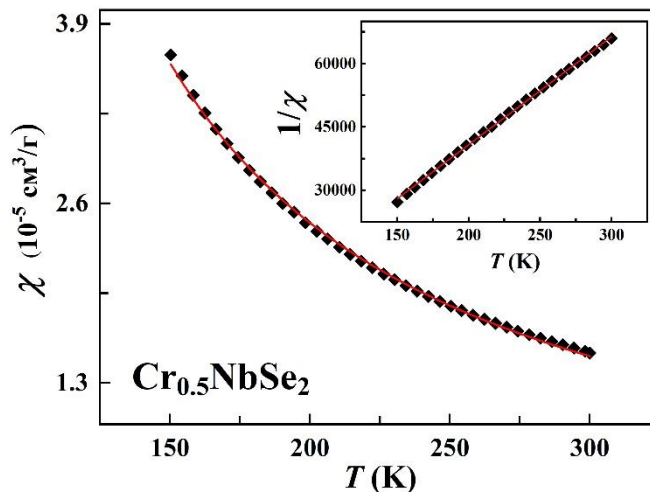


Рисунок 3.18 – Пример аппроксимации для состава $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Экспериментальная зависимость описана функцией $\chi_{exp} = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$ со следующими значениями параметров: $\chi_0 = -2.83874 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, $C = 0.00392 \text{ м}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\theta_p = 42.5 \text{ К}$

Температурно-независимый вклад χ_0 , включающий в себя диамагнитный вклад заполненных электронных оболочек и парамагнетизм коллективизированных электронов (парамагнетизм Паули), меняет знак по мере увеличения концентрации хрома в Cr_xNbSe_2 с положительного (при $x \leq 0.25$) на отрицательный. Подобную зависимость можно связать с уменьшением парамагнитного вклада Паули, так как диамагнитная составляющая определяется главным образом заполненными электронными оболочками NbSe_2 и заметным образом изменяться не может. Для всех исследованных соединений наблюдается

рост значения парамагнитных температур Кюри до максимального положительного значения ~ 50 К для состава $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$, что указывает на преобладание ферромагнитного обменного взаимодействия между локализованными магнитными моментами хрома.

Для всех составов, кроме $x = 0.05$ величина эффективного магнитного момента в расчете на ион хрома с учётом магнитного момента на ионе Nb с учётом погрешности оказалась близка к расчетному значению $\mu_{eff} = 3.87\mu_B$ для иона Cr^{3+} со спином $S = 3/2$ и $g = 2$. Положительный знак парамагнитной температуры Кюри для составов $x > 0.33$ так же свидетельствует в пользу преобладания ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами хрома данных составов.

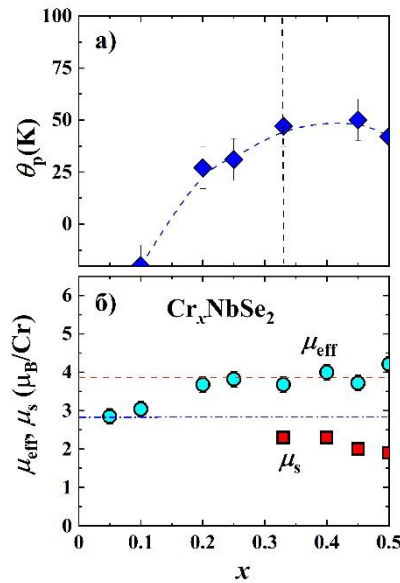


Рисунок 3.19 – (а) концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри θ_p ; (б) эффективный магнитный момент μ_{eff} и магнитный момент на атом Cr в насыщении μ_s для системы Cr_xNbSe_2 . Горизонтальными линиями обозначены значения μ_{eff} для Cr^{3+} (красный пунктир) и для Cr^{4+} (синий пунктир), рассчитанные только для спина. Вертикальная линия обозначает границу между кластерным стеклом и магнитно-упорядоченными состояниями

Как видно из рисунка 3.16 и 3.19, увеличение содержания Cr выше $x \sim 0.33$ сопровождается уменьшением среднего магнитного момента в высоких магнитных полях, рассчитанного на атом Cr, что может быть объяснено возможным изменением магнитного момента d -атомов переходных металлов (Cr и Nb) при интеркаляции. Как видно из рисунка 3.23б, магнитный момент Cr в насыщении, μ_s , оцененный из зависимостей $M(H)$ в высоких магнитных полях с использованием закона приближения к насыщению [115], уменьшается с $2.3\mu_B$ при $x = 0.33$ до $1.9\mu_B$ при $x = 0.5$. Эти значения μ_s существенно меньше $3\mu_B$, ожидаемых для Cr, если предположить, что в Cr_xNbSe_2 магнитным моментом обладают

только атомы Cr, а валентность Cr равна +3. Из полученных результатов следует, что валентность ионов Cr в Cr_xNbSe_2 может отличаться от +3, а атомы Nb предположительно приобретают магнитный момент, противоположно направленный относительно моментов Cr. Появление магнитного момента у атомов Nb может быть связано с перераспределением плотности d -электронов между связями Nb–Se и Cr–Se при интеркаляции Cr в решетку NbSe_2 . То, что интеркаляция Cr приводит к перераспределению электронной плотности, подтверждается изменением длины связей Nb–Se в Cr_xNbSe_2 при интеркаляции. Согласно данным рентгеновской дифракции, полученным на монокристаллах, интеркаляция атомов Cr приводит к искажению тригональных призм NbSe_6 и появлению более коротких связей Nb–Se в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ [62] по сравнению с таковыми в исходном NbSe_2 [116].

Как следует из рисунка 3.19(б), эффективный магнитный момент изменяется с ростом содержания Cr от $2.85 \mu_B$ для $x = 0.05$ (практически соответствует спиновому значению $2.83 \mu_B$, ожидаемому для Cr^{4+}) до $4.2 \mu_B$ для $x = 0.5$, что даже больше спинового значения $3.87 \mu_B$ для Cr^{3+} . Данные значения μ_{eff} для $\text{Cr}_{0.25}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ согласуются с данными, приведенными для этих составов в работах [63, 117], где было предложено валентное состояние +3 для атомов Cr, интеркалированных в NbSe_2 .

Измерения и анализ спектров ЯМР ^{53}Cr , выполненные по нашей просьбе в ИФМ УрО РАН зав. лабораторией к.ф.-м.н. В. В. Оглобличевым на образцах магнитоупорядоченных соединений с содержанием Cr $x = 0.33$ и $x = 0.5$, показали, что атомы хрома в Cr_xNbSe_2 имеют валентное состояние, близкое к Cr^{4+} , а магнитные моменты имеют значения $2.15 \mu_B$ и $2.3 \mu_B$, соответственно [A1]. Полученные и рассчитанные спектры для этих соединений представлены на рисунке 3.20. Результаты анализа спектров ЯМР на ядрах ^{53}Cr для соединений Cr_xNbSe_2 в целом согласуются с полученными нами результатами измерений намагниченности (см. рис. 3.19(б)). Следует подчеркнуть, что в диселениде хрома CrSe_2 , кристаллизующемся в 1Т-модификации, атомы Cr проявляют валентное состояние +4, что приводит к необычным структурным, электронным и магнитным свойствам [118].

Учитывая сделанное выше предположение о возникновении магнитного момента на атомах Nb в Cr_xNbSe_2 и близости валентного состояния хрома к +4, была проведена оценка возможного значения эффективного момента μ_{eff}^{Nb} . Значение μ_{eff}^{Nb} на атом Nb может быть вычислен из уравнения:

$$(\mu_{eff}^{FU})^2 = x \cdot (\mu_{eff}^{Cr})^2 + (\mu_{eff}^{Nb})^2, \quad (3.6)$$

где μ_{eff}^{FU} - эффективный магнитный момент на формульную единицу, μ_{eff}^{Cr} - эффективный магнитный момент на Cr.

Используя значение $\mu_{eff}^{FU} = 2.13 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, которое было определено из данных по магнитной восприимчивости выше 200 К и значение $\mu_{eff}^{Cr} = 2.83 \mu_B$, которое ожидается для Cr^{4+} , может быть оценено значение эффективного магнитного момента на атом Nb как $\mu_{eff}^{Nb} = 1.38 \mu_B$. Это значение соответствует наличию около 0.7 неспаренных электронов на атом Nb в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$.

Дополнительно на образцах $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ были проведены измерения спектров ЯМР на ядрах ^{93}Nb в нулевом внешнем магнитном поле при температуре $T = 4.2$ К [A2]. Было выявлено наличие локального магнитного поля $h_{loc} \approx 160$ кЭ на ядрах Nb (см. рисунок 3.20), что может быть объяснено высокой степенью гибридизации a_{1g} и e_g орбиталей 3d электронов хрома с $4d_{z^2}$ и 5s орбиталями ниобия.

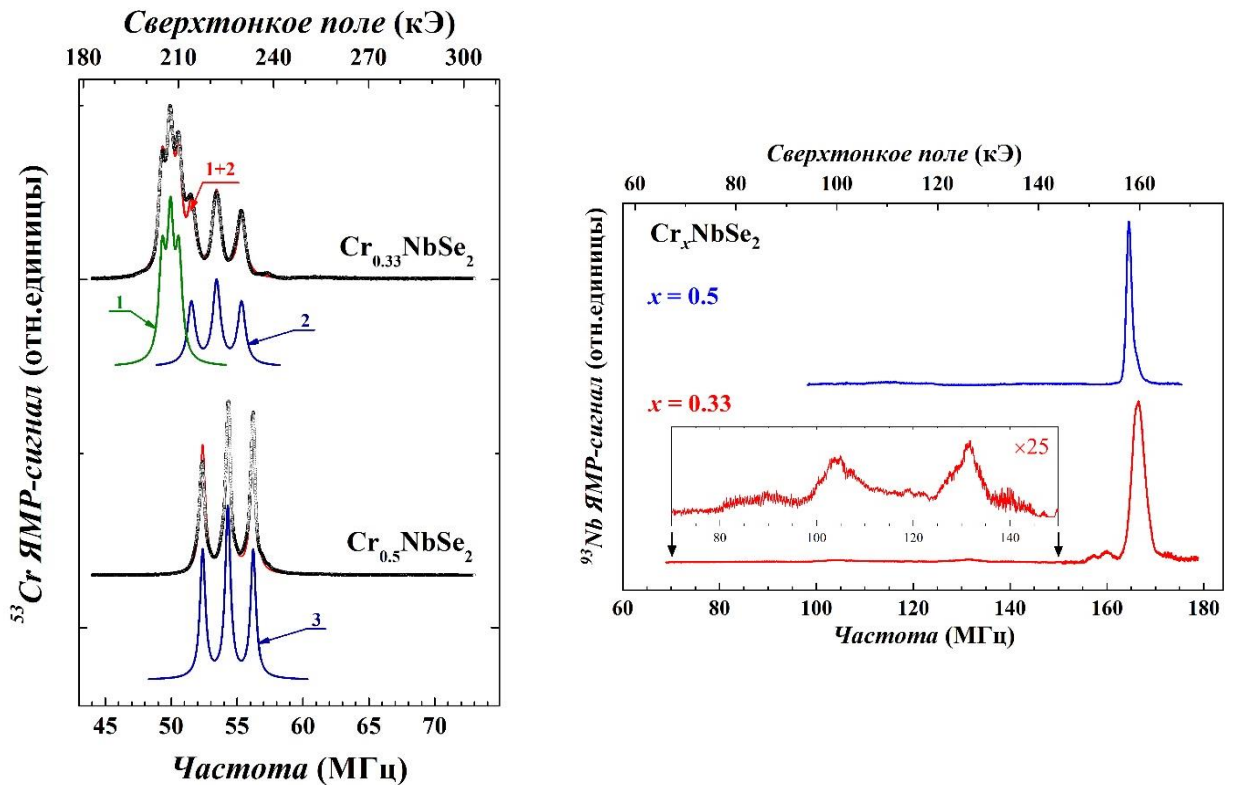


Рисунок 3.20 – (слева) ^{53}Cr экспериментальные (условные обозначения) и моделированные (линии 1, 2 и 3) и (справа) ^{93}Nb экспериментальные ЯМР спектры для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T = 4.2$ К. На вставке показана увеличенная часть спектра для $x = 0.33$ в диапазоне 70 – 150 МГц

Следует также отметить, что совместный анализ данных рентгеновской дифракции для соединения $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, спектров ЯМР на ядрах ^{53}Cr и позволил сделать выбор между пространственными группами $P6_3/mmc$ и $P6_322$ для описания кристаллической структуры этого соединения в пользу последней. Отметим, что такая же пространственная группа

(P6322) была предложена ранее для описания кристаллической структуры соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ на основании анализа данных нейтронной дифракции [10].

Анализ и математическая обработка температурных зависимостей магнитной восприимчивости в соответствии с обобщенным законом Кюри-Вейса позволили определить магнитное состояние, парамагнитную температуру и величину эффективного магнитного момента в расчёте на ион Cr в системе соединений Cr_xNbTe_2 . Пример аппроксимации для состава $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$ приведен на рисунке 3.21.

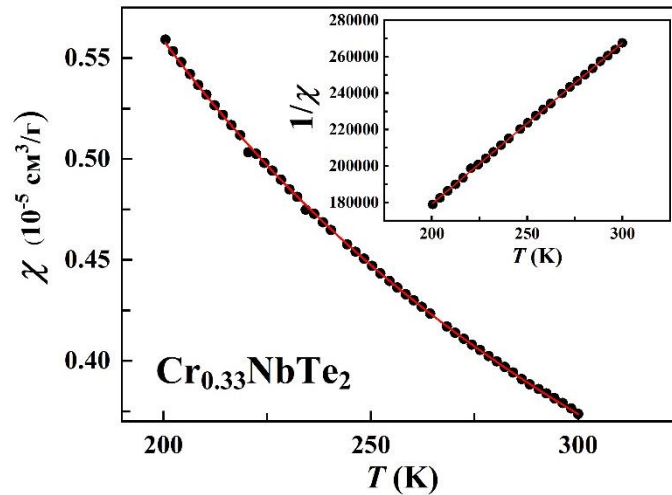


Рисунок 3.21 – Пример аппроксимации для состава $\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$. Экспериментальная зависимость описана функцией $\chi_{exp} = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$ со следующими значениями параметров: $\chi_0 = 2.75891 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$, $C = 0.00111 \text{ м}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\theta_p = -2 \text{ К}$

Таблица 3.3 – Магнитное состояние, парамагнитная температура θ_p , эффективный момент μ_{eff} для образцов Cr_xNbTe_2

Соединение	Магн. состояние	θ_p , К	$\mu_{eff}^{\text{Cr}^{3+}}$, μ_B
$\text{Cr}_{0.25}\text{NbTe}_2$	КС	~ 0	3.3
$\text{Cr}_{0.33}\text{NbTe}_2$	КС	~ 0	3.2
$\text{Cr}_{0.5}\text{NbTe}_2$	КС	+13	3.5
$\text{Cr}_{0.6}\text{NbTe}_2$	КС	+50	3.6

Как видно из таблицы 3.3, с увлечением содержания хрома, наблюдается небольшой рост величины эффективного магнитного момента в расчете на атом хрома, которая оказалась ниже, 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 Cr–Ch при переходе от селена к теллуру.

3.1.5 Влияние интеркаляции атомов хрома на кинетические свойства соединений Cr_xNbCh_2 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

Учитывая, что исходное соединение-матрица NbSe_2 обладает металлическим типом проводимости, представляло интерес выяснить, как внедрение атомов хрома отразится на поведении электрического сопротивления. На аттестованных образцах системы Cr_xNbSe_2 были проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления, дополняющие данные [113]. Все составы с концентрацией хрома до $x \leq 0.5$ проявляют металлический тип проводимости и имеют абсолютное значение электросопротивления при $T = 300 \text{ K}$ от $\rho = 13 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($x = 0.33$) до $\rho = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($x = 0.5$).

На рисунке 3.22(а) приведены температурные зависимости нормированного удельного сопротивления $\rho(T)/\rho(300)$ для поликристаллических образцов Cr_xNbSe_2 . Как хорошо видно из рисунка 3.22(а), для соединений $x \geq 0.33$ в интервале температур выше $\sim 100 \text{ K}$ наклон зависимости $\rho(T)/\rho(300)$, характеризуемый температурным коэффициентом удельного сопротивления (ТКС) $\alpha = \rho^{-1} \left(\frac{d\rho}{dT} \right)$, изменяется с увеличением содержания Cr.

Температурные зависимости нормированного удельного сопротивления для всех полученных и аттестованных образцов системы Cr_xNbTe_2 представлены на рисунке 3.22(б). Необходимо отметить, что интеркаляция атомов хрома привела к росту величины сопротивления от $\rho = 0.4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($x = 0.05$) до $\rho = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ($x = 0.5$) $T = 300 \text{ K}$; а также к изменению характера зависимостей $\rho(T)$. Образцы с концентрацией хрома $x \leq 0.25$ в области температур выше 50 K имеют металлический тип проводимости, как и исходное соединение NbTe_2 . В отличие от селенидной системы, увеличение концентрации хрома $x \geq 0.33$ приводит к смене типа проводимости с металлического на активационный. При низких температурах в хромосодержащих соединениях $x \geq 0.25$ обнаружено аномальное поведение: вместо снижения сопротивления при охлаждении наблюдается его увеличение, что, по-видимому, обусловлено появлением дополнительного вклада от рассеяния электронов проводимости, вызванного изменением магнитного состояния в подсистеме внедренных атомов хрома. Следует отметить, что аналогичное поведение электросопротивления наблюдалось в интеркалированных хромом соединениях на основе дителлурида титана Cr_xTiTe_2 при концентрациях хрома $0.1 < x < 0.33$ [71]. Авторами работы было показано, что наличие минимума на зависимости $\rho(T)$ в области низких температур обусловлено существованием дополнительного вклада в сопротивление магнитной природы, который увеличивается с понижением сопротивления. Этот вклад объяснялся возникновением в соединениях Cr_xTiTe_2 магнитного состояния типа кластерного стекла. По-видимому,

аналогичная причина приводит к аномальному поведению электросопротивления и в соединениях Cr_xNbTe_2 при концентрациях хрома $0.25 \leq x \leq 0.6$.

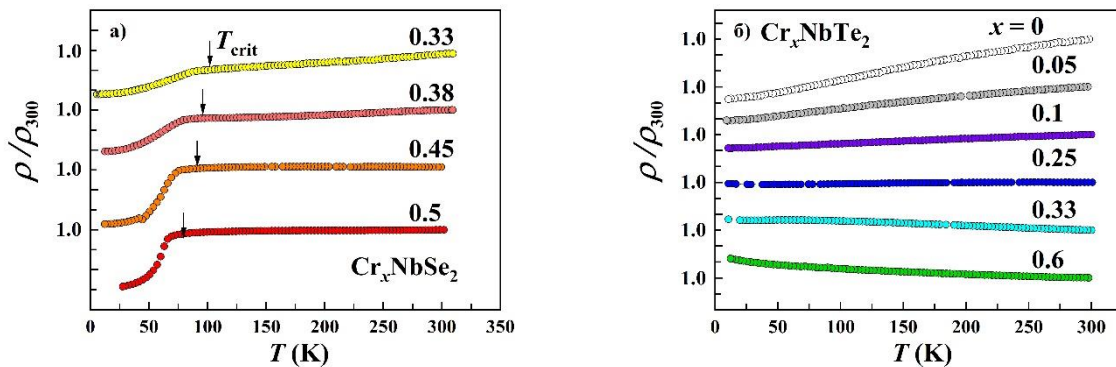


Рисунок 3.22 – Температурные зависимости нормированного удельного электрического сопротивления, измеренные на образцах (а) Cr_xNbSe_2 и (б) Cr_xNbTe_2 с различной концентрацией Cr. Для наглядности кривые сдвинуты относительно друг друга. Стрелками указаны магнитные критические температуры

Как видно из рисунка 3.23(а), вначале (до $x = 0.2$) интеркаляция атомов Cr в диселенид ниобия приводит к уменьшению коэффициента α и увеличению остаточного удельного сопротивления ρ_0 , определяемого экстраполяцией зависимостей $\rho(T)$ до $T = 0$ К. Такое поведение можно объяснить сокращением среднего свободного пробега электронов проводимости за счет увеличения концентрации атомов Cr в качестве рассеивающих центров. Это объясняется тем, что валентные электроны хрома, по-видимому, участвуют только в связи и не вносят вклад в зону проводимости. Рост содержания интеркаланта до $x = 0.25$ приводит к увеличению величины α , по-видимому, за счет образования упорядочения в подсистеме интеркалированных атомов Cr. Дальнейшая интеркаляция вновь сопровождается уменьшением величины α практически до нулевого значения при $x = 0.45$ и $x = 0.5$. Так же, как видно из рисунка 3.23(а), остаточное удельное сопротивление изменяется немонотонно с максимальным значением в окрестности $x \sim 0.33 - 0.4$. С увеличением содержания Cr выше $x \sim 0.4$ наблюдается уменьшение величины ρ_0 , что, предположительно, связано с уменьшением наличия беспорядка. Значения ρ_0 для высокоинтеркалированных соединений ($x > 0.4$) близки к значениям, наблюдаемым для Cr_xNbSe_2 с низкой концентрацией Cr ($x \sim 0.05 - 0.1$). А для соединения NbTe_2 , как и для большинства металлов, температурный коэффициент сопротивления положителен (см. рисунок 3.23(б)). При интеркаляции хрома, ТКС для всех соединений снижается, по сравнению со значением для соединения-матрицы.

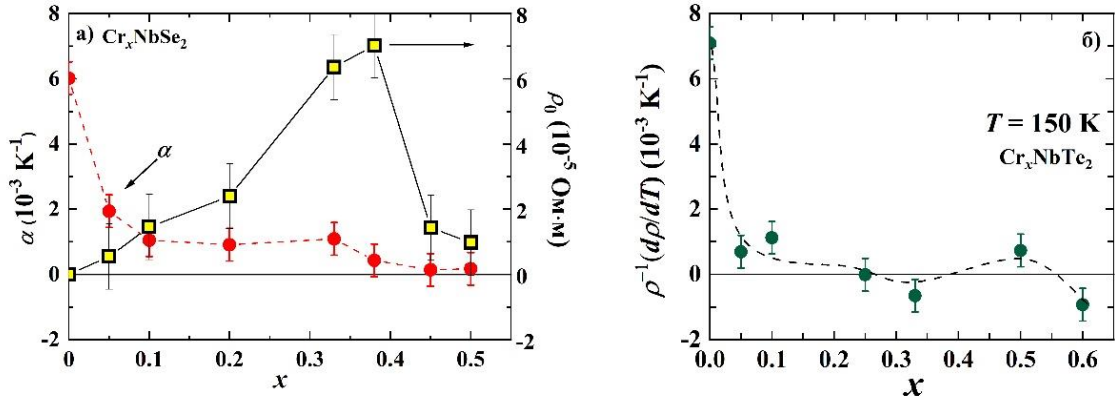


Рисунок 3.23 – (а) Изменение температурного коэффициента удельного сопротивления α и остаточного удельного сопротивления ρ_0 с увеличением содержания Cr в Cr_xNbSe_2 , (б) изменение ТКС для системы Cr_xNbTe_2

Так же, при анализе кривых $\rho(T)$ выше ~ 100 К для соединений $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ было замечены участки со слабой зависимостью и даже с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, хотя в магнитоупорядоченной области зависимости $\rho(T)$ имеют металлический характер. Такое поведение сопротивления позволяет предположить, что в парамагнитной области существует дополнительный вклад в рассеяние электронов проводимости, который убывает с ростом температуры. Этот вклад, по-видимому, имеет магнитную природу и обусловлен существованием областей ближнего магнитного порядка (кластеров) выше температуры магнитного упорядочения, на которых происходит дополнительное рассеяние. Уменьшение объема и числа таких кластеров с ростом температуры будет приводить к уменьшению такого вклада в полное сопротивление и, как результат, к компенсации роста фононного вклада в полное сопротивление при нагревании.

3.1.6 Тепловые свойства интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0.1, 0.33$)

Для соединений $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ были проведены измерения теплоемкости, температурные зависимости теплоемкости для данных соединений представлены на рисунках 3.24 и 3.25.

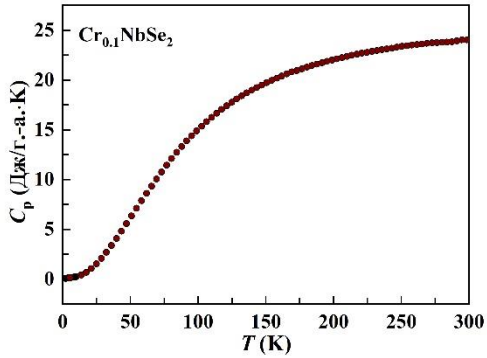


Рисунок 3.24 – Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости (символы) для соединения $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$

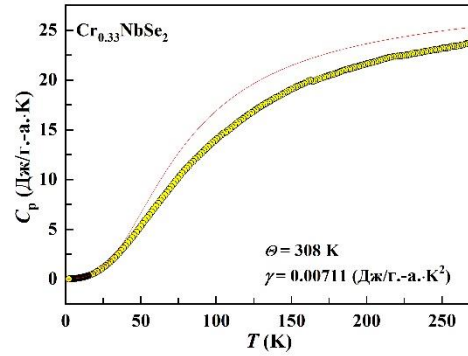


Рисунок 3.25 – Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости (символы) для соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$. Сплошная линия показывает сумму электронного ($\gamma \cdot T$) и решеточного вклада, рассчитанного в рамках модели Дебая при $\theta_D = 308 \text{ K}$

Полная теплоемкость полученных соединений может быть описана как сумма электронного, решеточного и магнитного вкладов:

$$C_{total} = C_{el} + C_{lat} + C_{mag} \quad (3.7)$$

Для разделения электронного и решёточного вкладов в теплоёмкость можно использовать данные о полной низкотемпературной теплоёмкости. Аппроксимация линейной функцией зависимости $\frac{C_p}{T} (T^2)$ позволила определить коэффициенты γ и β соответственно по отсечке и наклону графической зависимости (см. параграф 2.6) для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$. Зависимость $\frac{C_p}{T} (T^2)$ для соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.1, 0.33$) представлена на рисунке 3.26. Полученные таким образом коэффициенты γ и β и рассчитанная температура Дебая для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и для исходной матрицы-соединения NbSe_2 представлены в таблице 3.4. Можно отметить, 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. Что касается электронного вклада в теплоемкость, то, 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 NbSe_2 . Последнее свидетельствует о том,

что $3d$ электроны атомов хрома остаются достаточно хорошо локализованными после интеркаляции. В отличие от зависимостей $\rho(T)$, на температурной зависимости теплоемкости соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ не было обнаружено никакой аномалии, связанной с магнитным упорядочением.

Таблица 3.4 – Коэффициенты γ и β , температура Дебая θ_D для NbSe_2 и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$

Соединение	γ , 10^{-3} Дж/г.-а. \cdot К	β , Дж/г.-а.	θ_D , К
NbSe_2	6	$1.82 \cdot 10^{-4}$	220
$\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$	7	$6.65 \cdot 10^{-5}$	308

Однако магнитный вклад в теплоемкость, связанный с формированием магнитного состояния типа спинового стекла, проявляется в области низких температур на зависимости $\frac{c_p}{T}(T^2)$ для соединения $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ (см. рисунок 3.26). Как видно, кривая $\frac{c_p}{T}(T^2)$ для $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ идет заметно выше кривых для NbSe_2 и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и отклоняется от линейности в области ниже 20 К. Как следует из данных по теплоемкости для большой группы соединений, представляющих собой спиновые и кластерные стекла (CuMn , AuFe , ZnMn , AuCr , AuMn , AgMn и т.д.), теплоёмкость таких соединений в области низких температур проявляет аналогичное поведение [119].

Следует отметить, что в системе интеркалированных соединений на основе диселенида титана Cr_xTiSe_2 с большими концентрациями хрома ($x \geq 0.33$) формирование антиферромагнитного упорядочения так же не сопровождалось какой-либо аномалией на температурной зависимости теплоемкости [70].

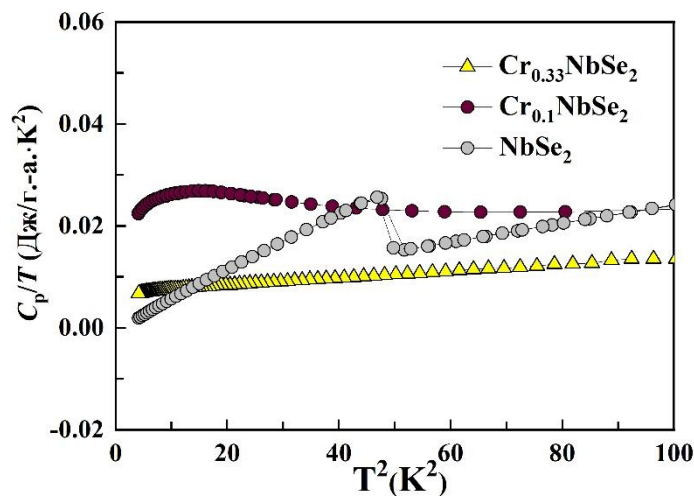


Рисунок 3.26 – Зависимость низкотемпературной части $\frac{c_p}{T}(T^2)$ для соединений NbSe_2 , $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$, $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$

3.2 Фаза Гриффитса в соединениях Cr_xNbSe_2 ($x \geq 0.33$)

При анализе парамагнитной восприимчивости для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ было обнаружено, что обратная восприимчивость $\chi^{-1} = (H/M)$ в зависимости от температуры подчиняется закону Кюри-Вейса выше ~ 160 К, т.е. значительно выше температуры Кюри этого соединения ($T_C = 82$ К), и показывает существенное отклонение вниз от высокотемпературной прямой при снижении температуры ниже 160 К (рисунок 3.27(а)). Подобное поведение зависимости $\chi^{-1}(T)$ выше температуры магнитного упорядочения наблюдается и для соединения $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ (рисунок 3.27(б)) и было ранее обнаружено для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ [62]. Отклонение $\chi^{-1}(T)$ от поведения Кюри-Вейса 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 [120, 121]. Согласно работам [120, 121], фаза Гриффитса, состоящая из ферромагнитных кластеров в парамагнитной матрице, может возникать выше температуры Кюри T_C в разбавленном ферромагнетике, т.е. в котором только часть участков решетки занята магнитными атомами, связанными обменными взаимодействиями, а остальные остаются вакантными. Эта фаза существует до некоторой температуры T_G (температура Гриффитса), соответствующей температуре Кюри идеальной (неразбавленной) системы. Дальний магнитный порядок (бесконечный магнитный кластер) начинает развиваться в системе выше порога перколяции, причем величина T_C зависит от доли занятых участков и степени беспорядка. Характерным признаком системы Гриффитса является наличие особенностей в термодинамических свойствах системы в интервале температур $T_C < T < T_G$ [71, 122]. В этом диапазоне температур изменение магнитной восприимчивости с температурой можно описать как:

$$\chi^{-1} \sim \left(\frac{T}{T_C} - 1\right)^{(1-\lambda)}, \quad (3.8)$$

где λ – показатель, принимающий значение $0 < \lambda < 1$.

В системах M_xTCh_2 с высокой концентрацией магнитных атомов M заполнение всех доступных октаэдрических позиций соответствует $x = 1$, и, следовательно, при $x < 1$ подсистема атомов M , расположенная между трехслойными слоями $Ch-T-Ch$, может рассматриваться как разбавленная вакансиями. Дальнедействующий магнитный порядок в M_xTCh_2 можно наблюдать при концентрациях $x \geq 0.25$, когда начинают образовываться сверхрешетки [8, 71, 77, 78, 123, 124], а поскольку идеальные сверхрешетки образуются при $x = 0.25, 0.33, 0.5$, то любые отклонения от этих концентраций будут способствовать появлению Гриффитсоподобного поведения.

Проверка по нашей просьбе этой гипотезы А.С. Овчинниковым с использованием теории скейлинга Ли-Янга [А3] показала, что фаза Гриффитса реализуется в соединениях Cr_xNbSe_2 с содержанием хрома $0.33 \leq x \leq 0.45$, однако при $x < 0.33$ поведение восприимчивости не соответствует модели Гриффитса. Таким образом, по-видимому, образование фазы Гриффитса присуще для многих систем M_xTCh_2 с концентрацией интеркаланта $x \geq 0.25$.

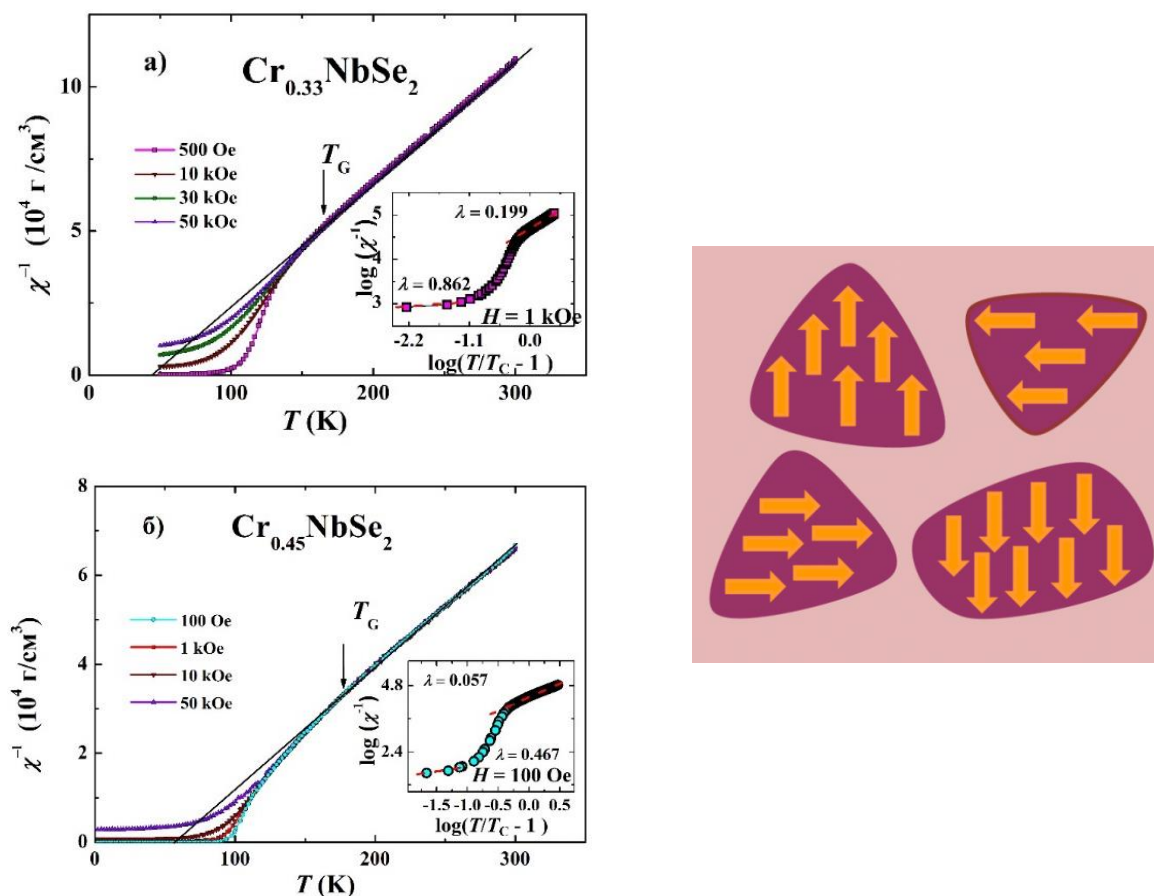


Рисунок 3.27 – (слева) Обратная магнитная восприимчивость χ^{-1} как функция температуры в различных магнитных полях для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ (а) и $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ (б). На вставках показана зависимость χ^{-1} от $(T/T_G - 1)$ в двойном логарифмическом масштабе около T_G . (справа) Схематический пример формирования фазы Гриффитса

На вставках рисунка 3.27 показаны зависимости $\log(\chi^{-1})$ от $\log(T/T_G - 1)$ для образцов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$. При высоких температурах получаются низкие значения λ , что свидетельствует о тенденции к поведению, соответствующему закону Кюри-Вейса, с ростом температуры в парамагнитном состоянии. Более высокие значения $0 \leq \lambda < 1$ при температурах $T_C < T < T_G$ свидетельствуют о наличии фазы Гриффитса согласно данным работы [122]. Как и в других системах [125], наличие фазы Гриффитса будет влиять на другие физические свойства соединений. Таким образом, формирование областей

ближнего порядка и фазы Гриффитса в соединениях Cr_xNbSe_2 при $x \geq 0.33$, по-видимому, являются причиной необычного поведения электросопротивления. Ослабление магнитных корреляций ближнего радиуса действия и уменьшение объема и количества таких кластеров с ростом температуры должно уменьшить влияние этого вклада в общее удельное сопротивление и компенсировать рост фононного вклада. Вклад, связанный с наличием фазы Гриффитса, может быть также ответственен за практически не зависящее от температуры поведение удельного сопротивления, наблюдаемого выше магнитной критической температуры в других интеркалированных дихалькогенидах, например, в $\text{Fe}_{0.25}\text{NbSe}_2$ [126], $\text{Cr}_{0.33}\text{NbS}_2$ [127] и $\text{Fe}_{0.5}\text{TiCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) [124].

3.3 Влияние гидрирования на кристаллическую структуру и физические свойства соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$)

Для выяснения возможности гидрирования слоистых интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$) и его влияния на структуру, стабильность и свойства полученных соединений, проводилось наводороживание образцов. Как было отмечено в пункте 2.8, водород подавался в течение $t = 7$ часов при температуре $T = 630$ К при давлениях $P_1 = 0.2$ МПа и $P_2 = 16.5$ МПа.

На рисунке 3.28 представлены дифрактограммы исходного соединения 2H-NbSe_2 , а также гидрированных образцов H_yNbSe_2 при давлениях $P_1 = 0.2$ МПа и $P_2 = 16.5$ МПа. Аттестация исходной матрицы 2H-NbSe_2 показала, что полученное соединение является однофазным, относится к структурному типу 2H-TaS_2 (гексагональная сингония с пространственной группой $P6_3/mmc$) с параметрами кристаллической ячейки $a = 3.442(3)$ Å, $c = 12.534(2)$ Å. Значения кристаллографических параметров и фазовый состав полученного нами образца 2H-NbSe_2 хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [20]. Из анализа полученных дифрактограмм можно сделать вывод, что соединение 2H-NbSe_2 образует однофазный гидрид. Полученные при давлениях P_1 и P_2 соединения H_yNbSe_2 , аналогичны исходному, однофазны и обладают гексагональной структурой (пространственная группа $P6_3/mmc$).

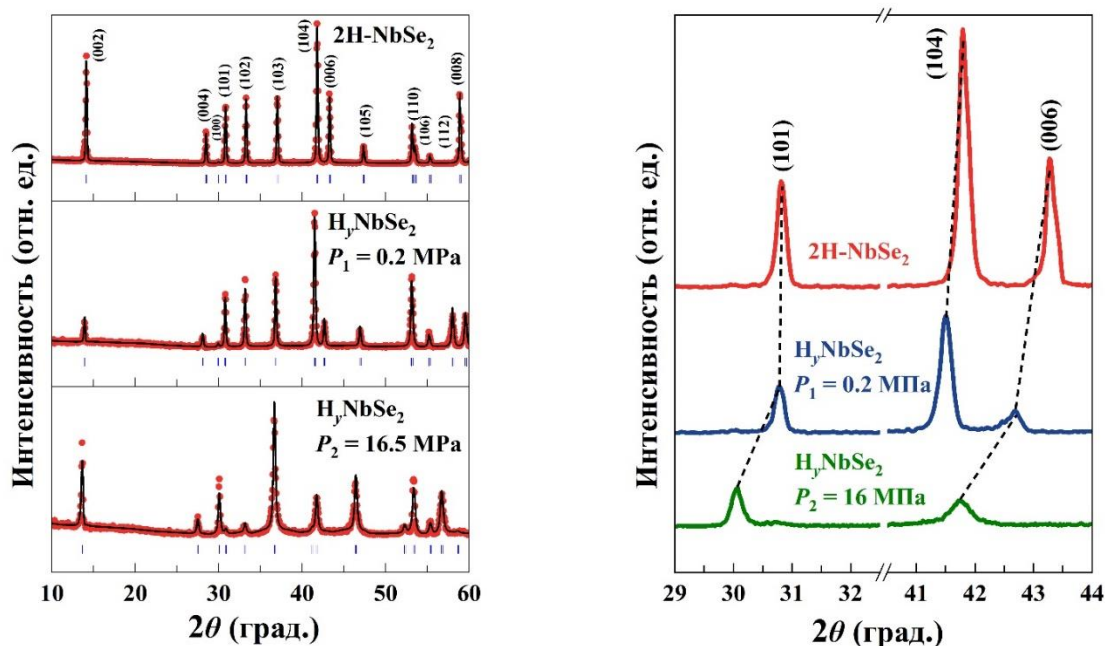


Рисунок 3.28 – (слева) Дифрактограммы исходного и гидрированных образцов H_yNbSe_2 ; (справа) Фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходного соединения NbSe_2 , а также гидрированных образцов H_yNbSe_2 при давлениях $P_1 = 0.2$ МПа и $P_2 = 16.5$ МПа

Сравнение спектров для исходного соединения NbSe_2 и гидрированных образцов H_yNbSe_2 наглядно показывает сильное различие в распределении интенсивностей $I(hkl)$. Также, важно отметить, что образование гидридов сопровождается увеличением объема и возникновением напряжений из-за упругих искажений кристаллической решетки. Гидрирование приводит к анизотропному изменению кристаллографических параметров: при $P_1 = 0.2$ МПа $a = 3.446(2)$ Å, $c = 12.713(4)$ Å, при $P_2 = 16.5$ МПа $a = 3.433(3)$ Å, $c = 12.981(2)$ Å – как видно, при давлении P_2 увеличение параметра c является более существенным, чем при P_1 , и составляет порядка 3.6 % и приводит к увеличению объема элементарной ячейки на 3%. Такое поведение параметров, вероятно, свидетельствует о прямой зависимости количества внедренного водорода от величины давления. По этой причине в дальнейшем гидрирование производили при давлении $P_2 = 16.5$ МПа.

На рисунке 3.29 приведены температурные зависимости объемов элементарных ячеек соединений 2H-NbSe_2 и H_yNbSe_2 , полученные из данных терморентгенографии. Объем элементарной ячейки негидрированного NbSe_2 линейно растет с увеличением температуры. Процесс деинтеркаляции водорода из соединения H_yNbSe_2 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_yNbSe_2 становится близким к объему NbSe_2 , что свидетельствует о дегидрировании соединения. Возможно, что двухстадийный процесс деинтеркаляции водорода обусловлен неоднородностью

полученного гидрида. Установлено, что гидрид стабилен и сохраняет свои характеристики на воздухе. Согласно данным предварительного анализа нейтронографических измерений, выполненных по нашей просьбе к.ф.-м.н. А.Ф. Губкиным, состав образца гидрида диселенида ниобия близок к $\text{H}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

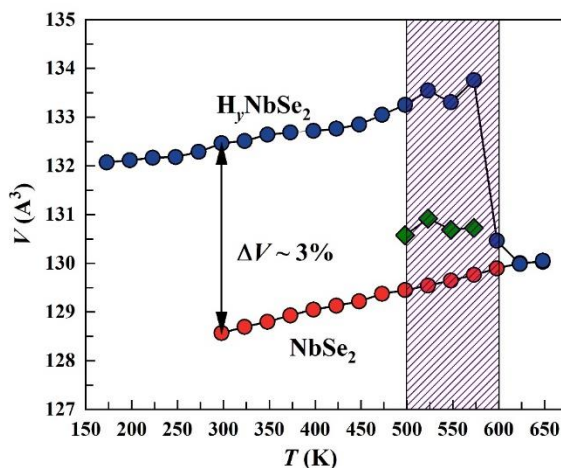


Рисунок 3.29 – Температурные зависимости объема кристаллической решетки $V(T)$ соединений NbSe_2 и H_xNbSe_2 . Штриховкой отмечена двухфазная область

При интеркаляции соединения 2H-NbSe_2 хромом содержания $x = 0.05$ и 0.1 полученные образцы составов $\text{Cr}_{0.05}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ остаются изоструктурными матрице. Приведенные значения параметров a_0 и c_0 соединения указаны в Таблице 3.5. В качестве структурного критерия выбрана относительная величина дискретного увеличения объема элементарной ячейки $\Delta V/V_0$, отвечающая фазовым переходам при образовании гидридных фаз. Именно этот параметр позволяет количественно охарактеризовать деформационное искажение кристаллической решетки и индуцируемое напряженное состояние в твердом теле. В результате гидрирования интеркалированных соединений Cr_xNbSe_2 с концентрацией хрома $x = 0.05$ и 0.1 параметр a остается практически неизменным, тогда как значение параметра c заметно увеличивается – изменение объема элементарной ячейки после гидрирования составляет порядка 1-2 %. При внедрении водорода в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ параметры решетки остались практически неизменными (см. таблицу 3.5), но при этом на дифракционной картине наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов с индексами (001). Полученные данные показывают, что в отличие от исходной матрицы NbSe_2 , а также от соединения $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$, структура которых претерпевает значительные изменения при гидрировании, соединение с большой концентрации интеркалированных атомов хрома ($x = 0.33$) не формирует стабильный гидрид. Причиной таких различий являются, по-видимому, существенные изменения в распределении электронной плотности в трехслойном блоке Se–Nb–Se при внедрении ионов Cr в межблочное пространство.

Таблица 3.5 – Кристаллические параметры, объемы решеток и относительное изменение параметров интеркалированных образцов системы $H_yCr_xNbSe_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$) относительно параметров соединений Cr_xNbSe_2 , которые обозначены как a_0, c_0, V_0

Состав	$a_0, a, \text{Å}$	$c_0, c, \text{Å}$	$V_0, V, \text{Å}^3$	$\Delta a/a_0, \%$	$\Delta c/c_0, \%$	$\Delta V/V_0, \%$
2H-NbSe ₂	$a_0 = 3.442(3)$	$c_0 = 12.534(2)$	$V_0 = 128.600$	0.23	3.6	3.1
H _y NbSe ₂ , $P_2 = 16.5 \text{ МПа}$	$a = 3.433(3)$	$c = 12.981(2)$	$V = 132.599$			
Cr _{0.05} NbSe ₂	$a_0 = 3.444(2)$	$c_0 = 12.526(4)$	$V_0 = 128.668$	0.06	3.8	2.87
H _y Cr _{0.05} NbSe ₂	$a = 3.429(3)$	$c = 12.999(1)$	$V = 132.366$			
Cr _{0.1} NbSe ₂	$a_0 = 3.447(3)$	$c_0 = 12.533(3)$	$V_0 = 128.964$	0.03	0.10	0.94
H _y Cr _{0.1} NbSe ₂	$a = 3.446(2)$	$c = 12.658(3)$	$V = 130.175$			
Cr _{0.33} NbSe ₂	$a_0 = 3.452(3)$	$c_0 = 12.687(1)$	$V_0 = 130.928$	0	0	0
H _y Cr _{0.33} NbSe ₂	$a = 3.452(3)$	$c = 12.687(1)$	$V = 130.928$			

На рисунке 3.30 представлены температурные зависимости электрического сопротивления всех полученных в работе образцов. Видно, что гидрирование ведет к изменению температурного хода сопротивления для соединений Cr_xNbSe_2 ($x = 0, 0.05, 0.1$), а также к подавлению сверхпроводящего перехода в соединении 2H-NbSe₂ (рисунок 3.30(a)).

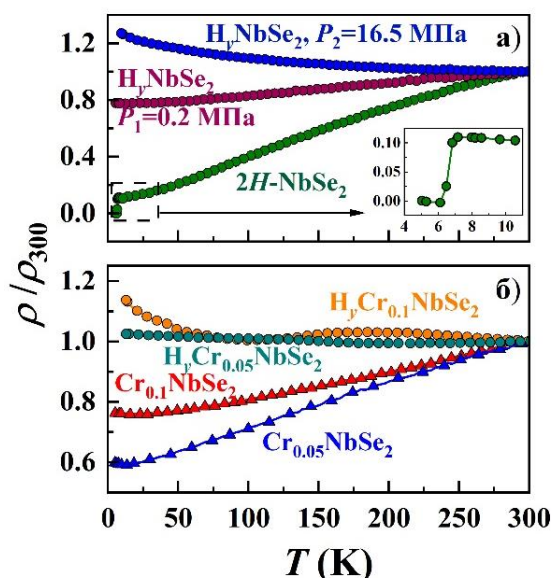


Рисунок 3.30 – Относительные изменения электросопротивления от температуры: образца (а) 2H-NbSe₂ и гидрированных H_yNbSe₂ при разных давлениях, на вставке: увеличенный низкотемпературный участок 2H-NbSe₂; (б) негидрированных Cr_{0.05}NbSe₂ и Cr_{0.1}NbSe₂ с их гидридами

На рисунке 3.31 приведены данные зависимости магнитной восприимчивости от температуры для исходных, интеркалированных и гидрированных образцов. Для соединений Cr_xNbSe_2 , также, как и их гидридов, установлено отсутствие аномалий, указывающих на переходы как в состояние с волной зарядовой плотности, так и в сверхпроводящее состояние.

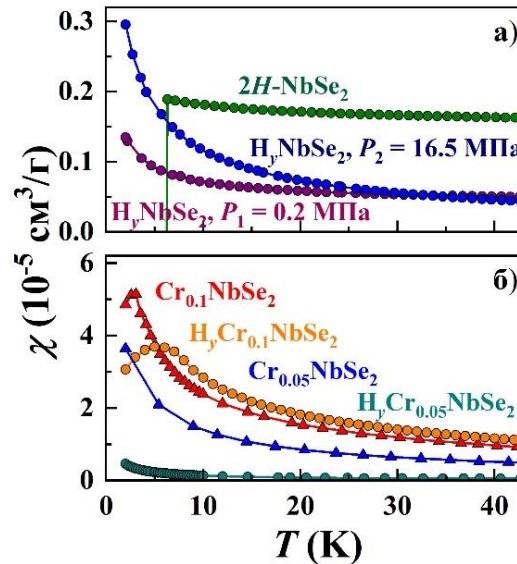


Рисунок 3.31 – Низкотемпературные зависимости магнитной восприимчивости: (а) для образца 2H-NbSe_2 и его гидридов, полученных при разных давлениях; (б) негидрированных $\text{Cr}_{0.05}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ с их гидридами

На рисунке 3.32 приведены графики температурной зависимости магнитной восприимчивости для соединений $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{H}_y\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$. Как показано в работе [113], в соединении $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ при $T_f \approx 3$ К формируется состояние спинового стекла. Гидрирование этого соединения привело к увеличению в два раза температуры замерзания спинового стекла до $T_f = 6$ К, что является дополнительным подтверждением формирования гидроксида этого соединения. Однако для соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, которое проявляет фазовый переход парамагнетик-ферромагнетик при температуре $T_C = 82$ К изменений температуры Кюри после обработки в среде водорода не выявлено (см. рисунок 3.33), что согласуется с отсутствием структурных изменений, отмеченных выше. Возможно, для достижения более высокой степени гидрирования необходима механоактивация соединений для формирования развитой поверхности.

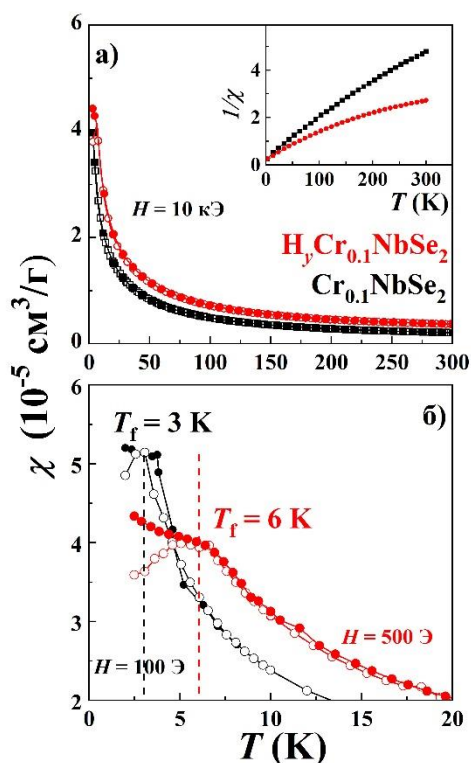


Рисунок 3.32 – (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{H}_y\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ в поле $H = 10$ кЭ; на вставке: Температурная зависимость обратной восприимчивости; (б) низкотемпературные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{H}_y\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ в поле $H = 100$ Э и $H = 500$ Э, соответственно

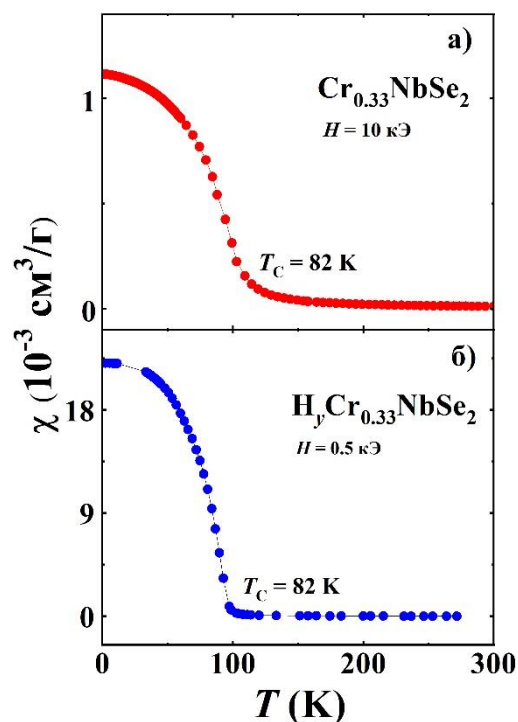


Рисунок 3.33 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и (б) $\text{H}_y\text{Cr}_{0.05}\text{NbSe}_2$ в поле $H = 10$ кЭ и $H = 0.5$ кЭ, соответственно

3.4 Заключение по главе 3

Был выполнен синтез соединения NbSe_2 в разных структурных модификациях и соединения NbTe_2 , проведена аттестация образцов с помощью рентгенофазного анализа и измерения электросопротивления. На аттестованных образцах были проведены исследования магнитных и тепловых свойств. Подтверждено, что 2H-NbSe_2 и 4H-NbSe_2 обладают отличающимися критическими температурами сверхпроводящего перехода. Из полученных экспериментальных данных теплоемкости для диселенида и дителлурида ниобия были определены значения температуры Дебая и коэффициента электронной теплоемкости.

С использованием полученных соединений-матриц был синтезирован ряд интеркалированных хромом соединений Cr_xNbCh_2 , проведена их аттестация с применением

рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, исследованы электрические и магнитные свойства, а также теплоемкость. Установлено, что в серии Cr_xNbSe_2 соединения являются однофазными до концентрации хрома $x = 0.45$. В то время как в ряду интеркалированных соединений Cr_xNbTe_2 , удалось получить соединения с большей максимальной концентрацией до $x = 0.6$. Показано, что интеркаляция атомов хрома в диселенид и дителлурид ниобия приводит к смене пространственной группы от $P6_3/mmc$ ($0 \leq x \leq 0.25$) к $P6_322$ ($0.33 \leq x \leq 0.45$) для селенидной системы и от $P2/m$ ($0 \leq x \leq 0.1$) к $C2/m$ ($0.25 \leq x \leq 0.6$) в случае теллурида. Показано, что интеркаляция атомов хрома в NbTe_2 привела к росту величины сопротивления, а также к изменению вида зависимостей $\rho(T)$. Образцы Cr_xNbTe_2 с концентрацией хрома $x \leq 0.25$ в области температур выше 50 К имеют металлический тип проводимости, а увеличение содержания хрома выше $x = 0.33$ приводит к неметаллическому ходу сопротивления во всем температурном интервале ниже комнатной температуры.

Впервые были проведены температурные измерения теплоемкости соединений $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, 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 NbSe_2 . Последнее свидетельствует о том, что $3d$ электроны атомов хрома остаются достаточно хорошо локализованными после интеркаляции.

Результаты магнитных исследований системы Cr_xNbSe_2 демонстрируют, что дальний ферромагнитный порядок формируется в соединениях с высоким содержанием хрома: в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ при $T_C \sim 82$ К, в $\text{Cr}_{0.45}\text{NbSe}_2$ при $T_C \sim 76$ К и в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T_C \sim 65$ К. Температура магнитного упорядочения изменяется с концентрацией немонотонно, что может быть обусловлено конкуренцией обменных взаимодействий разного типа. Впервые получены данные и изучено поведение магнитных свойств соединений Cr_xNbTe_2 с концентрацией хрома до $x \leq 0.6$. Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов Cr_xNbTe_2 , свидетельствует о том, что в области низких температур наблюдается поведение намагниченности характерное для кластерных стекол. 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 теллурида ниобия из-за больших межатомных расстояний.

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 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. Также проводились 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. Было показано наличие локального магнитного поля $h_{loc} \approx 160$ 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.

При исследовании диселенида ниобия, интеркалированного атомами хрома с высокой концентрацией $0.33 \leq x \leq 0.45$, было замечено отклонение обратной парамагнитной восприимчивости от кюри-вейсовского поведения с понижением температуры, которое является наиболее выраженным 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. Проверка этой гипотезы с использованием теории скейлинга Ли-Янга показала, что фаза Гриффитса реализуется в соединениях Cr_xNbSe_2 с содержанием хрома $0.33 \leq x \leq 0.45$, однако при $x < 0.33$ поведение восприимчивости не соответствует модели Гриффитса.

В работе показана устойчивость соединения H_yNbSe_2 и возможность гидрирования интеркалированных атомами хрома образцов $\text{H}_y\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$ при не высокой концентрации интеркалированных атомов (до $x = 0.1$). Гидрирование соединений $2\text{H}-\text{NbSe}_2$, $\text{Cr}_{0.05}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки, к изменению поведения электросопротивления и магнитной восприимчивости данных материалов. Обнаружено, что гидрирование повышает температуру перехода парамагнетик – спиновое стекло в соединении $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ в 2 раза.

Результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [A1–A3, A11, A13–A15].

4 СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$)

В настоящей главе изложены результаты исследования кристаллической структуры, магнитных и транспортных свойств соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$), а также соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, в которых сера замещается селеном при сохранении содержания интеркалированных атомов железа. Особое внимание уделено соединению $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ поскольку, как отмечалось в обзоре, в отличие от сульфидных соединений Fe_xTaS_2 в литературе практически отсутствуют результаты систематического исследования соединений Fe_xTaSe_2 на основе диселенида тантала, а имеющиеся данные носят противоречивый характер. Причиной такого положения, возможно, является сильная зависимость свойств соединений на основе TaCh_2 от условий синтеза и термообработок образцов. В связи с этим нами были проведены исследования образцов, полученных различными способами и подвергнутых разным термообработкам. Результаты этих исследований также представлены в настоящей главе. Полученные результаты позволят глубже понять, как ионы халькогена разного сорта и способы приготовления образцов влияют на формирование физических свойств интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов тантала.

4.1 Кристаллическая структура и физические свойства железосодержащего диселенида тантала $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$

Поликристаллический образец $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ был получен одностадийным методом (здесь и далее этот образец будет обозначаться как S1). Этот способ заключался в термообработке смеси исходных материалов Fe, Ta и Se при температуре 700 °С в течение 120 часов. Полученные образцы измельчались, прессовались в таблетки, а затем гомогенизировались в течение 120 часов при температуре 700 °С.

Для определения состава образцов, исследованных в настоящей работе, был проведен электронно-зондовый микроанализ на растровом электронном микроскопе Auriga (Carl Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским EDX-детектором. По данным EDX-анализа было установлено, что с учетом погрешностей измерений и особенностей поверхности для поликристаллических образцов состав соединения является близким к номинальному. Например, изображение с поверхности и полученный спектр $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (S1-образца) представлены на рисунке 4.1. По результатам анализа был рассчитан состав основной фазы и определен как $\text{Fe}_{0.24}\text{Ta}_{0.99}\text{Se}_{1.84}$.

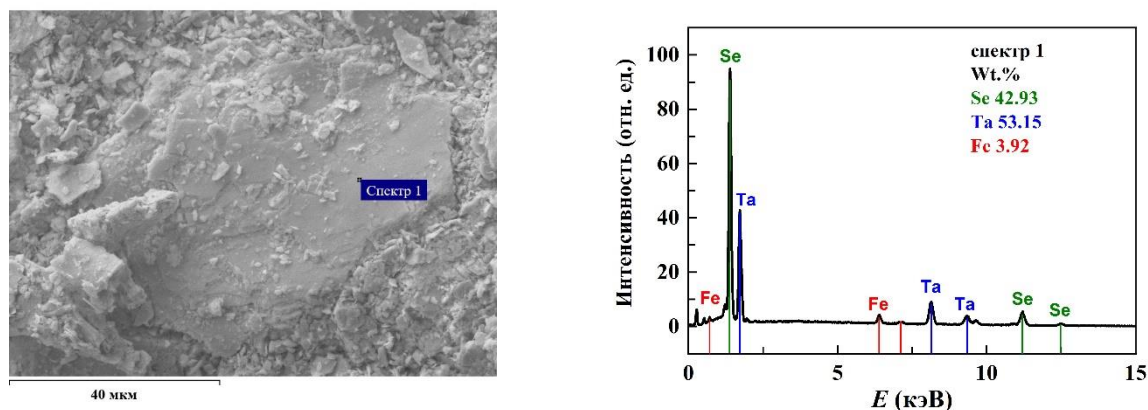


Рисунок 4.1 – (слева) изображение поверхности и (справа) спектр для S1-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$

На рисунке 4.2 приведена измеренная и рассчитанная рентгенограммы для образца S1 соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Рентгенографическая аттестация показала, что кристаллическая структура соединения S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ принадлежит гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3/mmc$) и имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = b = 6.8857(1) \text{ \AA}$, $c = 12.7394(2) \text{ \AA}$. Уточнение структуры с помощью программы FullProf показало, что интеркалированные атомы железа в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ располагаются в октаэдрических позициях между сэндвичами Se–Ta–Se, образуя сверхструктуру $2a_0 \times 2a_0$ и цепочки вдоль оси c , в которых атомы Ta и Fe находятся в позициях с тригонально-призматической и тригонально-антипризматической координацией, соответственно (a_0 – параметр гексагональной решетки базовой структуры TaSe_2).

На рентгенограмме (см. рисунок 4.2) были выявлены дополнительные рефлексы ($2\theta = 22.83^\circ$, 28.35°), связанные с присутствием небольшого количества ($\sim 4\%$) оксида тантала Ta_2O_5 с параметрами решетки $a = 6.167(1)$, $b = 3.669(2) \text{ \AA}$, $c = 7.786(1) \text{ \AA}$ (пространственная группа $Pcsm$). Наличие дополнительной фазы в виде оксида Ta_2O_5 в материале такого типа было также обнаружено для кристаллов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ [128]. Мы также заметили дополнительный рефлекс при значении $2\theta = 32.2^\circ$, который не принадлежит ни к одной из двух указанных фаз.

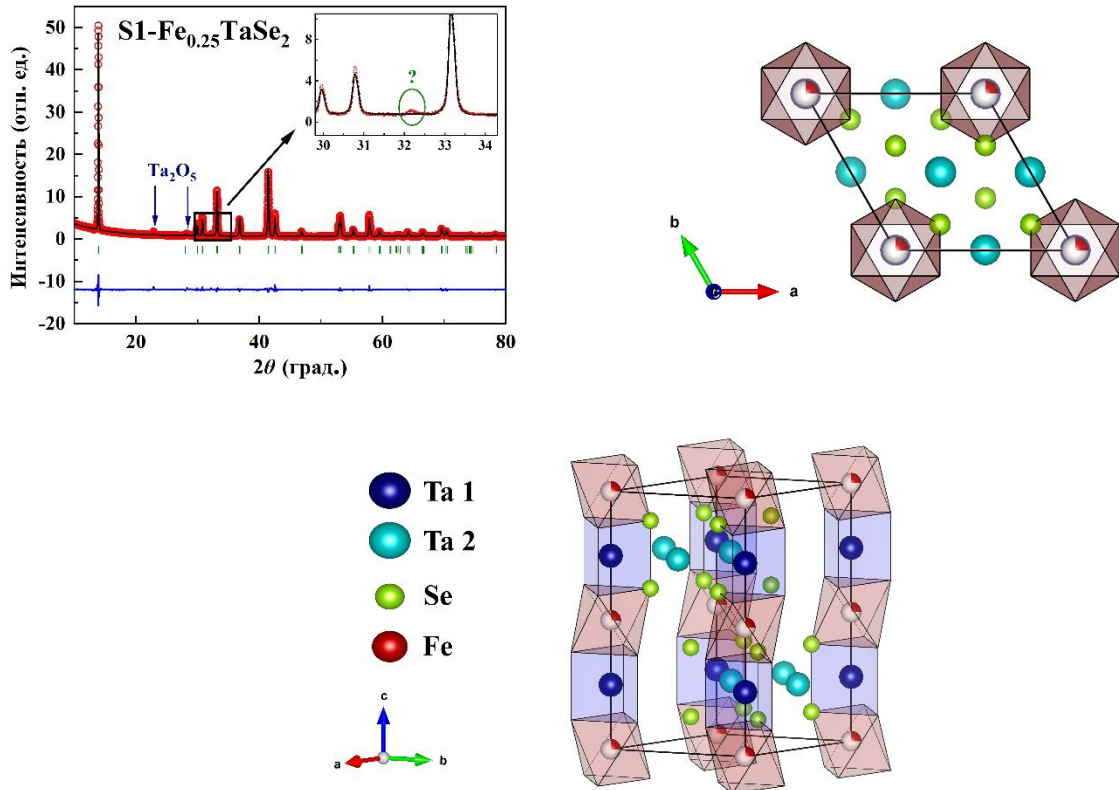


Рисунок 4.2 – (слева сверху) Наблюдаемая (символы) и рассчитанная (линия) рентгеновские дифрактограмма для образца S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Стрелки указывают на рефлексы, связанные с фазой Ta_2O_5 . Вертикальные штрихи указывают на положение брэгговских пиков, соответствующих пространственной группе $P6_3/mmc$. Справа и внизу схематически показана кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (вид сверху и сбоку, соответственно)

Сравнение параметров решетки для S1-образца с данными, опубликованными для неинтеркалированного соединения-матрицы TaSe_2 [29], показывает, что интеркаляция атомов железа до концентрации $x = 0.25$ привела к увеличению параметров a и c на 0.4% и 0.2%, соответственно. Объем элементарной ячейки $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ($V = 523.089 \text{ \AA}^3$), как и следовало ожидать, больше, чем у изоструктурного сульфидного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ из-за разницы в ионных радиусах халькогенов. Однако, как оказалось, замещение серы на селен приводит к анизотропным деформациям элементарной ячейки, которые можно характеризовать отношением параметров решетки c/a . Так, отношение c/a для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (S1-образец) было определено как 1.8501, а для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ данные, приведенные в работе [64], дают заметно меньшую величину отношения c/a , равное 1.8375. Это означает, что кристаллическая структура соединения селенида $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ вытянута в направлении c по сравнению с сульфидным образцом. Такое отличие, по-видимому, связано с большей

электронной поляризуемостью ионов селена по сравнению с серой. Результаты уточнения по Ритвельду для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (S1-образец) представлены в таблице 4.1. Уточнение кристаллической структуры проводилось с использованием модели, предложенной в работе [64]

Таблица 4.1 – Кристаллографическое описание структуры S1-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ с факторами R_B, R_{wp}

Типы атомов	x	y	z
Fe	0	0	0
Ta 1	0.5014	0.4986	3/4
Ta 2	0	0	1/4
Se 1	2/3	1/3	0.1159
Se 2	0.8353	0.1647	0.6188
$R_B = 5.47\%, R_{wp} = 9.45\%$			

Как видно из таблицы 4.1 и рисунка 4.2, атомы Fe и атомы Ta 2 занимают частные позиции. При таком кристаллографическом расположении существует возможность частичного перемешивания атомов Fe и Ta, расположенных в цепочках.

Для соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ были изучены магнитные свойства. На рисунке 4.3 приведена температурная зависимость намагниченности, измеренной на образце S1 соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ при приложенном магнитном поле $H = 1$ кЭ в режимах FC и ZFC. На кривой $M(T)$, полученной при повышении температуры после охлаждения образца в нулевом поле (ZFC), измерения выявили ярко выраженный рост намагниченности, который сопровождается резким снижением при температуре около 60 К при дальнейшем нагреве. Вблизи этой температуры на кривой FC, измеренной при охлаждении в том же поле $H = 1$ кЭ, наблюдается значительное увеличение намагниченности, а последующее снижение температуры приводит к постепенному росту намагниченности. Большое различие при низких температурах между зависимостями $M(T)$, измеренными в режимах ZFC и FC, наблюдалось также в железосодержащих сульфидных соединениях Fe_xTaS_2 ($x \sim 0.25$), демонстрирующих ферромагнитное упорядочение ниже $T \sim 160$ К и гигантское значение коэрцитивной силы H_C при низких температурах [64, 81].

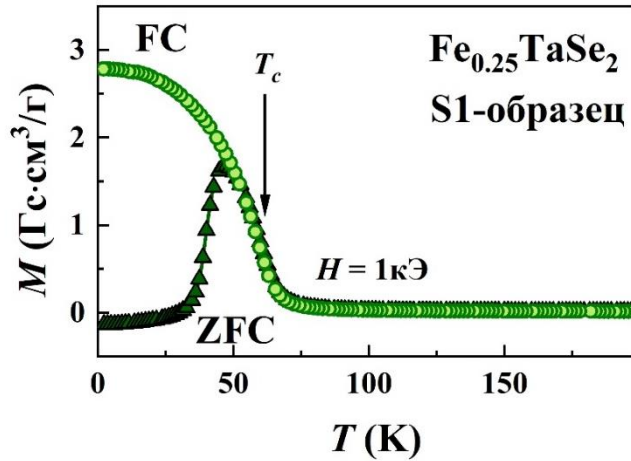


Рисунок 4.3 – Температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 1$ кЭ на образце S1 соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ в интервале температур 2 – 300 К. Стрелкой указана температура Кюри для T_C для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$

Из температурной зависимости производной dM/dT , определенной для кривых FC и ZFC в интервале температур 50 – 80 К, температура Кюри для образца S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ была определена как $T_C \approx 60$ К. Это значение заметно ниже значений температуры Кюри, указанных разными авторами для сульфидного аналога $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($T_C \sim 80 - 160$ К [64, 79, 81]). Такое различие в значениях температуры Кюри может быть обусловлено разницей в ионных радиусах селена и серы, а также разницей в соотношении c/a . Увеличение межатомных расстояний в цепочках, образованных атомами тантала и железа (см. рисунок 4.2), приводит к ослаблению поляризации $5d$ -электронов тантала, с участием которых происходит косвенное обменное взаимодействие между $3d$ -электронами железа. Исследования с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения, фотоэлектронной спектроскопии, а также расчеты зонной структуры из первых принципов, выполненные К.-Т. Ко и др. [82] для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, показали, что в этом соединении за ферромагнитное упорядочение отвечает косвенное обменное взаимодействие типа Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосиды (RKKY) через $5d$ -электроны тантала. Учитывая сходство сульфидного и селенидного соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$), обменная связь Fe–Fe в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, по-видимому, также происходит через поляризацию $5d$ -электронов. Поэтому, ослабление поляризации $5d$ -электронов тантала из-за увеличения отношения c/a в селенидном соединении, по-видимому, и является основной причиной почти двукратного уменьшения температуры Кюри этого соединения.

Как оказалось, изменение магнитной восприимчивости образца S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ с температурой в парамагнитной области хорошо описывается выражением:

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_p), \quad (4.1)$$

где $\chi_0 \approx 2.02 \cdot 10^{-7}$ см³/г - температурно-независимый вклад, а второй член - вклад Кюри-Вейса (КВ). На рисунке 4.4 показана температурная зависимость обратной восприимчивости, представленная в диапазоне 180 – 250 К и описанная при помощи выражения 4.1

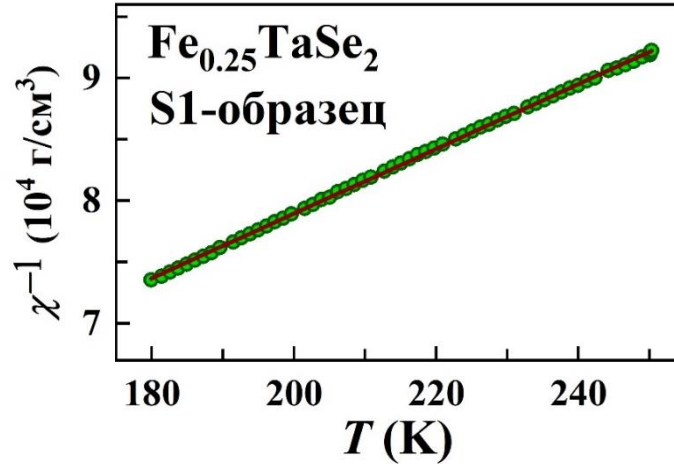


Рисунок 4.4 – Обратная магнитная восприимчивость χ^{-1} в зависимости от температуры для Fe_{0.25}TaSe₂

Из анализа рисунка 4.4 был рассчитан эффективный магнитный момент на ион Fe, который оценивается из этих данных как $\mu_{\text{eff}} \approx 5.9 \mu_B$, а парамагнитная температура Кюри оказывается отрицательной $\theta_p \approx -43$ К. Такое значение μ_{eff} является завышенным и значительно превосходит $5.1 \mu_B$, рассчитанное для монокристаллического образца Fe_{0.25}TaS₂ в работе [64], а также превышает значение $4.90 \mu_B$, ожидаемое для двухвалентного иона Fe²⁺ при $g = 2$. Такая валентность атомов железа в этом соединении подтверждена данными рентгеновской спектроскопии [82]. Следует отметить, что в литературе существует большой разброс значений μ_{eff} для атомов Fe (от $1.27 \mu_B$ to $5.88 \mu_B$), определенных из данных по восприимчивости кристаллов Fe_xTaS₂ с концентрацией Fe $0.231 \leq x < 0.348$ [64, 79, 81]. Причины таких расхождений до сих пор оставались неясными. Вызывает сомнение и отрицательный знак парамагнитной температуры Кюри. Поэтому мы расширили температурный диапазон измерений намагниченности до 650 К и результат этих измерений показан на рисунке 4.5. Как видно, температурная зависимость намагниченности, измеренная при 1 кЭ, имеет ярко выраженную аномалию при температуре $T \sim 450$ К на фоне парамагнитного вклада от основной фазы. Температура $T \sim 450$ К совпадает с температурой магнитного упорядочения селенидного соединения Fe₇Se₈, которое проявляет ферромагнитное упорядочение при $T < T_N \approx 450$ К [129–131]. Поэтому небольшой дополнительный рефлекс на рентгеновской дифракционной картине при $2\theta = 32.2^\circ$ для образца S1-Fe_{0.25}TaSe₂ (см. рисунок 4.2) может быть связан с

присутствием в нем небольшого количества этой гексагональной фазы. Этот рефлекс, обусловленный наличием фазы Fe_7Se_8 может быть индцирован как (101) в соответствии с пространственной группой $P3_121$, которой описывается структура этой фазы. Однако даже небольшое количество этой ферромагнитной фазы ($\sim 1\text{--}2\%$) в нашем образце явно влияет на поведение магнитной восприимчивости в области температур выше 60 К, где основная фаза $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ является парамагнитной, что, по-видимому, приводит к неверным значениям эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри, рассчитанным с использованием обобщенного закона Кюри–Вейса.

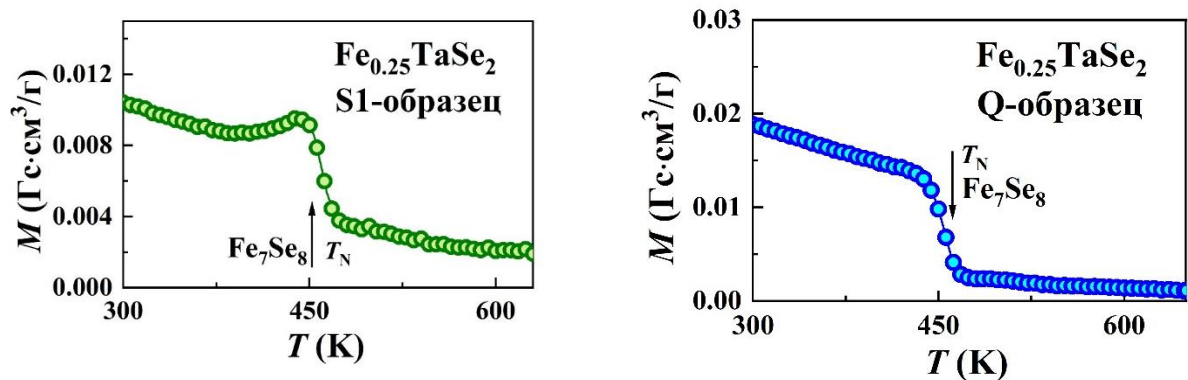


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость намагниченности, измеренная при $H = 1$ кЭ на S1- и Q-образцах соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ в интервале температур 300 – 650 К. Стрелками показана температура, соответствующая температуре Нееля фазы Fe_7Se_8

О возникновении ферромагнитного упорядочения в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ниже $T_C \approx 60$ К свидетельствуют не только изменения намагниченности с температурой (см. рисунок 4.3), но и изотермические полевые зависимости намагниченности (см. рисунок 4.6). Видно, что в образце S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ниже 60 К зависимости демонстрируют петли $M(H)$, которые часто наблюдаются для высокоанизотропных ферромагнетиков. Чтобы избежать влияния предыстории, представленные на рисунке 4.6 зависимости $M(H)$ измерялись после нагрева образца до 100 К с последующим охлаждением при нулевом поле. Можно отметить, что при $T \approx 2$ К намагниченность растет с увеличением поля вплоть до критического начального поля $H_S \sim 66.7$ кЭ, а затем демонстрирует ступенчатый рост с последующим постепенным увеличением до насыщения. Обнуление поля приводит к остаточной намагниченности M_r , соответствующей $0.93 \mu_B$ на атом Fe, а увеличение поля в противоположном направлении сопровождается резким скачком при коэрцитивной силе $H_{CL} = 65.3$ кЭ с последующим постепенным увеличением намагниченности в отрицательном направлении. Полученное в данной работе значение M_r на S1-образце $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ значительно меньше $\sim 2.0 \mu_B$, которое можно ожидать для массива

однодоменных ферромагнитных частиц с одноосной анизотропией [115], учитывая, что по данным для монокристалла $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ [64], магнитный момент на атоме Fe вдоль легкой оси c в насыщении достигает значения, близкого к $4.0 \mu_B$. Однако, как следует из литературных данных, в монокристаллических образцах Fe_xTaS_2 средний магнитный момент в насыщении в расчете на атом Fe вдоль легкой оси не является постоянным и немонотонно изменяется от $2.59 \mu_B$ до $4.21 \mu_B$ при изменении содержания железа в диапазоне $0.231 \leq x \leq 0.348$ [81]. Данная разница в значениях μ_{Fe} в системе Fe_xTaS_2 , по-видимому, является следствием нестабильности электронного и спинового состояния атомов Fe и их сильной зависимости от локального окружения, и кристаллического поля.

Можно предположить, что уменьшенное значение M_r в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ может быть связано, во-первых, с неколлинеарностью магнитной структуры и, во-вторых, с уменьшенным значением среднего магнитного момента на атом Fe по сравнению с тем, которое наблюдается в сульфидном соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$. Но в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ неколлинеарность магнитной структуры маловероятна, поскольку его кристаллическая структура принадлежит гексагональной сингонии. Таким образом, скорее всего, магнитные моменты, как и в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, ориентированы вдоль оси c . Что касается магнитного момента Fe в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, то его заниженное значение позволяет сделать предположение, что магнитный момент атомов Fe в этом соединении зависит от локального окружения и кристаллического поля. Согласно предыдущим исследованиям соединений $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ с частичным замещением атомов Ta атомами Fe [132], атомы Fe, находящиеся в слоях Ta, при низких температурах находятся в низкоспиновом (LS) состоянии, но при повышении температуры выше ~ 200 К претерпевают переход в высокоспиновое (HS) состояние. Отметим, что переход из низкоспинового состояния в высокоспиновое с ростом температуры был обнаружен также и в соединениях $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ [97, 133]. Из этих данных следует, что в случае частичного перемешивания атомов железа и тантала в цепочках (см. рис. 4.2), атомы, расположенные в трехслойных сэндвичах $Ch\text{-Ta-}Ch$, но не находящиеся в щели Ван дер Ваальса, не будут иметь магнитного момента, что уменьшает средний магнитный момент атомов Fe, и они не будут участвовать в обменных взаимодействиях, что приведет к уменьшению энергии обмена и значения температуры Кюри.

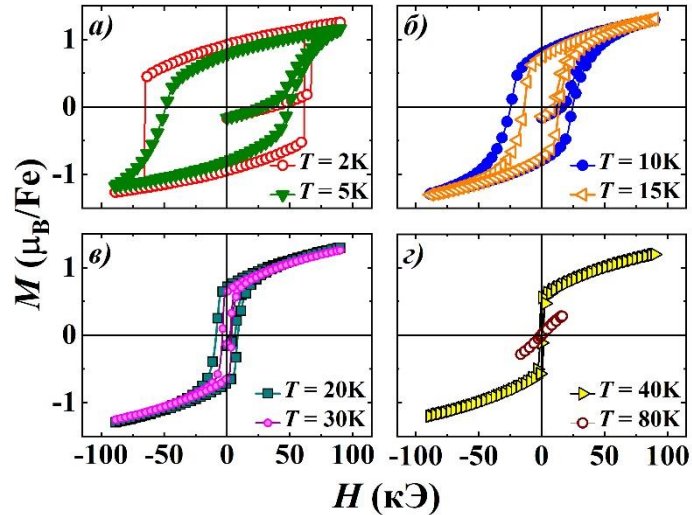


Рисунок 4.6 – Полевые зависимости намагниченности, измеренные при различных температурах на поликристаллическом образце S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$

Также при анализе изотермических петель гистерезиса, представленных на рисунке 4.6, было замечено, что значения коэрцитивной силы, определенные при $T \approx 2$ К на левой (отрицательной) стороне зависимости $M(H)$, больше ($H_{\text{CL}} = 65.3$ кЭ), чем значение $H_{\text{CR}} = 61.3$ кЭ, определенное на правой (положительной) стороне петли гистерезиса. А при повышении температуры до $T \approx 5$ К скачки намагниченности исчезают, зависимость $M(H)$ становится плавной и петля гистерезиса становится практически симметричной ($H_{\text{CL}} = 48.6$ кЭ и $H_{\text{CR}} = 48.9$ кЭ). Наблюдаемое при $T \approx 2$ К различие между H_{CL} и H_{CR} , на наш взгляд, вряд ли связано с наличием в образце обменного смещения. Поскольку исследуемый образец являлся поликристаллическим, то резкое изменение намагниченности скорее связано с образованием зародышей перемагничивания на дефектах и их ростом за счет смещения доменных стенок. В области достаточно низких температур ($T < 5$ К), где теплоемкость соединения мала, тепло выделяемое при перемагничивании не успевает рассеиваться, в результате чего смещение стенок происходит лавинообразно и сопровождается скачкообразным изменением намагниченности. Поэтому наблюдаемые различия в значениях H_{CL} , H_{CR} и H_{S} при низких температурах скорее может быть обусловлено вероятностным процессом образования зародышей перемагничивания и пиннинга доменных стенок. Следует отметить, что скачкообразное поведение намагниченности при низких температурах ($T = 2$ К) наблюдалось и в других железосодержащих халькогенидах, например, в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ [64, 84] и в системе Fe_xTiS_2 [134 – 137]. Как и в других подобных системах, ширина петель гистерезиса для образца S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ уменьшается с ростом температуры.

По данным измерений полевых зависимостей намагниченности при разных температурах (рис. 4.6) была построена температурная зависимость коэрцитивной силы для соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, которая представлена на рисунке 4.7. Как видно, зависимость H_C от T , наблюдаемая для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, хорошо описывается экспоненциальным законом $H_C(T) = H_C(0) \cdot \exp(-\alpha T)$ при $H_C(0) = 85$ кЭ, где α – константа. По-видимому, такое поведение $H_C(T)$ является общей чертой для таких соединений, в которых коэрцитивная сила связана с инверсией магнитных моментов в малых объемах и определяется скорее обменными взаимодействиями, чем магнитокристаллической анизотропией. Экспоненциальный спад коэрцитивной силы с ростом температуры наблюдался и в других железосодержащих халькогенидных соединениях с высокой магнитокристаллической анизотропией [64, 136], а также в некоторых аморфных сплавах и интерметаллических соединениях, содержащих атомы редкоземельных элементов [138, 139]. Как показано в работе [140], коэффициент α в выражении $H_C(T) = H_C(0) \cdot \exp(-\alpha T)$ обратно пропорционален энергии обменной связи между соседними магнитными моментами (в нашем случае, между моментами атомов Fe).

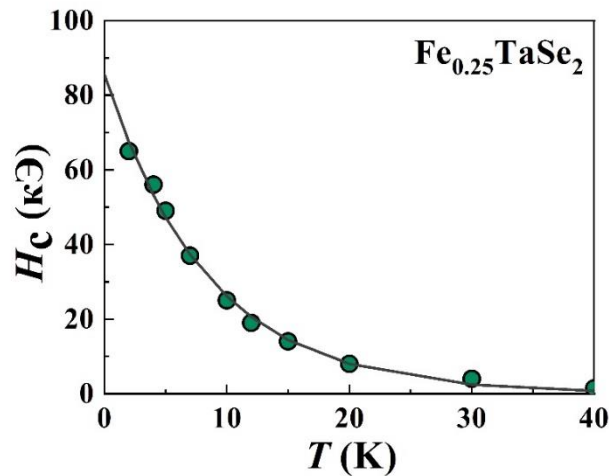


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость коэрцитивной силы для образца S1 соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Сплошной линией показана аппроксимация зависимости $H_C(T)$ выражением $H_C = H_C(0) \cdot \exp(-\alpha T)$

Для дополнительной характеристики свойств $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ были проведены измерения удельного электрического сопротивления и магнитосопротивления. Исследования кинетических свойств показали, что в магнитоупорядоченном состоянии электросопротивление этого образца проявляет заметный рост при увеличении температуры, что характерно для материалов с металлическим типом проводимости, а в парамагнитной области (выше 60 К) значение удельного сопротивления слабо изменяется с ростом температуры (см. рисунок 4.8). Ярко выраженный излом зависимости в

окрестности $T \approx 60 - 75$ К совпадает с температурой магнитного упорядочения и вероятно имеют магнитную природу.

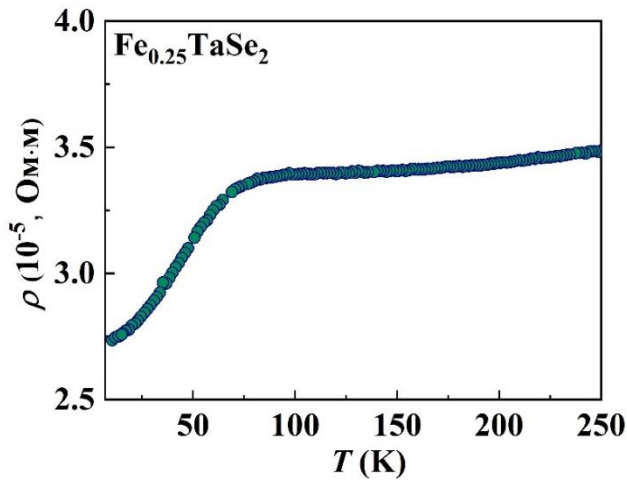


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления для образца S1-Fe_{0.25}TaSe₂, измеренная при $H = 0$

Полевая зависимость магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = \{[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)\} \times 100$, измеренная при $T \approx 5$ К показана на рисунке 4.9. Изотерма $\Delta\rho/\rho$ измерялась после охлаждения в нулевом поле до 5 К из парамагнитного состояния (от 100 К), чтобы исключить влияние предыстории на магнитное состояние образца. Наблюдаемое поведение $\Delta\rho/\rho$ аналогично изменениям электросопротивления, выявленным на монокристалле сульфидного ферромагнитного соединения Fe_{0.25}TaS₂ в работе [64].

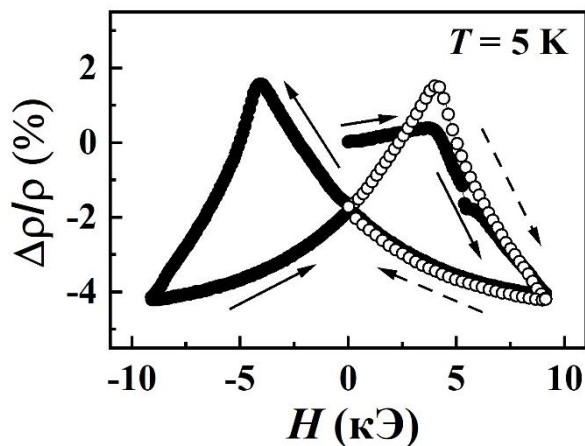


Рисунок 4.9 – Полевая зависимость магнитосопротивления, измеренная при температуре 5 К на образце

Как видно из рисунка 4.9, приложение магнитного поля вызывает незначительное увеличение удельного сопротивления образца, а при достижении критического значения поля величина $\Delta\rho/\rho$ снижается, но не достигает постоянного значения. Дальнейшее

циклирование в диапазоне полей ± 90 кЭ приводит к изменению $\Delta\rho/\rho$ от -4% до +2% с максимальными значениями в области коэрцитивной силы, где магнитное состояние в ферромагнетиках наиболее неоднородно и состоит из доменов с противоположными ориентациями магнитных моментов, а также доменных стенок. Как следует из $\Delta\rho/\rho$ -зависимости, после выключения поля электросопротивление образца S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ несколько отличается от исходного, наблюдается остаточное магнитосопротивление около - 2%. Такое поведение $\Delta\rho/\rho$ существенно отличается от наблюдаемого в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ [136] на основе дисульфида титана, в котором наблюдается антиферромагнитное упорядочение. В соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ наблюдались большие отрицательные и необратимые изменения магнитосопротивления ($|\Delta\rho/\rho| \sim 25 - 35\%$), связанные с переходом от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному под действием приложенного магнитного поля [96]. Такое различие в поведении магнитосопротивления, наблюдаемое в антиферромагнетике $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ [136] и в данном S1-образце, подтверждает предположение, сделанное выше из магнитных измерений, что в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ вероятнее всего формируется ферромагнитное упорядочение.

4.2 Роль халькогена в формировании физических свойств соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$

Учитывая, что для селенидного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ нами получено существенно меньшее значение температуры Кюри (~ 60 К) по сравнению с сульфидным $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($\sim 80 - 160$ К [64, 79, 81]), представляло интерес выявить изменения структуры и свойств соединений при последовательном замещении одного халькогена другим и установить роль анионной подсистемы в формировании свойств этих соединений. Следует отметить, что в соединениях системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ не наблюдалось значительной разницы между значениями для температуры упорядочения в соединениях Fe_xTaS_2 и Fe_xTaSe_2 с одинаковым содержанием атомов Fe. Исследование системы интеркалированных соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, полученных одинаковым (одностадийным) способом, было начато с детального изучения кристаллической структуры образцов. На рисунке 4.10 представлены порошковые рентгенограммы для образцов с различной концентрацией Se. Согласно анализу рентгеноструктурных данных, все синтезированные образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ имеют гексагональную кристаллическую структуру, описываемую пространственной группой $P6_3/mmc$. В большинстве образцов также обнаружено небольшое количество оксида тантала Ta_2O_5 , как и в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (см. пункт 4.1). Для незамещенного образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ были рассчитаны параметры решетки $a = 6.614(4)$ Å и $c = 12.166(4)$ Å, которые согласуются с опубликованными данными [64] для монокристаллического образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, выращенного газотранспортным методом. Так

же, было определено, что в соединениях $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, интеркалированные атомы Fe расположены в октаэдрических позициях между сэндвичами S–Ta–S, образуя сверхструктуру $2a_0 \times 2a_0$ и цепочки вдоль оси c , в которых атомы Ta и Fe находятся в позициях с тригонально-призматической и тригонально-антипризматической координацией, соответственно (a_0 – параметр гексагональной решетки базовой структуры TaS_2).

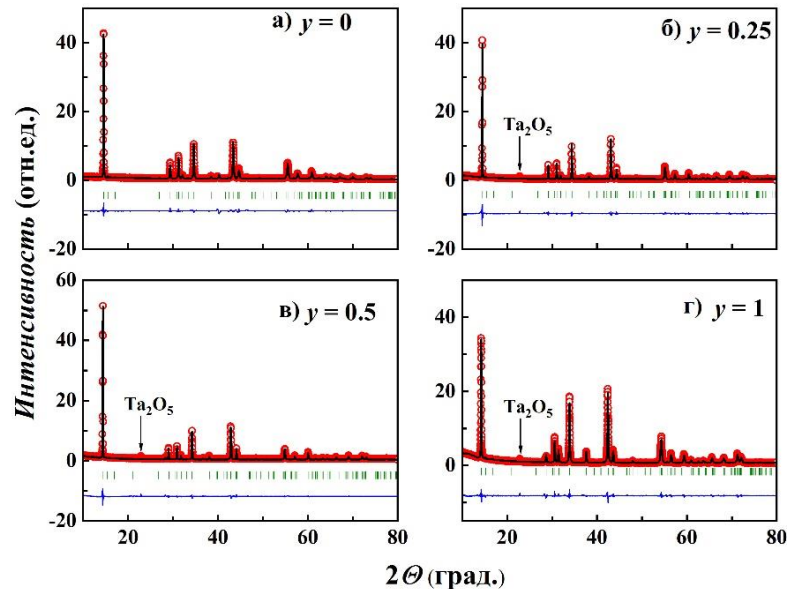


Рисунок 4.10 – Наблюдаемые (символы) и рассчитанные (линии) рентгеновские дифрактограммы для образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se. Вертикальными штрихами обозначены положения брэгговских пиков, соответствующих пространственной группе $R_{3/mmc}$. Разница между рассчитанными и наблюдаемыми интенсивностями показана внизу. Стрелками указаны дополнительные рефлексы, связанные с Ta_2O_5

На рисунке 4.11 показаны концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c , и их отношения c/a для всей системы. Как видно из рисунка 4.11, увеличение содержания Se в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ приводит к ожидаемому расширению кристаллической решетки. Но необходимо отметить, что это расширение является анизотропным, так как параметр решетки a увеличивается с замещением до $y = 2$ на 4.27%, в то время как относительное увеличение параметра c достигает более высокого значения (4.96%). Так же, отношение c/a увеличивается с 1.839 для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$) до $c/a = 1.852$ для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ($y = 2$), т.е. примерно на 0.66%, что указывает на относительное удлинение структуры в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, при замещении атомов серы на атомы селена. Следует отметить, что увеличение отношения c/a с ростом содержания селена также было обнаружено в неинтеркалированных соединениях $\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ [141].

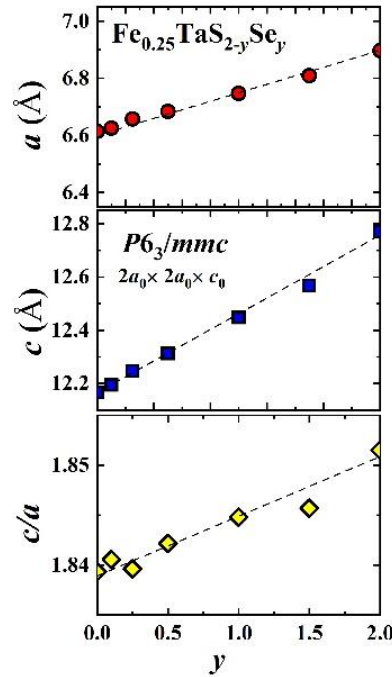


Рисунок 4.11 – Изменение параметров решетки и их отношения c/a в зависимости от содержания селена в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$. Погрешности находятся в пределах размеров символов

Деформации кристаллической решетки в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, вызванные замещением серы на селен, существенно отличаются от тех, которые наблюдаются при аналогичных замещениях в системах $1\text{T-Fe}_x\text{Ti}(\text{S,Se})_2$. Так, увеличение концентрации Se в системах $1\text{T-Fe}_x\text{Ti}(\text{S,Se})_2$ с фиксированной концентрацией Fe ($x = 0.5$ [124], $x = 0.66$ [142] и $x = 0.75$ [143]) приводит к уменьшению отношения c/a , т.е. структура при замещении становится более плоской. Такое различие в деформациях решетки обусловлено, по-видимому, различной координацией атомов Ta и Ti (тригонально-призматическая и тригонально-антипризматическая) в трехслойных блоках $Ch\text{-Ta-}Ch$ и $Ch\text{-Ti-}Ch$, соответственно, а также более высокой поляризуемостью селена по сравнению с серой. Следует отметить, что соединение TaS_2 также может кристаллизоваться не только в 2H-модификации с тригонально-призматической координацией атомов Ta, но и в 1T-октаэдрической координации или в смешанной координации Ta [144, 145]. Поэтому, принимая во внимание наличие цепочек с чередующейся координацией металлов, как уже отмечалось выше, можно предположить возможность частичного перемешивания атомов Ta–Fe в синтезированных образцах $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$, т.е. атомы тантала могут занимать октаэдрические позиции между сэндвичами, а атомы железа могут располагаться в слое тантала, что влияет на магнитные и транспортные свойства соединений.

На аттестованных образцах $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ были измерены температурные зависимости намагниченности (при $H = 1$ кЭ и $H = 10$ кЭ) в режимах охлаждения в нулевом

поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC), которые представлены на рисунке 4.12. Зависимости $M(T)$, измеренные на нашем поликристаллическом образце $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$), аналогичны тем, которые наблюдались в работе [64] при измерении вдоль легкой оси намагничивания с монокристаллического образца. Большое различие между зависимостями $M(T)$, измеренными в режимах ZFC и FC, характерно для сильно анизотропных ферромагнетиков с большой коэрцитивной силой. Температура Кюри для нашего образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, была определена по положению минимума на температурной зависимости производной dM/dT и равна $T_C \approx 121$ К. Полученное значения лежит в интервале температур 80 – 160 К, о котором сообщается для этого соединения разными авторами [12, 64, 79, 81]. Как видно из рисунка 4.12, замещение атомов серы на атомы селена в системе соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ приводит к смещению температуры магнитного упорядочения в сторону более низких температур, что свидетельствует об ослаблении обменных взаимодействия в системе.

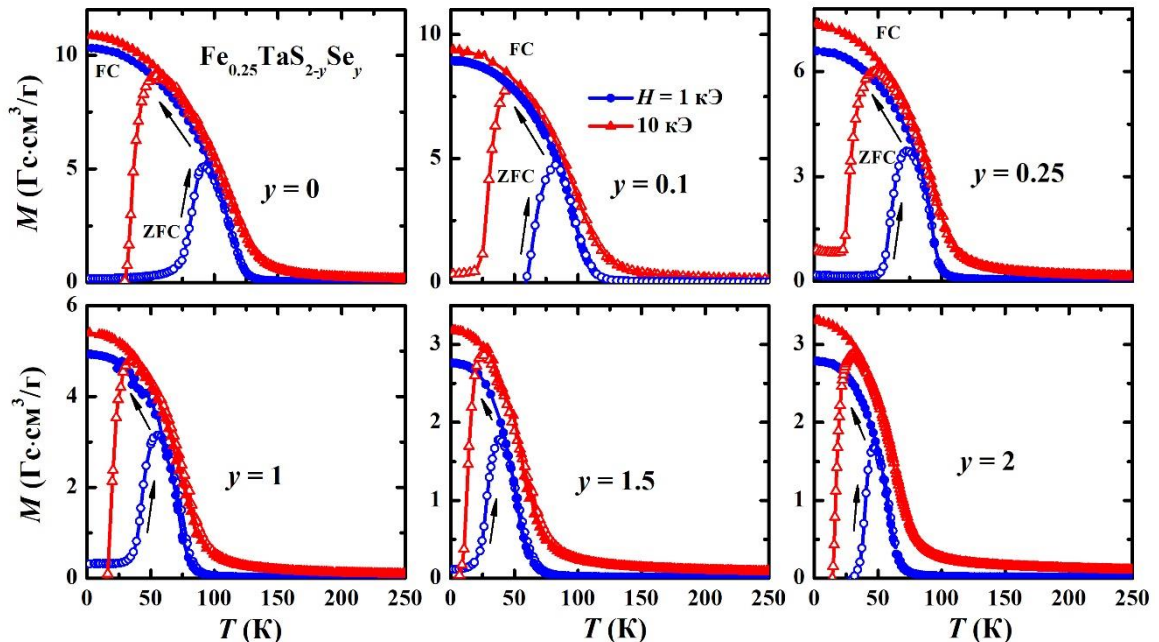


Рисунок 4.12 – Температурные зависимости намагниченности для соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, измеренные в режимах ZFC и FC при различных магнитных полях

Также были получены полевые зависимости намагниченности, измеренные при разных температурах. На рисунке 4.13 показана эволюция гистерезисных кривых $M(H)$ в зависимости от концентрации селена и температуры. Для исключения эффекта предыстории изотермические зависимости $M(H)$ для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ измерялись после нагрева образца до 150 К и последующего охлаждения до заданной температуры при $H = 0$. Как отмечалось в пункте 4.1, для незамещенного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$) при $T = 2$ К наблюдались резкие скачки намагниченности при коэрцитивной силе $H_C \approx 56$ кЭ. Похожее скачкообразное поведение намагниченности при $T = 2$ К также наблюдается для всех

замещенных поликристаллических образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$. Однако, при повышении температуры выше $T \sim 5 - 7$ К изменение намагниченности становится постепенным. Как и в случае с $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, резкие изменения намагниченности на изотермах $M(H)$ можно объяснить термически активированным лавинообразным изменением намагниченности в низкотемпературной области, где удельная теплоемкость решетки образцов уменьшается.

Существование гигантских значений коэрцитивной силы ($H_C \sim 40-60$ кЭ) наблюдаемых в образцах $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ при $y > 0$ могут быть обусловлены Изинговским спиновым состоянием ионов Fe в этих соединения, обусловленным сохранением большого незамороженного орбитального магнитного момента [82, 146]. Следует отметить, что большой магнитный гистерезис ($H_C \sim 20$ кЭ при $T = 1.5$ К) наблюдался также для образца $\text{Fe}_{0.10}\text{TaSe}_2$, где содержание железа в несколько раз меньше и соединение обладает свойствами, характерными для спинового стекла [85].

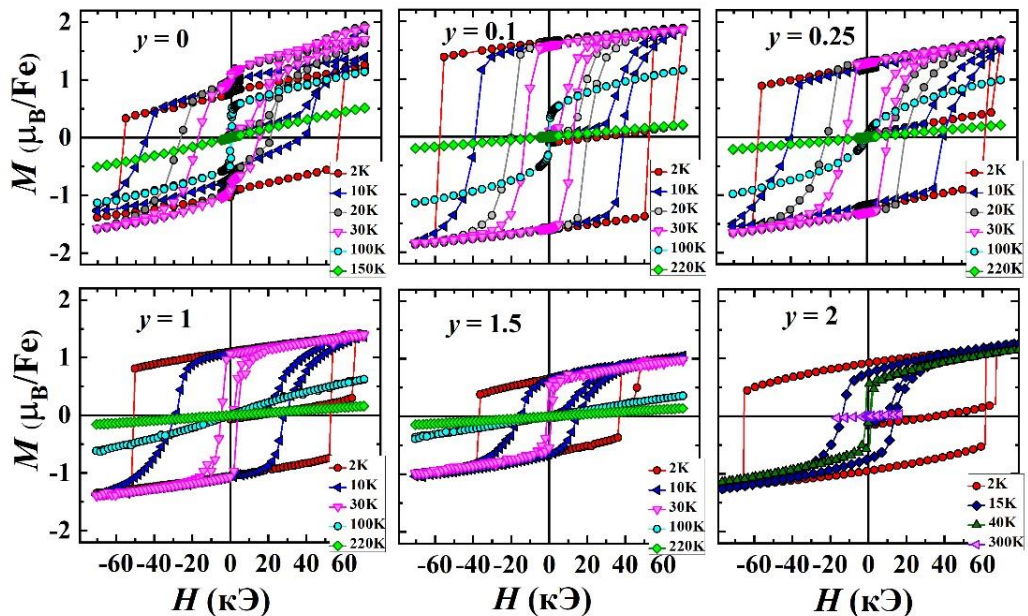


Рисунок 4.13 – Полевые зависимости намагниченности для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se, измеренные при различных температурах

При анализе данных из рисунков 4.12 и 4.13 было замечено, что после охлаждения в нулевом приложенном поле для некоторых образцов наблюдалось наличие отрицательной намагниченности. Стоит отметить, что появление отрицательного значения намагниченности ниже критической магнитной температуры часто наблюдается в высококоэрцитивных ферро- или ферримагнетиках, когда измерения ZFC проводились с использованием сверхпроводящих соленоидов [147]. Так как наблюдение отрицательной намагниченности зависит от условий охлаждения образцов и протокола измерений и объясняется наличием небольшого захваченного поля в сверхпроводящем соленоиде [148].

На рисунке 4.14 продемонстрирована концентрационная зависимость температур магнитных превращений в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$. Температуру Кюри определяли из положения минимума на температурной зависимости производной dM/dT зависимостей $M(T)$, измеренных на образцах с различным содержанием селена в режиме FC при $H = 1$ кЭ. Как видно, увеличение содержания Se до $y \approx 1.5$ сопровождается монотонным снижением T_C до ~ 52 К, а затем значение T_C возрастает до 60 К для $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ ($y = 2$). Снижение значения температуры Кюри примерно в два раза для селенидного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, чем значение T_C для сульфидного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, может объясняться не только разницей в межатомных расстояниях.

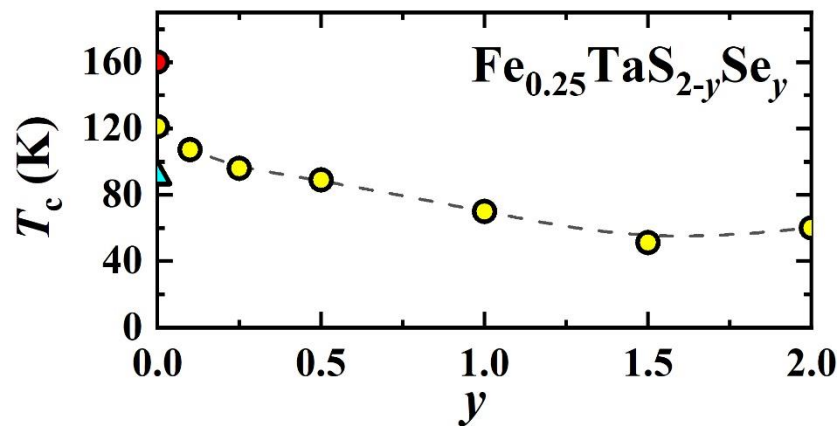


Рисунок 4.14 – Температура магнитного упорядочения в зависимости от содержания селена в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$. Для соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$) показаны также значения T_C , полученные разными авторами (красный кружок [64], треугольник вверх [81])

Уменьшение T_C в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ при замещении серы на селен, как отмечалось выше, существенно отличается от поведения температуры магнитного упорядочения в железосодержащих системах на основе дихалькогенидов титана $\text{Fe}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$. Так, температура магнитного упорядочения сульфидного соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ с такой же концентрацией железа определяется как ~ 52 К [136], а для селенида $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ критическая температура, по данным разных авторов, составляет от 62 К до 89 К [149–152]. Следует отметить, что в обеих этих системах наличие магнитного упорядочения связано с обменным взаимодействием РККИ [82, 152], а по данным [82] связь между локализованными $3d$ -электронами ионов Fe в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ происходит через $5d$ -электроны Ta. Таким образом, увеличение отношения c/a с ростом концентрации Se в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ (см. рисунок 4.11) приведет к уменьшению поляризации тантала и, следовательно, к уменьшению величины T_C (см. рисунок 4.14).

На рисунке 4.14 представлены данные для значений температуры Кюри для соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$), опубликованные разными авторами (красный кружок [64] и треугольник вверх [81]). О значительном разбросе значений T_C (от 80 до 160 К), наблюдаемом в соединениях Fe_xTaS_2 с содержанием железа около $x = 0.25$, сообщали и другие авторы (см., например, работу [81]). Согласно данным работы [12], условия термообработки и охлаждения кристаллов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ могут существенно влиять не только на их гистерезисные свойства, но и на значение температуры Кюри. Оказалось, что закаленный образец имеет существенно меньшее значение T_C (~ 104 К) по сравнению с медленно охлажденным кристаллом ($T_C \sim 159$ К). Причины такого различия в T_C ранее не обсуждались.

Стоит заметить, что, как отмечалось в параграфе 4.1, согласно предыдущим исследованиям соединений $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ с частичным замещением атомов Ta на атомы Fe [97, 133], атомы железа, находящиеся в слоях Ta, при низких температурах имеют низкоспиновое состояние (LS), но повышение температуры выше $T \sim 250$ К вызывает их переход в высокоспиновое состояние (HS). Аналогичное поведение атомов железа было обнаружено в соединениях $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ на основе диселенида тантала [132]. Таким образом, если часть атомов Fe в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ не находится в щели ван-дер Ваальса, а замещает атомы Ta в трехслойном слое $Ch\text{-Ta-}Ch$, то эти атомы, находящиеся в LS-состоянии, не участвуют в обменных взаимодействиях, что снижает энергию обмена и температуру Кюри. По-видимому, изменение соотношения между количеством атомов Fe в слое Ta и атомов Fe в щели В-д-В будет определять отклонение значения T_C от максимального.

Из полевых зависимостей намагниченности, измеренных при разных температурах были получены значения коэрцитивной силы для соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различными концентрациями Se. На рисунке 4.15 показано, что значения H_C для всех соединений данной системы имеют экспоненциальный спад с температурой. Уменьшение коэрцитивной силы подчиняется эмпирической формуле $H_C(T) = H_C(0) \cdot \exp(-\alpha T)$, где $H_C(0)$ получено экстраполяцией к абсолютному нулю температуры, а α - константа. График изменения α в зависимости от содержания селена показан на рисунке 4.16. Как видно, зависимость $\alpha(y)$ является немонотонной и ведет себя с увеличением концентрации атомов селена противоположным образом по сравнению с кривой $T_C(y)$. Как отмечалось выше, в работе [64] показано, что зависимость $H_C(T)$ для монокристалла $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ также подчиняется экспоненциальному закону.

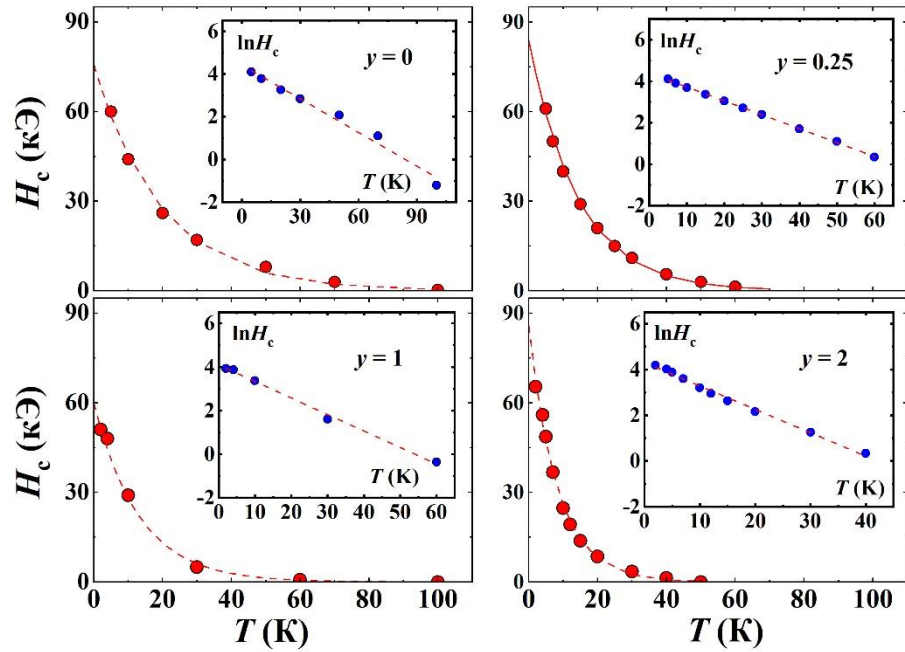


Рисунок 4.15 – Температурные изменения коэрцитивной силы для системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se. На вставках показаны зависимости H_c от T в логарифмическом масштабе

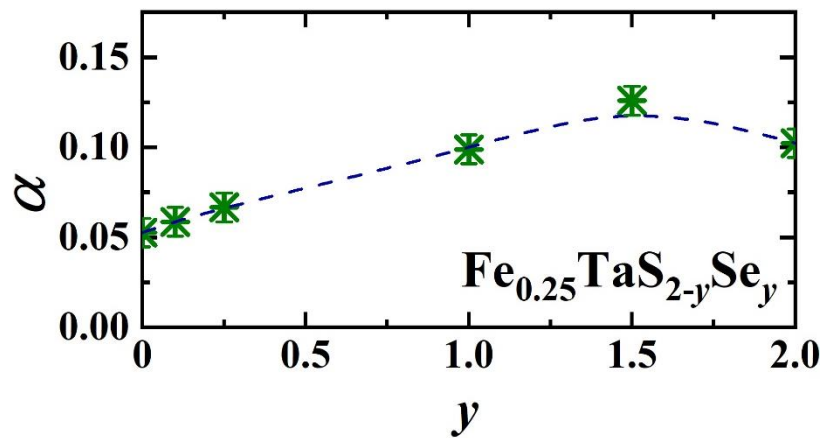


Рисунок 4.16 – Коэффициент α из выражения $H_c(T) = H_c(0) \cdot \exp(-\alpha T)$ в зависимости от содержания селена в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$

Значения коэрцитивной силы H_c , измеренного при $T = 2$ К, в зависимости от концентрации Se в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ показано на рисунке 4.17. Необходимо отметить, что 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, а не энергией магнитокристаллической анизотропии, как это обычно происходит в сильно анизотропных

ферромагнитных соединениях (см., например, работы [140, 153, 154]). Магнитный гистерезис соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ определяется локальным обменным взаимодействием между соседними моментами Fe и коэффициент a в выражении $H_C(T) = H_C(0) \cdot \exp(-aT)$ обратно пропорционален константе обменной связи между соседними моментами Fe, что согласуется с результатами расчета, выполненного в работе [140].

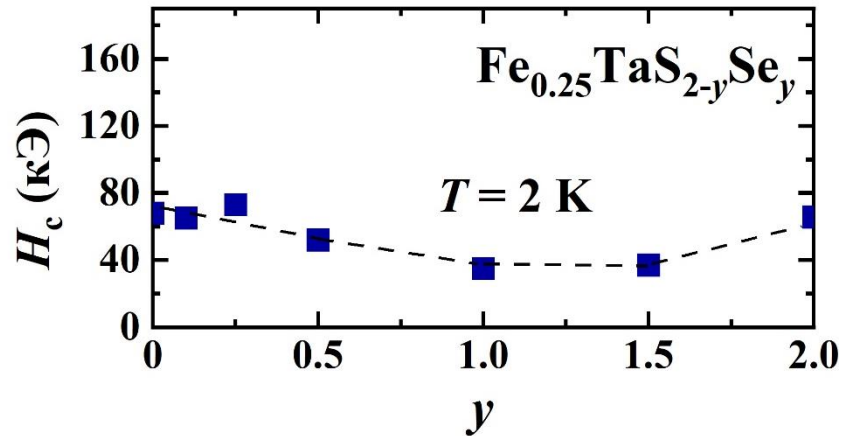


Рисунок 4.17 – Значения коэрцитивной силы при $T=2$ К в зависимости от содержания селена в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$

На аттестованных образцах системы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ были проведены измерения температурных зависимостей электросопротивления. Были определены абсолютные значения электросопротивления при $T = 300$ К, величина которых сначала уменьшается от $\rho = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (при $y = 0$) до $\rho = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (при $y = 1.5$), а затем наблюдается рост до значения $\rho = 5.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (при $y = 2$). На рисунке 4.18 приведены температурные зависимости удельного электрического сопротивления поликристаллических образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se. Видно, 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 . Повторные измерения при охлаждении и нагреве в нулевом магнитном поле не выявили заметных изменений величины удельного сопротивления. Наличие ярко выраженной аномалии на кривых $\rho(T)$ для данных поликристаллических образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ вблизи критических магнитных температур свидетельствует о наличии существенного спин-зависимого рассеяния и о том, что рассеяние по границам зерен не доминирует в общем удельном сопротивлении. Также, стоит отметить, что форма кривой $\rho(T)$ для незамещенного поликристаллического образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ аналогична той, что наблюдается для монокристаллических образцов (см. работы [64, 65, 155]). Но, как и следовало ожидать,

абсолютное значение ρ при комнатной температуре для нашего образца выше ($\sim 11 \cdot 10^{-6} - 55 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), чем для монокристаллов ($0.25 \cdot 10^{-6} - 2.5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м) [64, 155].

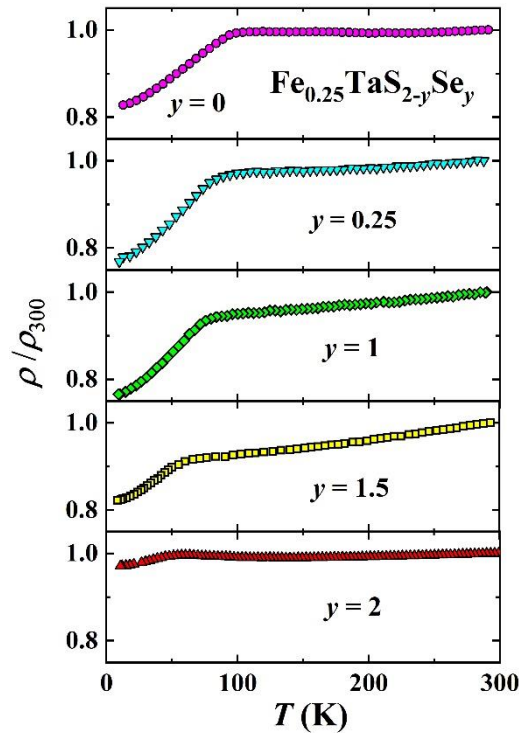


Рисунок 4.18 – Температурные изменения относительного удельного электрического сопротивления поликристаллических образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ с различной концентрацией Se

Положение перегиба на зависимостях $\rho/\rho_{300}(T)$, связанного с магнитным фазовым переходом, смещается в сторону более низких температур с увеличением содержания селена, что коррелирует с изменением T_C по магнитным данным. Обращает на себя внимание малое значение температурного коэффициента сопротивления в парамагнитной области, особенно в незамещенных соединениях (при $y = 0$ и $y = 2$). Такое поведение можно объяснить наличием дополнительного магнитного вклада в рассеяние электронов проводимости на магнитных кластерах с короткодействующими магнитными корреляциями выше T_C . Предполагается, что уменьшение числа и объема таких кластеров вследствие ослабления магнитных корреляций с ростом температуры уменьшает этот вклад в общее удельное сопротивление и компенсирует увеличение фононного вклада.

Для дополнительного изучения изменения магнитных и транспортных свойств в системе $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, на образцах были проведены измерения магнитосопротивления (МС). Полевые зависимости магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = \{[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)\} \times 100$ для образцов с $y = 0.25, 1.5, 2$ представлены на рисунке 4.19. Изотермы MR измерялись после охлаждения в нулевом поле из парамагнитного состояния (от 150 К), чтобы исключить влияние предыстории на магнитное состояние образцов. Для замещенных образцов

$\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ наблюдалось поведение $\Delta\rho/\rho$, аналогичное полученному в работе [64] для незамещенного монокристалла $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ ($y = 0$). Как видно из рисунка 4.18, 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, где магнитное состояние в ферромагнетиках является наиболее неоднородным и состоит из доменов с противоположными ориентациями магнитных моментов, а также доменных стенок [156, 157]. Полученные значения $|\Delta\rho/\rho|$ на нашем поликристаллическом образце $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ даже больше значений, представленных на монокристаллическом образце $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ в магнитном поле, приложенном вдоль оси c в работе [64]. По-видимому, завышенные значения $|\Delta\rho/\rho|$ для наших поликристаллических образцов связано с наличием значительной угловой зависимости MR, что было выявлено при измерении удельного сопротивления монокристалла FeTa_3S_6 ($\text{Fe}_{0.33}\text{TaS}_2$) при различных температурах при вращении магнитного поля в ac - и bc -плоскости [84, 158]. Это может объясняться тем, что наши спеченные поликристаллические образцы состоят из зерен с различной ориентацией относительно направлений поля и тока.

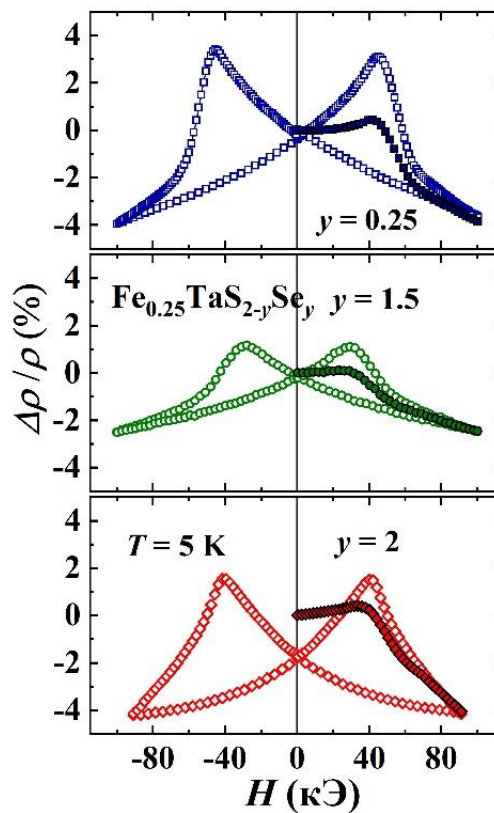


Рисунок 4.19 – Зависимости магнитосопротивления от поля для образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.25, 1.5, 2$), измеренные при температуре 5 К

4.3 Влияние условий синтеза и термических обработок на свойства соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$): особенности формирования магнитного момента атомов железа

Из анализа литературных данных следует, что магнитные свойства соединений Fe_xTaS_2 с $x \sim 0.25$ существенно зависят от способа синтеза и термообработки образцов, а также от точной концентрации атомов Fe [12, 84]. И причины расхождения значений температуры Кюри T_C в системе Fe_xTaS_2 при $0.25 \leq x < 0.29$ (от 70 до 160 К [64, 79]) и значений коэрцитивной силы H_C кристаллов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ (от 27 кЭ до 70 кЭ [12]) пока не выяснены. Поэтому в данной работе были синтезированы по два поликристаллических соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ методом твердофазных реакций при температуре синтеза $T = 700$ °С при использовании разных термообработок. Образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ были получены одностадийным методом, так же, как и образец S1- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (см. параграф 4.1). А синтез двух дополнительных образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ проводился в две стадии. Сначала синтезировалось исходное соединение TaSe_2 , а на втором этапе, в качестве навески используют прошедший аттестацию порошок из матрицы TaSe_2 и порошок железа, которые смешивались в необходимых пропорциях, прессовались, запаивались в вакуумированные кварцевые трубки и отжигались при тех же условиях. Рентгенографическое исследование исходного соединения TaSe_2 показало гексагональную симметрию ($P6_3/mmc$), параметры решетки $a = b = 3.43(1)$ Å и $c = 12.71(1)$ Å, которые согласуются с данными работы [29]. Для всех соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ проводилась серия гомогенизационных отжигов при $T = 700$ °С, после которой применялась различная последующая обработка. Q-образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ закаливались в ледяной воде сразу с температуры 700 °С; SC-образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ после нагрева до конечной температуры ($T = 700$ °С) медленно охлаждались со скоростью печи.

На рисунке 4.20 приведены рентгенограммы соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, измеренные для образцов S1-, SC- и Q, а также расчетный профиль. Кристаллическая структура SC- и Q образцов, так же, как и для S1-образца (см. раздел 4.1) принадлежит гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3/mmc$) и демонстрирует сверхструктуру 2×2 , обусловленную упорядочением интеркалированных атомов Fe. На рентгенограммах всех образцов были обнаружены дополнительные рефлексы ($2\theta = 22.83^\circ, 28.35^\circ$), которые, как обсуждалось выше, связанные с присутствием небольшого количества оксида тантала Ta_2O_5 . Для всех трех образцов мы также заметили дополнительный рефлекс при значении $2\theta = 32.2^\circ$, который, как обсуждалось раньше, относится к ферромагнитной фазе Fe_7Se_8 (см. раздел 4.1).

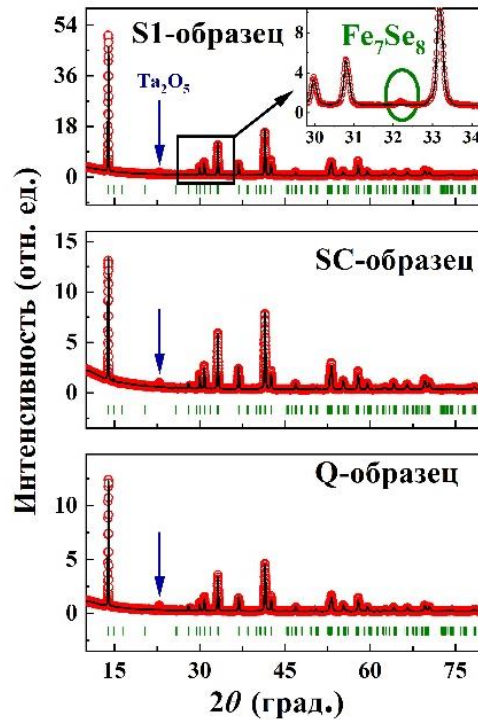


Рисунок 4.20 – Порошковые дифрактограммы для S1-, SC- и Q-образцов соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Стрелками показаны рефлексы, связанные с фазой Ta_2O_5 . Вертикальные полосы указывают на положение брэгговских пиков для структуры основной фазы, описываемой пространственной группой $P6_3/mmc$

Параметры решетки основной фазы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ в образцах S1-, SC-, Q, а также объем элементарной ячейки приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Значения параметров решетки основной фазы и объема для S1-, SC-, Q-образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$

Образец	a (δa), Å	c (δc), Å	V , Å ³
S1-образец	6.8857(1)	12.7394(2)	523.089
SC-образец	6.8847(2)	12.7388(3)	522.913
Q-образец	6.8819(1)	12.7323(3)	522.221

На рисунке 4.21 приведены рентгенограммы соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, измеренные для образцов SC- и Q, а также расчетный профиль. Кристаллическая структура SC- и Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ образцов принадлежит гексагональной сингонии (пространственная группа $P6_3/mmc$) и демонстрирует сверхструктуру $2a_0 \times 2a_0$ (a_0 — параметр гексагональной решетки базовой структуры TaS_2), обусловленную упорядочением интеркалированных атомов Fe (см. раздел 4.2). Для обоих образцов были рассчитаны значения параметров решетки основной фазы: для SC-образца $a = 6.6259(3)$ Å, $c = 12.1722(2)$ Å, а для Q-образца $a = 6.6312(2)$ Å, $c = 12.1788(1)$ Å. Как и для селенидных соединений, на рентгенограммах были обнаружены дополнительные рефлексы ($2\theta = 22.83^\circ, 28.35^\circ$), которые, как

обсуждалось выше, связанные с присутствием небольшого количества оксида тантала Ta_2O_5 .

Как следует из полученных данных, различие в методах синтеза и термообработки образцов не оказывают существенного влияния на параметры решетки основной фазы соединений $Fe_{0.25}TaCh_2$ и, соответственно, на объем элементарной ячейки.

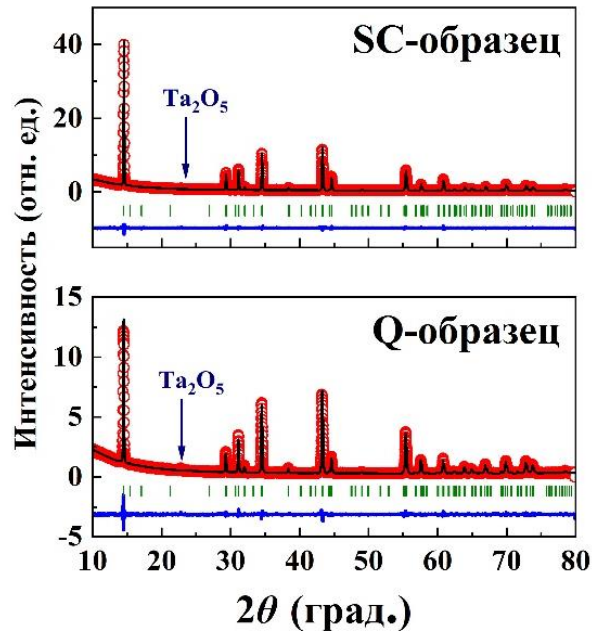


Рисунок 4.21 – Дифракционные картины образцов SC- и Q- $Fe_{0.25}TaS_2$. Стрелками показаны рефлексы, связанные с фазой Ta_2O_5

Учитывая наличие в литературе большого разброса характеристик для сульфидного соединения $Fe_{0.25}TaS_2$ [64, 79, 81], мы изучили, как влияет метод синтеза и условия термообработки на свойства соединения $Fe_{0.25}TaCh_2$. На рисунке 4.22 приведены температурные зависимости намагниченности для образцов SC- и Q- $Fe_{0.25}TaCh_2$, измеренные в режимах ZFC и FC. Несмотря на то, что все три образца $Fe_{0.25}TaSe_2$ имеют близкие значения параметров элементарной ячейки (см. табл. 4.2), видно, что образцы, приготовленные двухстадийным методом и прошедшие различную термообработку (SC- и Q-), демонстрируют существенно заниженные значения магнитной критической температуры (38 К и 33 К, соответственно), по сравнению с $T_C \sim 60$ К для S1-образца. Такая же корреляция между типом последующей термообработки и значением магнитной критической температуры наблюдается и на сульфидных образцах SC- и Q- $Fe_{0.25}TaS_2$. Как видно из рисунка 4.22, для Q-образца было получено значение меньше ($T_C \sim 90$ К), чем для медленно охлаждённого SC-образца ($T_C \sim 126$ К). Можно отметить, что почти двукратное различие температур Кюри после различных термообработок наблюдалось для соединения $Fe_{0.25}TaS_2$ в литературе ранее [64, 79, 81]. Однако, причина такого различия в значениях T_C

в соединениях с одинаковым содержанием атомов железа осталась не выясненной. Предположения, которые были выдвинуты для объяснения сводились к тому, что, поскольку основным механизмом обменного взаимодействия в Fe_xTaS_2 является обмен через электроны проводимости типа РККИ [82], то максимальное значение энергии этого взаимодействия и соответственно значения T_C соответствует Fe–Fe расстояниям при сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0$. Так как такая структура формируется при $x = 0.25$, то отклонение концентрации Fe в меньшую или большую сторону от $x = 0.25$ должно приводить по мнению авторов [82] к снижению температуры Кюри. Однако, согласно нашим данным по рентгеновской дифракции, при интеркаляции атомов железа с концентрацией 25% для всех образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (см. таблицу 4.2) наблюдаются близкие значения параметров элементарной ячейки. Такая же сходимость кристаллографических параметров наблюдается и у сульфидных соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ с разной термообработкой. Более того, для всех полученных соединений установлено наличие образования сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0$. При этом, условия термообработки и охлаждения образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = S, Se$) существенно влияют на их гистерезисные свойства и на температуру Кюри.

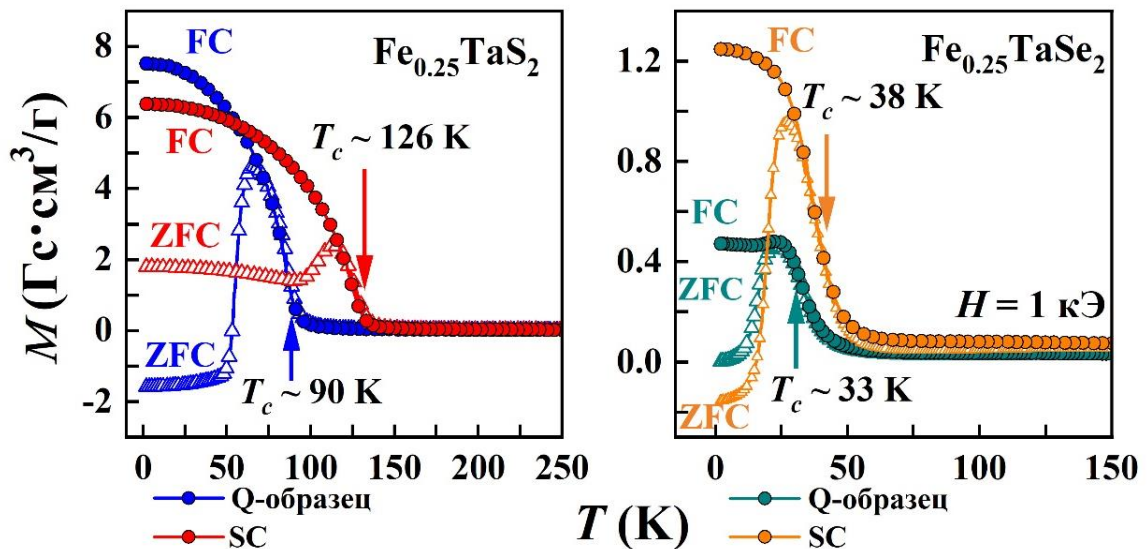


Рисунок 4.22 – Температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 1$ кЭ на образцах SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$. Стрелкой указаны значения T_C , которые были определены по положению минимума на температурных зависимостях производной dM/dT

Минимальное значение $T_C \approx 33$ К было получено нами для Q-образца $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ после закалки в ледяной воде от 700 °С, что можно объяснить различием в распределении атомов Fe по решетке. Предположительно, это различие связано с частичным перемешиванием атомов тантала и железа в Q-образце, что приводит к размещению атомов железа как в слое тантала (см. рис. 4.23(б)), так и между трехслойными слоями Se–Ta–Se

(см. рис. 4.23(a)), где атомы Fe, согласно предыдущим исследованиям [97, 133], имеют низкоспиновое и высокоспиновое состояния, соответственно.

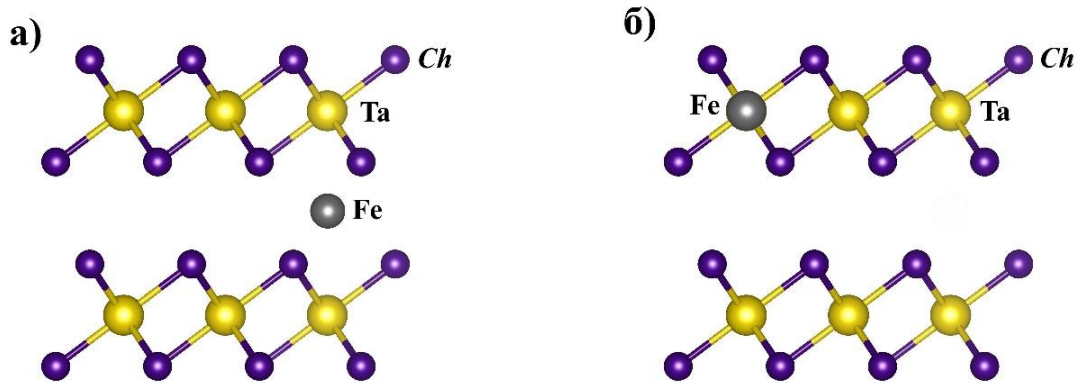


Рисунок 4.23 – Типы интеркаляции атомов Fe в слоистую систему $TaCh_2$ ($Ch = S, Se$): (а) в щель В-д-В; (б) замещение на позиции Та

Из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости для медленно охлажденного и закаленного образцов $Fe_{0.25}TaS_2$ (см. рисунок 4.24), были рассчитаны значения эффективного магнитного момента с помощью обобщенного закона Кюри-Вейса. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ была определена величина эффективного магнитного момента атома железа и величины χ_0 и θ_p . С учетом температурно-независимого вклада χ_0 , включающего в себя диамагнитный вклад заполненных электронных оболочек и парамагнетизм коллективизированных электронов (парамагнетизм Паули), эффективный магнитный момент на Fe в медленно охлажденном соединении $SC-Fe_{0.25}TaS_2$ равен $\mu_{eff} \sim 3.45 \mu_B$ и $\theta_p \sim 124$ К, в то время как для закаленного образца $Q-Fe_{0.25}TaS_2$ $\mu_{eff} \sim 3.7 \mu_B$ и $\theta_p \sim 90$ К. Но, как отмечалось в параграфе 4.1, небольшое количество ферромагнитной фазы Fe_7Ch_8 явно влияет на поведение магнитной восприимчивости образцов и, вероятно, приводит к неверным значениям эффективного магнитного момента и парамагнитной температуры Кюри, рассчитанным с использованием обобщенного закона Кюри-Вейса.

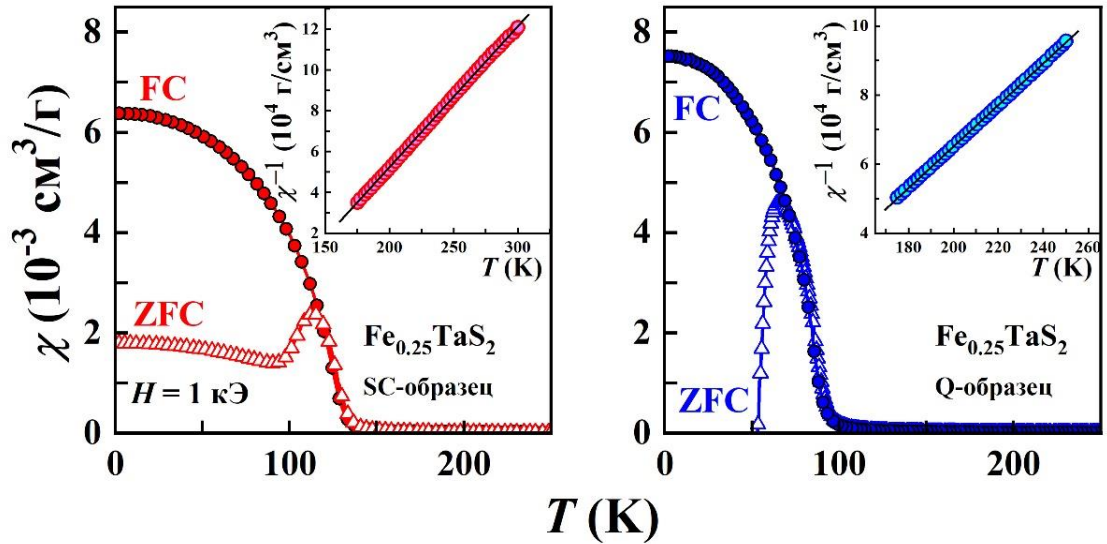


Рисунок 4.24 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные при $H = 1$ кЭ в режимах FC и ZFC на образцах SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$. На вставках показаны зависимости обратной магнитная восприимчивость χ^{-1} от температуры для SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$

Различие в магнитном поведении образцов было выявлено также путем измерения полевых зависимостей намагниченности. Так, в отличие от S1-образца, SC-, Q-образцы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ не демонстрируют скачкообразного изменения намагниченности вблизи коэрцитивной силы, а плавно изменяют намагниченность в окрестности H_C , что продемонстрировано на рисунке 4.25. Кроме того, значения H_C для SC- и Q-образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ при $T = 2$ К определены существенно ниже (37.8 кЭ и 31.7 кЭ, соответственно), чем для S1-образца ($H_C = 65.3$ кЭ). Для сульфидных образцов SC- и Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ также наблюдается разница в значениях коэрцитивной силы H_C . Так, для медленно охлажденного образца $H_C \sim 55.5$ кЭ, а для закаленного образца немного ниже $H_C \sim 50.4$ кЭ, но оба значения лежат в интервале значений коэрцитивной силы H_C кристаллов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, который представлен в литературе (от 27 кЭ до 70 кЭ [12]).

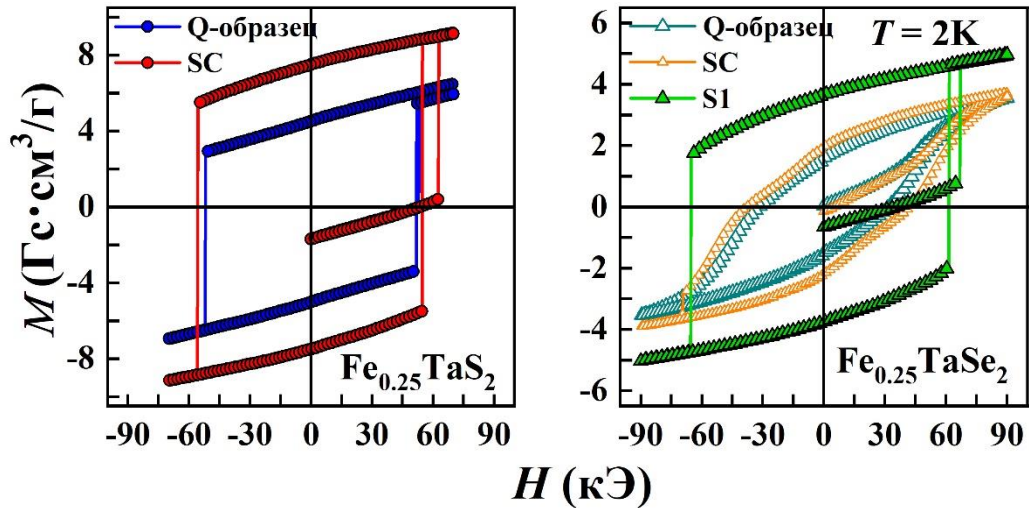


Рисунок 4.25 – Полевые зависимости намагниченности для образцов S1-, SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaN}_2$, измеренные при температуре 2 К

Такая разница в значениях H_C возможна из-за наличия разницы в распределении атомов Fe в SC- и Q-образцах и переворот спина происходит в меньшем объеме, что может вызвать лишь небольшую лавину. Из-за чего скачки становятся незаметными и петля гистерезиса выглядит гладкой.

Так же, стоит отметить, что наличие включений ферромагнитной фазы Fe_7Se_8 особенно заметно для SC-, Q-образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Измерения полевых зависимостей намагниченности SC-, Q-образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$ с помощью вибромагнетометра при температуре 300 К (см. рисунок 4.26), т.е. значительно выше температуры Кюри фазы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, выявили наличие петель гистерезиса и небольшой спонтанной намагниченности, которая не должна наблюдаться в парамагнитном состоянии фазы $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$. Эти данные свидетельствуют о том, что содержание фазы Fe_7Se_8 в образцах, полученных методом интеркаляции железа в исходное соединение TaSe_2 , выше, чем в S1-образце, полученном одностадийным методом. Наличие небольшого количества ферромагнитной фазы Fe_7Se_8 вряд ли оказывает на поведение намагниченности основной фазы в магнитоупорядоченном состоянии, однако, как отмечалось выше, присутствие этой фазы может привести к неверным оценкам эффективного момента атома Fe из данных по восприимчивости при температурах выше температуры Кюри основной фазы.

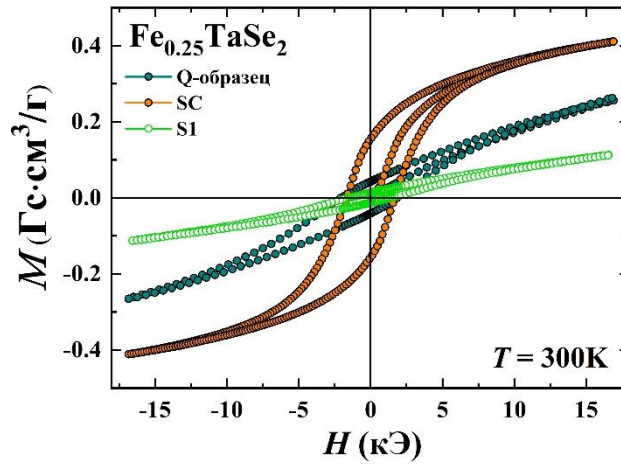


Рисунок 4.26 – Полевые зависимости намагниченности для образцов S1-, SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaSe}_2$, измеренные при температуре 300 К

Обнаружено, что условия термообработки и охлаждения образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) также влияют и на кинетические свойства соединений. Как следует из рисунка 4.27, удельное электрическое сопротивление обоих образцов SC-, Q-образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ демонстрируют почти одинаковое поведение с температурой и имеют хорошо выраженный перегиб вблизи магнитной критической температуры T_C . Данная аномалия скорее всего связана с формированием ферромагнитного упорядочения ниже данной температуры и хорошо согласуется с магнитными данными. Так, для закаленного образца Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ температурное значение, при котором наблюдается перегиб ~ 94 К, и ~ 124 К для медленно охлаждённого образца SC- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$.

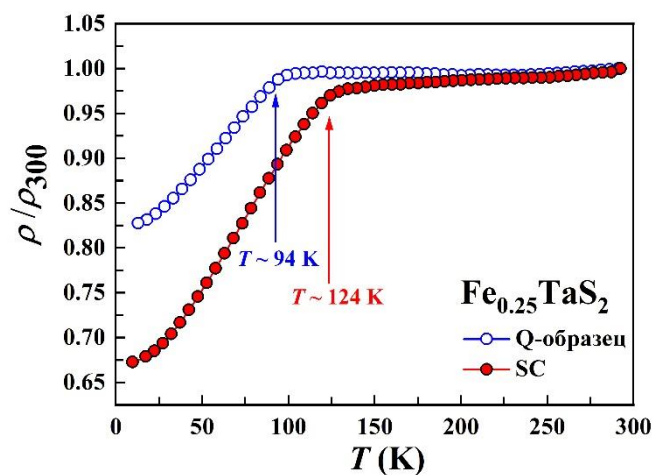


Рисунок 4.27 – Температурные изменения относительного удельного электрического сопротивления SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ образцов

Из полевых зависимостей намагниченности, измеренных при разных температурах были получены значения коэрцитивной силы для соединений SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$. Из рисунка 4.28 видно, что значения H_C имеют экспоненциальный спад с температурой, так же, как и для всей линейки соединений. Уменьшение коэрцитивной силы также подчиняется эмпирической формуле $H_C(T) = H_C(0) \cdot \exp(-\alpha T)$, где $H_C(0)$ получено экстраполяцией к абсолютному нулю температуры, а α - константа. Из полученных данных были рассчитаны значения константы α , которые равняются $\alpha = 0.0271$ для медленно охлажденного образца и $\alpha = 0.0681$ для закаленного. Можно отметить, что изменения значения α , полученные для этих двух образцов, прошедших разную термообработку, имеют противоположный характер по отношению к изменениям T_C .

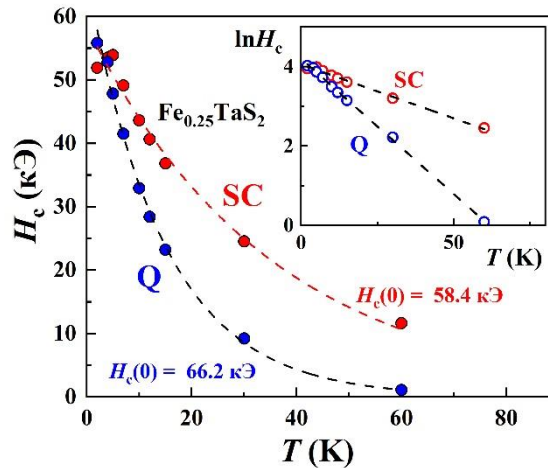


Рисунок 4.28 – Температурные изменения коэрцитивной силы для SC-, Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ образцов. На вставках показаны зависимости H_C от T в логарифмическом масштабе

Для выяснения причин сильного влияния термообработок была выполнена регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe в диапазоне частот 20 – 75 МГц при температуре жидкого гелия $T = 4.2$ К в локальном магнитном поле (внешнее магнитное поле равно нулю). Экспериментальные данные представлены на рисунке 4.29. На рисунке видно, что спектр ЯМР ^{57}Fe (спин $^{57}I = 1/2$, $^{53}\gamma = 1.3785$ МГц/Т) распределен в широкой области частот. Из анализа полученных данных видно, что можно выделить две области частот в которых наблюдается сигнал. Первая область: до 38 МГц и вторая область: 39 – 65 МГц для закаленного Q- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ образца, и до 32 МГц и 32 – 56 МГц для медленно охлажденного SC- $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$. Находящиеся ионы железа в 1 области – до 38 МГц можно охарактеризовать как ионы железа, находящиеся в низкоспиновом состоянии, а в области 39 – 65 МГц как ионы железа в более высокоспиновом состоянии с большим распределением по величине магнитного момента. 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.

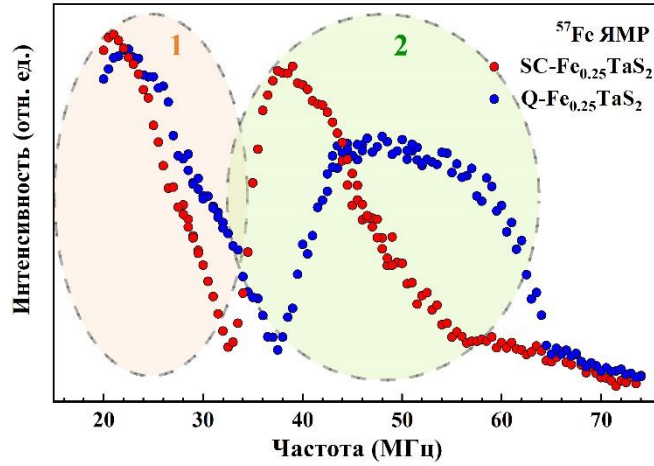


Рисунок 4.29 – Спектры ЯМР ядер ^{57}Fe в поликристаллическом образце $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ в нулевом внешнем магнитном поле $H_0 = 0$ при температуре 4.2 К

4.4 Заключение по главе 4

Методом твердофазного ампульного синтеза впервые была получена серия поликристаллических образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ ($0 \leq y \leq 2$). Кристаллическая структура всех синтезированных и исследованных в настоящей работе соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ характеризуется как гексагональная и описывается пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Показано, что замещение атомов серы на атомы селена, имеющих больший ионный радиус, приводит к расширению кристаллической решетки, которое носит анизотропный характер: увеличение содержания селена сопровождается ростом отношения c/a . Можно предположить, что удлинение кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном слоям с замещением селена серой в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$, приводит к ослаблению поляризации $5d$ -электронов тантала, что ослабляет энергию обменной связи Fe–Fe типа РККИ, опосредованную $5d$ -электронами Ta, и, таким образом, наряду с увеличением расстояний Fe–Fe приводит к уменьшению температуры магнитного упорядочения с $T = 120$ К при $y = 0$ до $T \sim 60$ К при $y = 2$.

Впервые показано, что все соединения $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ обладают свойствами, характерными для Изинговских ферромагнетиков с гигантским значением коэрцитивной силы, изменяющимся при низких температурах в диапазоне 40 – 60 кЭ. Изменение значений H_C с ростом содержания Se в $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ коррелирует с концентрационной зависимостью

температуры Кюри в этой системе, что означает, что коэрцитивная сила в этих материалах определяется энергией обменного взаимодействия.

Удельное электрическое сопротивление всех $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ демонстрирует хорошо выраженный перегиб вблизи критической магнитной температуры T_C , изменение металлического типа ниже T_C и слабое почти линейное изменение в парамагнитной области. Изотермическое ($T = 5$ К) магнитосопротивление $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_{2-y}\text{Se}_y$ изменяется в пределах $\pm 4\%$ с максимальными значениями вблизи коэрцитивной силы. Эти данные свидетельствуют о сильном взаимодействии электронов проводимости с магнитными моментами атомов Fe.

В работе впервые представлены результаты исследования кристаллической структуры и физических свойств образцов $\text{Fe}_{0.25}\text{TaCh}_2$ ($Ch = \text{S}, \text{Se}$), синтезированных двумя методами и с использованием различных режимов термообработки. Установлено, что различные способы приготовления и термообработки не оказывают сильного влияния на параметры решетки основной фазы в образцах, но существенно влияют на магнитную критическую температуру и магнитный гистерезис образцов. Показано, что закаленный образец обладает существенно меньшим значением 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, так и между $Ch\text{-Ta-}Ch$ сэндвичами, где атомы Fe имеют разные спиновые состояния. Это предположение подтверждается результатами регистрации спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe , где можно выделить две области частот, которые относятся к низкоспиновому и высокоспиновому состояниям ионов железа. Таким образом, различное локальное окружение атомов Fe, внедренных в решетку TaCh_2 между сэндвичами $Ch\text{-Ta-}Ch$ или внутри сэндвичей, существенно влияет на спиновое и электронное состояние Fe.

Полученные результаты показывают, что разброс магнитных характеристик соединений Fe_xTaCh_2 в литературе, в частности, величины эффективного момента атомов Fe в соединении $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$, может являться следствием присутствия в образцах небольшого количества дополнительной ферромагнитной фазы Fe_7Ch_8 , что оказывает заметное влияние на поведение магнитной восприимчивости образцов выше температуры Кюри основной фазы как в сульфидных, так и в селенидных соединениях.

Результаты, изложенные в данной главе, опубликованы в работах [A4–A6, A7–A10, A12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 основные выводы:

1. 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.
2. 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.
3. Установлено, что в системе Cr_xNbSe_2 в результате существенного перераспределения электронной и спиновой плотности, вызванного интеркалацией, 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ат. %	атомные проценты
АФМ	антиферромагнетизм, антиферромагнитное упорядочение (состояние)
В-д-В связь/щель	Ван-дер-Ваальсова связь/щель
ВЗП (CDW)	волна зарядовой плотности
ДПМ	дихалькогениды переходных металлов
КС	кластерное стекло
МС	магнитосопротивление
РККИ	обменное взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды
СП, SC	сверхпроводник, сверхпроводимость
ТКС	температурный коэффициент удельного сопротивления
ФМ	ферромагнетизм, ферромагнитное упорядочение (состояние)
ф.е. (f.u.)	формульная единица
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
FC	режим охлаждения в магнитном поле
ZFC	режим охлаждения в нулевом магнитном поле
a, b, c	параметры элементарной ячейки
β	угол «бета» элементарной ячейки
C	константа Кюри
C_p	удельная теплоемкость
H_C	коэрцитивная сила
H_{crit}	критическое магнитное поле
M	удельная намагниченность
M_S	намагниченность насыщения
μ_B	магнетон Бора
μ_{eff}	эффективный магнитный момент;
ρ	удельное электросопротивление;
T	температура
T_{SC}	температура перехода в сверхпроводящее состояние
T_C	температура Кюри
T_N	температура Нееля

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.ф.-м.н., профессору, Баранову Николаю Викторовичу за руководство диссертационной работой и помощь на всех этапах в период обучения и работы, а также за оказанное доверие.

Искренняя благодарность всем сотрудникам лаборатории рентгеновской аттестации веществ и материалов УрФУ за теплую и дружескую атмосферу в рабочем коллективе, а также за плодотворное сотрудничество и оказанные консультации.

Особая благодарность семье за понимание и всестороннюю поддержку.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ 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. – Текст: непосредственный // 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. – Текст: непосредственный // 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. – Текст: непосредственный // 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. – Текст: непосредственный // 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. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2024. – V. 109. – P. 054403-12.[K1]
- 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. – Текст: непосредственный // Phys. B: Condens. Matter. – 2024. – V. 673. – P. 415492-7. [K1]
- 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. – С. 73. – ISBN 978-5-00202-320-2. – Текст : непосредственный.
- A8. Спиновое состояние железа и спиновые переходы в интеркалированных и замещенных слоистых соединениях Fe_xTaCh_2 и $\text{Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Ch}_2$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$) / 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 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$) / 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, Е.М. 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.

СПИСОК 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 $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$ / 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. Булаевский, Л. Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л. Н. Булаевский – Текст: непосредственный // *Успехи физических наук.* – 1975. – № 3. – С. 449–483.
14. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов / Н. В. Баранов, В. О. Васьковский, О. А. Иванов, В. А. Катаев, Г. В. Курляндская, В. Н. Лепаловский, В. И. Максимов, В. Г. Плещев, П. А. Савин, Н. В. Селезнева, Е. А. Степанова, А. Н. Титов, Е. М. Широкалова, А. А. Ювченко. – УрГУ. – Екатеринбург, 2008. – 280 с. – 50 экз. – ISBN 978-5-7969-0361-8. – Текст: непосредственный.
15. Wilson, J. A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties / J. A. Wilson, A. D. Yoffe. – Текст: непосредственный // *Adv. Phys.* – 1969. – Vol. 18. – P. 193–335.
16. Yoffe, A. D. Physical properties of intercalated solids / A. D. Yoffe. – Текст: непосредственный // *Solid State Ion.* – 1983. – Vol. 9–10. – P. 59–69.
17. Controlled growth of 3R phase tantalum diselenide and its enhanced superconductivity / Y. Deng, Y. Lai, X. Zhao, X. Wang, C. Zhu, K. Huang, C. Zhu, J. Zhou, Q. Zeng, R. Duan, Q. Fu, L. Kang, Y. Liu, S. J. Pennycook, X. R. Wang, Z. Liu. – Текст: непосредственный // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 142. – P. 2948–2955.
18. Katzke, P. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides / P. Katzke, W. Toledano, W. Dermeier. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69, I. 13. – P. 134111.
19. Чижиков, Д. М. Селен и селениды / Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. – М. : Наука, 1964. – 320 с. – 1800 экз. – Текст: непосредственный.
20. Kalikhman, V. L. Transition-metal chalcogenides with layer structures and features of the filling of their brillouin zones / V. L. Kalikhman, Ya. S. Umanskii. – Текст: непосредственный // *Sov. Phys. Usp.* – 1973. – Vol. 15. – P. 728–741.
21. Larson, A. C. General Structure Analysis System (GSAS) / A. C. Larson, R. B. Von Dreele. – Текст: непосредственный // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – Vol. 34. – P. 210–213.
22. Electronic structure and phase transition engineering in NbS_2 : Crucial role of van der Waals interactions / W. Wang, W. Lei, X. Zheng, H. Li, X. Tang, X. Ming. – Текст: непосредственный // *Chinese Phys. B.* – 2020. – Vol. 29. – P. 056201.

23. Ehm, L. The high-pressure behaviour of $3R\text{-NbS}_2$ / L. Ehm, K. Knorr, W. Depmeier. – Текст: непосредственный // *Cryst. Mater.* – 2002. – Vol. 217. – P. 522–524.
24. Hibma, T. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides / T. Hibma. – Текст: непосредственный // *Intercalation Chemistry.* – 1982. – P. 285–313.
25. Crystalline structure, electronic and lattice-dynamics properties of NbTe_2 / A. H. Barajas-Aguilar, J. C. Irwin, A. M. Garay-Tapia, T. Schwarz, F. P. Delgado, P. M. Brodersen, R. Prinja, N. Kherani, S. J. J. Sandoval. – DOI 10.1038/s41598-018-35308-4. – Текст : электронный // *Sci. Rep.* – 2018. – Vol. 8. – P. 16984. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-35308-4> (дата обращения: 12.12.2023). – Режим доступа : по подписке.
26. Huisman, R. On the polymorphism of tantalum diselenide / R. Huisman, F. Jellinek. – Текст: непосредственный // *J. Less-Common Met.* – 1969. – Vol. 17. – P. 111–117.
27. Properties of intercalated $2H\text{-NbSe}_2$, $4Hb\text{-TaS}_2$, and $1T\text{-TaS}_2$ / S. F. Meyer, R. E. Howard, G. R. Stewart, J. V. Acrivos, T. H. Geballe. – Текст: непосредственный // *J. Chem. Phys.* – 1975. – Vol. 62. – P. 4411–4419.
28. Levy, F. Structural and electrical properties of layered transition metal selenides $V_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ and $\text{Ta}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ / F. Levy, Y. Froidevaux. – Текст: непосредственный // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – Vol. 12. – P. 473–487.
29. Brown, B. E. Layer structure polytypism among niobium and tantalum selenides / B. E. Brown, D. J. Beerntsen. – Текст: непосредственный // *Acta Cryst.* – 1965. – Vol. 18. – P. 31–36.
30. Brown, B. E. The crystal structures of NbTe_2 and TaTe_2 / B. E. Brown. – Текст: непосредственный // *Acta Cryst.* – 1966. – Vol. 20. – P. 264–267.
31. Doublet, M.-L. Density functional theory analysis of the local chemical bonds in the periodic tantalum dichalcogenides TaX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) / M.-L. Doublet, S. Remy, F. Lemoigno. – Текст: непосредственный // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 5879–5890.
32. 2D Metallic Transition-Metal Dichalcogenides: Structures, Synthesis, Properties, and Applications / B. Zhao, D. Shen, Z. Zhang, P. Lu, M. Hossain, J. Li, B. Li, X. Duan. – Текст: непосредственный // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – Vol. 31. – P. 2105132.
33. Кристаллические и наноструктурированные материалы на основе дихалькогенидов переходных металлов: синтез и электронные свойства / А. Ю. Леднева, Г. Е. Чебанова, С. Б. Артемкина, А. Н. Лавров. – Текст: непосредственный // *Журнал структурной химии.* – 2022. – Т. 63. № 2. – С. 109–162.
34. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений / А. С. Голубь, Я. В. Зубавичус, Ю. Л. Словохотов, Ю. Н. Новиков. – Текст: непосредственный // *Успехи химии.* – 2003. – Vol. 72. – P. 138–158.

35. 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. – Текст: непосредственный // *Nat. Chem.* – 2013. – Vol. 5. – P. 263–275.
36. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M= Mo, W; X= S, Se, Te) / W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. D. Lee. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 033305.
37. Superconductivity in the quasi-two-dimensional conductor 2H-TaSe₂ / K. Yokota, G. Kurata, T. Matsui, H. Fukuyama. – Текст: непосредственный // *Physica B Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 284–288. – P. 551–552.
38. Structural, electronic and vibrational properties of few-layer 2H- and 1T-TaSe₂ / J. A. Yan, M. Cruz, B. Cook, K. Varga. – DOI 10.1038/srep16646. – Текст : электронный // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 16646. – URL: <https://www.nature.com/articles/srep16646> (дата обращения: 12.12.2023). – Режим доступа : по подписке.
39. Quinn, R. K. The magnetic susceptibility of tantalum diselenide / R. K. Quinn, R. Simmons, J. J. Banewicz. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 70. – P. 230–233.
40. Evidence for a band broadening across the ferromagnetic transition of Cr_{1/3}NbSe₂ / W. Z. Hu, G. T Wang, R. Hu, C. Petrovic, E. Morosan, R. J. Cava, Z. Fang, N. L. Wang. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 085120.
41. Naik, I. Charge density wave and superconductivity in 2H- and 4H-NbSe₂ / I. Naik, A. K. Rastogi. – Текст: непосредственный // *Journal of Physics.* – 2011. – Vol. 76, N 6. – P. 957–963.
42. Unconventional scaling of the superfluid density with the critical temperature in transition metal dichalcogenides / F. O. von Rohr, J.-C. Orain, R. Khasanov, C. Witteveen, Z. Shermadini, A. Nikitin, J. Chang, A. R. Wieteska, A. N. Pasupathy, M. Z. Hasan, A. Amato, H. Luetkens, Y. J. Uemura, Z. Guguchia. – Текст: непосредственный // *Sci. Adv.* – 2019. – Vol. 5. – P. eaav8465.
43. Kulikov, L. M. Magnetic susceptibility of powders of hydrogen intercalates of niobium diselenide / L. M. Kulikov, V. I. Lazorenko, G. V. Lashkarev. – Текст: непосредственный // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2002. – Vol. 41. – P. 107–111.
44. Superconductivity in the metallic layered compound NbTe₂ / S. Nagata, T. Abe, S. Ebisu, Y. Ishihara, K. Tsutsumi. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1993. – Vol. 54, N 8. – P. 895–899.
45. A new low temperature modification of TaTe₂ – Comparison to the room temperature and the hypothetical 1T-TaTe₂ modification / T. Sörgel, J. Nuss, U. Wedig, R. K. Kremer, M. Jansen. – Текст: непосредственный // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – Vol. 41. – P. 987–1000.

46. Niazi, A. Low-temperature resistance minimum in non-superconducting $3R\text{-Nb}_{1+x}\text{S}_2$ and $3R\text{-Ga}_x\text{NbS}_2$ / A. Niazi, A. K. Rastogi. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – Vol. 13. – P. 6787–6796.
47. Fisher, W. G. Stoichiometry, structure, and physical properties of niobium disulfide / W. G. Fisher, M. J. Sienko. – Текст: непосредственный // *Inorg. Chem.* – 1980. – Vol. 19. – P. 39–43.
48. Powell, D. R. The crystal structure of $3R\text{-Nb}_{1.06}\text{S}_2$ / D. R. Powell, R. A. Jacobson. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1981. – Vol. 37. – P. 140–143.
49. Polytypism and superconductivity in the NbS_2 system / C. Witteveen, K. Górnicka, J. Chang, M. Månsson, T. Klimczuk, F. O. von Rohr. – Текст: непосредственный // *Dalton Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 3216–3223.
50. From Mott state to superconductivity in $1T\text{-TaS}_2$ / B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, E. Tutiš. – Текст: непосредственный // *Nature Mater.* – 2008. – Vol. 7. – P. 960–965.
51. Wilson, J. A. Charge density waves and superlattices in metallic layered transition-metal dichalcogenides / J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan. – Текст: непосредственный // *Adv. Phys.* – 1975. – Vol. 24. – P. 117–201.
52. Charge density wave domain originated Altshuler–Aronov–Spivak effect in $1T\text{-TaS}_2$ single crystal / T. Isa, M. Sasaki, G. R. Wu, Y. Isobe, W. X. Gao, H. Ozaki. – Текст: непосредственный // *Phys. Status Solidi B.* – 2002. – Vol. 229. – P. 1111–1120.
53. Tuning Ising superconductivity with layer and spin–orbit coupling in two-dimensional transition-metal dichalcogenides / S. C. de la Barrera, M. R. Sinko, D. P. Gopalan, N. Sivadas, K. L. Seyler, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. W. Tsen, X. Xu, D. Xiao, B. M. Hunt. – DOI 10.1038/s41467-018-03888-4. – Текст : электронный // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1427. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-03888-4> (дата обращения: 10.01.2024). – Режим доступа : по подписке.
54. Chiral superconductivity in the alternate stacking compound $4Hb\text{-TaS}_2$ / A. Ribak, R. M. Skiff, M. Mograbi, P. K. Rout, M. H. Fischer, J. Ruhman, K. Chashka, Y. Dagan, A. Kanigel. – Текст: непосредственный // *Sci. Adv.* – 2020. – Vol. 6. – P. eaax9480.
55. Chiral charge order in the superconductor $2H\text{-TaS}_2$ / I. Guillamón, H. Suderow, J. G. Rodrigo, S. Vieira, P. Rodière, L. Cario, E. Navarro-Moratalla, C. Martí-Gastaldo, E. Coronado. – DOI 10.1088/1367-2630/13/10/103020. – Текст : электронный // *New J. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 103020. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/13/10/103020/meta> (дата обращения: 12.01.2024). – Режим доступа : по подписке.

56. Van Laar, B. Magnetic and crystallographic structures of Me_xNbS_2 and Me_xTaS_2 / B. Van Laar, H. M. Rietveld, D. J. W. Ijdo. – Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. – 1971. – Vol. 2. – P. 154–160.
57. Transport properties, magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy of $\text{Fe}_{0.25}\text{NbS}_2$ and $\text{Fe}_{0.33}\text{NbS}_2$ / O. Gorochov, A. Le Blanc-soreau, J. Rouxel, P. Imbert, G. Jehanno. – Текст: непосредственный // Philos. Mag. B. – 1981. – Vol. 43. – P. 621–634.
58. Comparative study of the structural and magnetic properties of $\text{Mn}_{1/3}\text{NbS}_2$ and $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ / A. E. Hall, J. C. Loudon, P. A. Midgley, A. C. Twitchett-Harrison, S. J. R. Holt, D. A. Mayoh, J. P. Tidey, Y. Han, M. R. Lees, G. Balakrishnan. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. Mater. – 2022. – Vol. 6. – P. 024407.
59. Evolution of Structural Properties in Fe Intercalated 2H-NbSe₂: Phase Transformation Induced by Strong Host–Guest Interaction / S. Naik, A. Pradhan, A. Mishra, L. S. Samal. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. C. – 2022. – Vol. 126. – P. 13762–13773.
60. Voorhoeve, J. M. Intercalation of the niobium-diselenide layer structure by first-row transition metals / J. M. Voorhoeve, Née van den Berg, M. Robbins. – Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol. 1. – P. 134–137.
61. Enhancement of superconducting critical current density by Fe impurity substitution in NbSe₂ single crystals and the vortex pinning mechanism / R. Pervin, M. Krishnan, A. K. Rana, M. Kannan, S. Arumugam, P. M. Shirage. – Текст: непосредственный // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. – P. 11230–11238.
62. Structure cristalline et propriétés physiques électriques et magnétiques des phases $\text{M}_{0.50}\text{NbSe}_2$ (M = Ti, V, Cr) / A. Meerschaut, M. Spiesser, J. Rouxel, O. Gorochov. – Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. – 1980. – Vol. 31. – P. 31–40.
63. Hulliger, F. On the magnetic behavior of new 2H NbS₂-type derivatives / F. Hulliger, E. Robitschka. – Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol. 1, I 2. – P. 117–119.
64. Sharp switching of the magnetization in $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ / 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.
65. Ferromagnetism in metallic intercalated compounds Fe_xTaS_2 ($0.20 \leq x \leq 0.34$) / M. Eibschütz, S. Mahajan, F. J. DiSalvo, G. W. Hull, J. V. Waszczak. – Текст: непосредственный // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. – P. 2098–2100.
66. Exfoliation and van der Waals heterostructure assembly of intercalated ferromagnet $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2$ / Y. Yamasaki, R. Moriya, M. Arai, S. Masubuchi, S. Pyon, T. Tamegai, K. Ueno, T. Machida. – Текст: непосредственный // 2D Mater. – 2017. – Vol. 4. – P. 041007.

67. Structure and Magnetism of Iron- and Chromium-Intercalated Niobium and Tantalum Disulfides / L. S. Xie, S. Husremović, O. Gonzalez, I. M. Craig, D. K. Bediako. – Текст: непосредственный // *J. Am. Chem. Soc.* – 2022. – Vol. 144. – P. 9525–9542.
68. Scanning-probe-microscopy studies of superlattice structures and density-wave structures in 2H-NbSe₂, 2H-TaSe₂, and 2H-TaS₂ induced by Fe doping / Z. Dai, Q. Xue, Y. Gong, C. G. Slough, R. V. Coleman. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 14543.
69. Li, J. New layered ternary niobium tellurides: synthesis, structure, and properties of niobium metal telluride, NbMTe₂ (M = iron, cobalt) / J. Li, M. E. Badding, F. J. DiSalvo. – Текст: непосредственный // *Inorg. Chem.* – 1992. – Vol. 31. – P. 1050–1054.
70. Особенности структуры, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений Cr_xTiSe₂ / В. Г. Плещев, Н. В. Селезнева, В. И. Максимов, А. В. Королев, А. В. Подлесняк, Н. В. Баранов. – Текст: непосредственный // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51, № 5. – С. 885–891.
71. Ferromagnetism and structural transformations caused by Cr intercalation into TiTe₂ / N. V. Baranov, V. G. Pleshchev, N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, A. V. Korolev, V. A. Kazantsev, A. V. Proshkin. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21. – P. 506002.
72. Magnetic order, field-induced phase transitions and magnetoresistance in the intercalated compound Fe_{0.5}TiS₂ / N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, A. V. Proshkin, A. F. Gubkin, L. Keller, A. S. Volegov, E. P. Proskurina. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013. – Vol. 25. – P. 066004.
73. Enhancement of superconducting properties and flux pinning mechanism on Cr_{0.0005}NbSe₂ single crystal under Hydrostatic pressure / S. Arumugam, M. Krishnan, K. Ishigaki, J. Gouchi, R. Pervin, G. K. Selvan, P. M. Shirage, Y. Uwatoko. – DOI 10.1038/s41598-018-36672-x. – Текст: электронный // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 347. – URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-018-36672-x> (дата обращения: 15.01.2024). – Режим доступа : по подписке.
74. Magnetic properties of Cr_{1/3}NbS₂ / T. Miyadai, K. Kikuchi, H. Kondo, S. Sakka, M. Arai, Y. Ishikawa. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1983. – Vol. 52. – P. 1394–1401.
75. Anomalous Temperature Behavior of the Chiral Spin Helix in CrNb₃S₆ Thin Lamellae / Y. Togawa, J. Kishine, P. A. Nosov, T. Koyama, G. W. Paterson, S. McVitie, Y. Kousaka, J. Akimitsu, M. Ogata, A. S. Ovchinnikov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – Vol. 122. – P. 017204.

76. Magnetic properties of intercalation compounds M_xTiS_2 ($M = 3d$ transition metal) / H. Negishi, A. Shoube, H. Takahashi, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. – Текст: непосредственный // J. Magn. Mater. – 1987. – Vol. 67. – P. 179–186.
77. Magnetic properties of Cr-intercalated $TiSe_2$ / V. G. Pleschov, N. V. Baranov, A. N. Titov, K. Inoue, M. I. Bartashevich, T. Goto. – Текст: непосредственный // J. Alloys Compd. – 2001. – Vol. 320. – P. 13–17.
78. Influence of the Mn intercalation on magnetic properties of $TiSe_2$ / V. I. Maksimov, N. V. Baranov, V. G. Pleschov, K. Inoue. – Текст: непосредственный // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 384. – P. 33–38.
79. Magnetic properties of Fe-doped $2H-TaS_2$ / C. M. Kim, C. S. Kim, S. B. Kim, E. J. Hahn. – Текст: непосредственный // JKPS. – 2012. – Vol. 60. – P. 79–82.
80. Preparation and Physical Properties of Fe_xTaS_2 ($0.15 \leq x \leq 0.50$) / H. Narita, H. Ikuta, H. Hinode, T. Uchida, T. Ohtani, M. Wakihara. – Текст: непосредственный // J. Solid State Chem. – 1994. – Vol. 108. – P. 148–151.
81. Correlations of crystallographic defects and anisotropy with magnetotransport properties in Fe_xTaS_2 single crystals ($0.23 \leq x \leq 0.35$) / C. W. Chen, S. Chikara, V. S. Zapf, E. Morosan. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 054406.
82. RKKY ferromagnetism with Ising-like spin states in intercalated $Fe_{1/4}TaS_2$ / K.-T. Ko, K. Kim, S. B. Kim, H.-D. Kim, J.-Y. Kim, B. I. Min, J.-H. Park, F.-H. Chang, H.-J. Lin, A. Tanaka, S.-W. Cheong. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107. – P. 247201.
83. Large Anomalous Hall Effect and Slow Relaxation of the Magnetization in $Fe_{1/3}TaS_2$ / S. Mangelsen, J. Hansen, P. Adler, W. Schnelle, W. Bensch, S. Mankovsky, S. Polesya, H. Ebert. – Текст: непосредственный // J. Phys. Chem. C. – 2020. – Vol. 124. – P. 24984–24994.
84. Very large magnetoresistance in $Fe_{0.28}TaS_2$ single crystals / W. J. Hardy, C.-W. Chen, A. Marcinkova, H. Ji, J. Sinova, D. Natelson, E. Morosan. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 91. – P. 054426.
85. Magnetic properties of iron-doped layer-structure dichalcogenides / S. J. Hillenius, R. V. Coleman, E. R. Domb, D. J. Sellmyer. – Текст: непосредственный // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19. – P. 4711–4722.
86. Inoue, M. The electronic and magnetic properties of the 3d transition metal intercalates of TiS_2 / M. Inoue, H. P. Hughes, A. D. Yoffe. – Текст: непосредственный // Adv. Phys. – 1989. – Vol. 38. – P. 565–604.
87. Магнитное состояние и свойства интеркалированного соединения $Fe_{0.5}TiSe_2$ / Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов, В. Г. Плещев, Н. В. Мушников, В. И. Максимов. – Текст: непосредственный // ФТТ. – 2010. – Т. 53, № 2. – С. 308–315.

88. Electronic structure of Co_xTiSe_2 and Cr_xTiSe_2 / A. N. Titov, A. V. Kuranov, V. G. Pleschev, Yu. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, A. V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A. V. Ezhov, E. Z. Kurmaev. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 63. – P. 035106.
89. 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. – Текст: непосредственный // *Нанотехника*. – 2008. – Т. 3, № 15. – С. 15–29.
90. Crystal and magnetic structures of $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ and $\text{Fe}_{0.48}\text{TiSe}_2$ / G. Calvarin, J. R. Gavarrri, M. A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. – DOI 10.1051/rphysap:0198700220100113100. – Текст : электронный // *Rev. Phys. Appl.* – 1987. – Vol. 22. – P. 1131–1138. – URL: https://rphysap.journaldephysique.org/articles/rphysap/abs/1987/10/rphysap_1987__22_10_1131_0/rphysap_1987__22_10_1131_0.html (дата обращения: 13.09.2023). – Режим доступа : по подписке.
91. 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. Toropova. – Текст: непосредственный // *J. Condens. Matter Phys.* – 2004. – Vol. 16. – P. 9243–9258.
92. Marais, A. Magnetic properties of the dichalcogenide FeTi_2S_4 / A. Marais, G. Villers, R. Vautier. – Текст: непосредственный // *IEEE Trans. Magn.* – 1981. – Vol. 17. – P. 2715–2717.
93. Yamasaki, T. Electronic structure of intercalated transition-metal dichalcogenides: M_xTiS_2 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}$) / T. Yamasaki, N. Suzuki, K. Motizuki. – Текст: непосредственный // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – Vol. 20. – P. 395–404.
94. Yoshioka, T. Magnetic Properties of Fe_xTiS_2 System / T. Yoshioka, Y. Tazuke. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1985. – Vol. 54. – P. 2088–2091.
95. Tazuke, Y. Spin-glass behavior of Fe_xTiS_2 / Y. Tazuke, T. Yoshioka, K. Hoshi. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – Vol. 54–57. – P. 73–74.
96. Relationship between magnetoresistance behavior and magnetic states in intercalated compounds Fe_xTiS_2 / N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, A. Podlesnyak, M. Frontzek, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Mater.* – 2023. – Vol. 7. – P. 014401.
97. Eibschütz, M. Dynamic Low-Spin—High-Spin Transition of Fe^{2+} in $1T\text{-Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \sim 1/3$) / M. Eibschütz, F. J. DiSalvo. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – Vol. 36. – P. 104–107.
98. Fe-doping-induced superconductivity in the charge-density-wave system $1T\text{-TaS}_2$ / L. J. Li, W. J. Lu, X. D. Zhu, L. S. Ling, Z. Qu, Y. P. Sun. – Текст: непосредственный // *EPL*. – 2012. – Vol. 97. – P. 67005.

99. Incoherent neutron spectra of H_xTaS_2 , a nonstoichiometric covalent tantalum hydrosulfide / C. J. Wriugh, C. Riekel, R. Schollhorn, B. C. Tofield. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1978. – Vol. 24. – P. 219–225.
100. X-ray and neutron diffraction studies of the formation and structure of hydrogen intercalated $2H-NbSe_2$ phases / L. M. Kulikov, A. A. Semenov-Kobzar, M. M. Antonova, A. A. Chechovsky, L. G. Akselrud, R. V. Skolozdra, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux. – Текст: непосредственный // *J. Alloys Compd.* – 1996. – Vol. 244. – P. 11–15.
101. Слоистые наноструктуры дисульфидов вольфрама и молибдена: процессы деинтеркаляции водорода и десорбции кислорода / Л. М. Куликов, Н. Б. Кёниг, Н. В. Шевчук, Л. Г. Аксельруд, В. Н. Давыдов. – Текст: непосредственный // *Nanosist. nanomater. nanotechol.* – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 931–940.
102. Structural transition of the $2H-TaS_2 \rightarrow 2H-MoS_2$ type during intercalation of $2H-NbSe_2$ by hydrogen / L. M. Kulikov, L. G. Akselrud, M. M. Antonova, A. A. Semenov-Kobzar. – Текст: непосредственный // *Neorg. Mater.* – 1991. – Vol. 27. – P. 1186–1191.
103. Chang, L. 1T Phase Transition Metal Dichalcogenides for Hydrogen Evolution Reaction / L. Chang, Z. Sun, Y. H. Hu. – Текст: непосредственный // *Electrochem. Energ. Rev.* – 2021. – Vol. 4. – P. 194–218.
104. Qu, Y. Hydrogenation-controlled phase transition on two-dimensional transition metal dichalcogenides and their unique physical and catalytic properties / Y. Qu, H. Pan, C. T. Kwok. – DOI 10.1038/srep34186. – Текст : электронный // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 34186. – URL: <https://www.nature.com/articles/srep34186> (дата обращения: 10.01.2024). – Режим доступа : по подписке.
105. Magnetic and topological properties in hydrogenated transition metal dichalcogenide monolayers / L. Y. Feng, R. A. B. Villaos, H. N. Cruzado, Z.-Q. Huang, C.-H. Hsu, H.-C. Hsueh, H. Lin, F.-C. Chuang. – Текст: непосредственный // *Chin. J. Phys.* – 2020. – Vol. 66. – P. 15–23.
106. Hydrogen in layer structures / M. A. Obolensky, Kh. B. Chashka, V. I. Beletsky, A. V. Basteev, V. V. Solovey. – Текст: непосредственный // *J. Hydrogen Energy.* – 1993. – Vol. 18. – P. 217–222.
107. Czachor, A. Paramagnetic Curie temperature is an arithmetic average of the interspin coupling constants / A. Czachor. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – Vol. 139. – P. 355–358.
108. Magnetic structure of low-dimensional $LiCu_2O_2$ multiferroic according to $^{63,65}Cu$ and 7Li NMR studies / A. F. Sadykov, A. P. Gerashchenko, Yu. V. Piskunov, V. V. Ogloblichev, A. G.

- Smol'nikov, S. V. Verkhovskii, A. Yu. Yakubovskii, E. A. Tishchenko, A. A. Bush. – Текст: непосредственный // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2012. – Vol. 115. – P. 666–672.
109. The surface and domain structure of NbTe₂ / D. Cukjati, A. Prodan, N. Jug, H. J. P. van Midden, P. Starowicz, E. Karič, S. W. Hla, H. Böhm, F. W. Boswell, J. C. Bennett. – Текст: непосредственный // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – Vol. 237–239. – P. 278–282.
110. Jobic, S. Anionic polymeric bonds in transition metal ditellurides / S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 169–180.
111. Specific heat of 2H-NbSe₂ in high magnetic fields / D. Sanchez, A. Junod, J. Muller, H. Berger, F. Lévy. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B Condens.* – 1995. – Vol. 204. – P. 167–175.
112. Bevolo, A. J. Specific heat of 2H-NbSe₂ / A. J. Bevolo, H. R. Shanks. – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics.* – 1974. – Vol. 45, I. 10. – P. 4644–4648.
113. Шерокалова, Е. М. Влияние интеркаляции атомов 3*d*- и 4*f*-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.
114. Suppression and inducement of the charge-density-wave state in Cr_xTiSe₂ / N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, V. G. Pleshchev, V. A. Kazantsev, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – Vol. 28. – P. 315401.
115. Coey, J.M.D. Magnetism and magnetic materials / J.M.D. Coey. – Текст: непосредственный – P.: Cambridge: Cambridge University Press, 2000. – 617 p.
116. Meerschaut, A. Crystal structure studies of the 3R-Nb_{1.09}S₂ and the 2H-NbSe₂ compounds: correlation between nonstoichiometry and stacking type (= polytypism) / A. Meerschaut, C. Deudon. – Текст: непосредственный // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – Vol. 36, I 9. – P. 1721–1727.
117. Voorhoeve-van Den Berg, J. M. Low-temperature magnetic susceptibilities of NbSe₂ containing the first-row transition metals / J. M. Voorhoeve-van Den Berg, R. C. Sherwood. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1971. – Vol. 32, I 1. – P. 167–173.
118. Linear trimer formation with antiferromagnetic ordering in 1T-CrSe₂ originating from Peierls-like instabilities and interlayer Se-Se interactions / S. Kobayashi, N. Katayama, T. Manjo, H. Ueda, C. Michioka, J. Sugiyama, Y. Sassa, O. K. Forslund, M. Månsson, K. Yoshimura, H. Sawa. – Текст: непосредственный // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – P. 14304–14315.
119. Fischer, K. H. Spin Glasses / K. H. Fischer. – Текст: непосредственный // *Phys. stat. sol.* – 1983. – Vol. 116. – P. 357–414.

120. 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.
121. Bray, A. J. Nature of the Griffiths phase / A. J. Bray. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 59. – P. 586–589.
122. Castro Neto, A. H. Non-Fermi liquid behavior and Griffiths phase in *f*-electron compounds / A. H. Castro Neto, G. Castilla, B. A. Jones. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 3531–3534.
123. Marseglia, E. A. Transition metal dichalcogenides and their intercalates / E. A. Marseglia. – Текст: непосредственный // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 3. – P. 177–216.
124. Magnetic phase transitions, metastable states, and magnetic hysteresis in the antiferromagnetic compounds $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ / N. V. Baranov, N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, Y. A. Baglaeva, A. S. Ovchinnikov, A. A. Tereshchenko, D. I. Gorbunov, A. S. Volegov, A. A. Sherstobitov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2019. – Vol. 100. – P. 024430.
125. Salamon, M. B. Colossal magnetoresistance is a Griffiths singularity / M. B. Salamon, P. Lin, S. H. Chun. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – P. 197203.
126. Growth and electronic structure studies of metal intercalated transition metal dichalcogenides M_xNbSe_2 (M: Fe and Cu) / Y. Koh, S. Cho, J. Lee, L.-X. Yang, Y. Zhang, C. He, F. Chen, D.-L. Feng, M. Arita, K. Shimada. – Текст: непосредственный // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 52. – P. 10MC15.
127. Magnetic phase transition in single crystals of the chiral helimagnet $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ / N. J. Ghimire, M. A. McGuire, D. S. Parker, B. Sipos, S. Tang, J.-Q. Yan, B. C. Sales, D. Mandrus. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. 87. – P. 104403.
128. Construction of van der Waals magnetic tunnel junction using ferromagnetic layered dichalcogenide / M. Arai, R. Moriya, N. Yabuki, S. Masubuchi, K. Ueno, T. Machida. – Текст: непосредственный // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 107. – P. 103107.
129. Hirakawa, K. The magnetic properties of iron selenide single crystals / K. Hirakawa. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1957. – Vol. 12. – P. 929–938.
130. Andresen, A. F. A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 / A. F. Andresen, J. Leciejewicz. – Текст: непосредственный // *J. Phys. France.* – 1964. – Vol. 25. – P. 574–578.
131. Thermal and magnetic properties of Fe_7Se_8 studied on single crystals / S. N. Mozgovykh, V. A. Kazantsev, D. F. Akramov, E. M. Sherokalova, N. V. Selezneva, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2023. – Vol. 180. – P. 111466.
132. Di Salvo, F. J. The effect of Fe substitution on the charge density wave in VSe_2 / F. J. Di Salvo, J. V. Waszczak. – DOI 10.1051/jphyscol:1976424. – Текст : электронный // *J. Phys.*

- Colloques. – 1976. – Vol. 37. – P. C4-157–161. – URL: <https://jphyscol.journaldephysique.org/articles/jphyscol/abs/1976/04/jphyscol197637C424/jphyscol197637C424.html> (дата обращения: 19.08.2023). – Режим доступа : по подписке.
133. Eibschütz, M. Low-spin high-spin equilibria in $1T\text{-Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ ($x \leq 1/3$) 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.
134. Electrical and thermal properties of intercalation compound Fe_xTiS_2 / H. Negishi, M. Koyano, Y. Ueda, M. Sasaki, M. Inoue. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1987. – Vol. 70. – P. 203–204.
135. Propriétés magnétiques de FeTi_2S_4 et des composés $\text{Fe}_{1+\varepsilon}\text{Ti}_{2+2\varepsilon}\text{S}_4$ ($\varepsilon > 0$) / R. Vautier, A. Marais, G. Villers, M. Guittard, M. Danot, M. Spiesser. – Текст: непосредственный // *J. Phys. France.* – 1981. – Vol. 42. – P. 885–891.
136. Remnant magnetoresistance and virgin magnetic state in $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$ / N. V. Selezneva, N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, A. S. Volegov, A. A. Sherstobitov. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2021. – Vol. 519. – P. 167480.
137. Multiple magnetic states and irreversibilities in the Fe_xTiS_2 system / N. V. Selezneva, N. V. Baranov, E. M. Sherokalova, A. S. Volegov, A. A. Sherstobitov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2021. – Vol. 104. – P. 064411.
138. Field-induced magnetic phase transitions and metastable states in Tb_3Ni / A. F. Gubkin, L. S. Wu, S. E. Nikitin, A. V. Suslov, A. Podlesnyak, O. Prokhnenko, K. Prokeš, F. Yokaichiya, L. Keller, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2018. – Vol. 97. – P. 134425.
139. Magnetic properties of liquid quenched R_3Co alloys / N. V. Baranov, V. I. Pushkarski, A. E. Sviderski, H. Sassik. – Текст: непосредственный // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – Vol. 157–158. – P. 635–636.
140. The magnetization process and coercivity in random anisotropy systems / R. Ribas, B. Dieny, B. Barbara, A. Labrata. – Текст: непосредственный // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1995. – Vol. 7. – P. 3301–3313.
141. Smith, T. F. Superconductivity of $\text{TaS}_{2-x}\text{Se}_x$ layer compounds at high pressure / T. F. Smith, R. N. Shelton, R. E. Schwall. – Текст: непосредственный // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1975. – Vol. 5. – P. 1713.
142. Crystal structure, magnetic state and electrical resistivity of $\text{Fe}_{2/3}\text{Ti}(\text{S},\text{Se})_2$ as affected by anionic substitutions / N. V. Selezneva, E. M. Sherokalova, A. S. Volegov, D. A. Shishkin, N. V. Baranov. – DOI 10.1088/2053-1591/aa8eb7. – Текст : электронный // *Mater. Res. Express.* –

2017. – Vol. 4. – P. 106102. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa8eb7> (дата обращения: 15.09.2023). – Режим доступа : по подписке.
143. Crystal structure and properties of layered compounds $\text{Fe}_{0.75}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ / N. V. Selezneva, V. S. Nosovets, E. M. Sherokalova, D. A. Shishkin, N. V. Baranov. – Текст: непосредственный // *Solid State Sci.* – 2022. – Vol. 134. – P. 107049.
144. Di Salvo, F. J. Preparation and properties of a new polytype of tantalum disulfide (4Hb-TaS_2) / F. J. Di Salvo, B. G. Bagley, J. M. Voorhoeve, J. V. Waszczak. – Текст: непосредственный // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1973. – Vol. 34. – P. 1357–1362.
145. Rao, C. N. R. Transition metal sulfides / C. N. R. Rao, K. P. R. Pisharody. – Текст: непосредственный // *Prog. Solid State Chem.* – 1976. – Vol. 10. – P. 207–270.
146. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах / А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов. – Текст: непосредственный – М.: Наука, 1985. – 296 с.
147. Kumar, A. The phenomenon of negative magnetization and its implications / A. Kumar, S. M. Yusuf. – Текст: непосредственный // *Phys. Rep.* – 2015. – Vol. 556. – P. 1–34.
148. Kumar, N. On the observation of negative magnetization under zero-field-cooled process / N. Kumar, A. Sundaresan. – Текст: непосредственный // *Solid State Commun.* – 2010. – Vol. 150. – P. 1162–1164.
149. Huntley, D. R. Magnetic properties of iron-intercalated titanium diselenide / D. R. Huntley, M. J. Sienko, K. Hiebl. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1984. – Vol. 52. – P. 233–243.
150. The iron electronic characteristics and the crystal dimensionality of the phases Fe_xTiSe_2 ($x = 0.25, 0.38, 0.50$) / M. A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot, G. Calvarin. – Текст: непосредственный // *J. Solid State Chem.* – 1987. – Vol. 69. – P. 280–288.
151. Shintomi, M. Structural and magnetic properties of Fe_xTiSe_2 intercalation compounds / M. Shintomi, Y. Tazuke, H. Takahashi. – Текст: непосредственный // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 341. – P. 27–32.
152. Magnetic properties of M_xTiSe_2 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$) / Y. Tazuke, T. Miyashita, H. Nakano, R. Sasaki. – Текст: непосредственный // *Phys. Status Solidi C.* – 2006. – Vol. 3. – P. 2787–2790.
153. Oesterreicher, H. Giant intrinsic magnetic hardness / H. Oesterreicher. – Текст: непосредственный // *Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 15. – P. 341–354.
154. Teodorescu, C. M. Kittel's model for ferromagnetic domains, revised and completed, including the derivation of the magnetic hysteresis / C. M. Teodorescu. – DOI 10.1016/j.rinp.2023.106287. – Текст : электронный // *Results Phys.* – 2023. – Vol. 46. – P. 106287. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379723000803> (дата обращения: 15.09.2023). – Режим доступа : по подписке.

155. Anomalous Hall effect and magnetoresistance in the layered ferromagnet $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$: the inelastic regime / J. G. Checkelsky, M. Lee, E. Morosan, R. J. Cava, N. P. Ong. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 014433.
156. Levy, P. M. Resistivity due to domain wall scattering / P. M. Levy, S. Zhang. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 79. – P. 5110–5113.
157. Electrons in a ferromagnetic metal with a domain wall / V. K. Dugaev, J. Barnaś, A. Lusakowski, L. A. Turski. – Текст: непосредственный // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 224419.
158. Anisotropic magnetoresistance effect of intercalated ferromagnet FeTa_3S_6 / Y. Q. Miao, J. J. Guo, Z. Y. Luo, M. Z. Zhong, B. Li, X. G. Wang, Y. Z. Nie, Q. L. Xia, G. H. Guo. – Текст: непосредственный // *Front. Phys.* – 2022. – Vol. 10. – P. 847402.