

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОУ ВПО УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. А.М.Горького

*На правах рукописи*

МАКСИМОВ Вениамин Игоревич

МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА  
ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО 3d- МЕТАЛЛАМИ ДИСЕЛЕНИДА  
ТИТАНА

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Баранов Николай Викторович

Екатеринбург-2006 г.  
СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Кристаллическая структура и физические свойства дихалькогенидов титана (TiS <sub>2</sub> , TiSe <sub>2</sub> , TiTe <sub>2</sub> ).....	10
1.1.1. Кристаллическая структура дихалькогенидов титана (TiS <sub>2</sub> , TiSe <sub>2</sub> , TiTe <sub>2</sub> ).....	10
1.1.2. Особенности электронной структуры и физические свойства дихалькогенидов титана.....	14
1.2. Структура и физические свойства интеркалированных 3 <i>d</i> -металлами дихалькогенидов титана.....	24
1.2.1. Влияние интеркалирования 3 <i>d</i> -переходными металлами на структуру, магнитные и тепловые свойства дихалькогенидов титана	24
1.2.1.1. Кристаллическая структура интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана.....	25
1.2.1.2. Магнитные свойства интеркалированных 3 <i>d</i> -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана.....	29
1.2.1.3. Основные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению в интеркалированных соединениях. Особенности спин-стекольного поведения.....	40
1.2.1.4. Тепловые свойства интеркалированных 3 <i>d</i> -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана.....	44
1.2.2. Электронная структура и кинетические свойства интеркалированных соединений дихалькогенидов титана с 3 <i>d</i> -металлами.....	47
1.3. Цели и задачи исследования.....	57
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	60
2.1. Методика приготовления и аттестация образцов.....	60
2.2. Методика измерения электрических свойств.....	63
2.3. Методы исследования магнитных свойств.....	65
2.4. Измерение теплоемкости. Методика расчета фононных спектров из	

данных по теплоемкости.....	65
ГЛАВА 3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $M_x\text{TiSe}_2$ ( $M=3d$ -МЕТАЛЛ).....	68
3.1. Состояние типа спинового стекла в системе $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$ .....	69
3.2. Индуцируемый магнитным полем фазовый переход в $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ .....	81
3.3. Магнитное состояние соединений $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ .....	87
3.4. Парамагнетизм соединений $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ .....	91
3.5. Корреляции между структурными и магнитными характеристиками соединений $M_x\text{TiSe}_2$ ( $M=3d$ - металл).....	96
3.6. Магнитные свойства интеркалированных соединений $M_x\text{TiSe}_2$ ( $M=3d$ - металл) в зависимости от скорости охлаждения образцов на последнем этапе их синтеза.....	102
3.7. Заключение по главе 3.....	115
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $M_x\text{TiSe}_2$	119
4.1. Теплоемкость системы $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ . Применение методики восстановления фононных спектров из данных по теплоемкости.....	120
4.2. Температурные зависимости электросопротивления интеркалированных систем $M_x\text{TiSe}_2$ ( $M=3d$ - металл).....	128
4.3. Возможное возвращение перехода в состояние с волной зарядовой плотности в высокоинтеркалированных соединениях.....	138
4.4. Теплоемкость систем $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ и $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$ .....	147
4.5. Магнитосопротивление интеркалированных соединений $M_x\text{TiSe}_2$ ( $M=3d$ - металл).....	157
4.6. Заключение по главе 4.....	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	167
БЛАГОДАРНОСТИ.....	169
ЛИТЕРАТУРА.....	170
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ...	180

## Введение.

Интенсивное изучение слоистых интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов ведется с начала 70-х гг. XX века и связано как с проблемой получения материалов с новыми физическими свойствами для практического применения, с одной стороны, так и с исследованием ряда особенностей электронных и решеточных свойств матриц интеркалирования, с другой [1-11]. Системы с пониженной размерностью в последние годы привлекают все возрастающий интерес исследователей, так как многие гранулированные системы, пленки, искусственные многослойные структуры и квазиодномерные системы обладают уникальными характеристиками с точки зрения их возможного практического применения. Кроме того, такие системы в ряде случаев могут выступать в качестве модельных объектов для проверки различных теорий. Дихалькогениды титана  $TiX_2$  ( $X$ - халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием наличия Ван-дер-Ваальсовой щели между трехслойными блоками («сэндвичами»)  $X-Ti-X$ , куда оказывается возможным внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов или даже целые молекулы. Как показали исследования, физические свойства соединений, получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений  $TiX_2$ . Некоторые интеркалированные соединения уже находят практическое применение, в частности, в качестве материалов для электродов литиевых батарей [1], а также для ион-селективных электродов [2, 3].

Дихалькогениды  $TiX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) обладают физическими свойствами, которые и по сей день не находят адекватного теоретического описания. В первую очередь это касается переходов типа металл-изолятор [6] и образования волны зарядовой плотности (ВЗП) в  $TiSe_2$  [8]. Образование соизмеримой ВЗП в  $TiSe_2$ , как оказалось, является достаточно редким

явлением. Более того, для ряда дихалькогенидов переходных металлов, в которых наблюдаются переходы типа волны зарядовой плотности, уже найдены правдоподобные объяснения механизмам этого явления [9]. Для соединения же  $\text{TiSe}_2$  вопрос о механизме формирования волны зарядовой плотности при охлаждении ниже 202 К остается спорным. Однако, установлено, что интеркалирование  $\text{TiSe}_2$  даже малыми концентрациями каких-либо атомов подавляет все аномалии, связанные с ВЗП. Таким образом, изучение интеркалированных соединений на основе  $\text{TiSe}_2$  в широкой области концентраций интеркалянта может оказаться плодотворным с точки зрения установления истинной природы ВЗП в  $\text{TiSe}_2$ .

Значительный интерес представляют исследования дихалькогенидов титана, интеркалированных  $3d$ -переходными металлами, атомы которых обладают незаполненными электронными оболочками и могут более эффективно участвовать в образовании химической связи. Дополнительные взаимодействия внедренных атомов с атомами матрицы приводят к деформации кристаллической решетки, изменению электропроводности, уменьшению эффективного магнитного момента внедренных магнитных атомов, возникновению различных магнитных состояний. Проведенные к настоящему времени исследования показывают, что дихалькогениды титана  $\text{TiX}_2$  ( $X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), интеркалированные атомами  $3d$ -металлов позволяют формировать структуры с чередующимися слоями "магнитных" и немагнитных ионов в кристаллической решетке, что открывает новые возможности для получения материалов с заданными свойствами. Поскольку интеркалированные дихалькогениды титана являются естественными аналогами многослойных структур с гигантским магниторезистивным эффектом, то следует ожидать, что изменения атомной и магнитной структур таких соединений под действием магнитного поля, давления, при изменении температуры или концентрации внедряемых атомов, будет сопровождаться существенными изменениями их кинетических свойств. Обнаруженный в этих материалах эффект спинового расщепления

электронных состояний позволяет рассматривать эти материалы в качестве возможных функциональных элементов в устройствах спиновой электроники.

Таким образом, актуальность исследования физических свойств интеркалированных  $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенида титана определяется, во-первых, возможностями использования этих объектов как модельных, во-вторых, в связи с необходимостью выяснения механизма формирования состояния ВЗП в чистом  $\text{TiSe}_2$ , в-третьих, возможностью разработки новых функциональных материалов на основе интеркалированных соединений.

В настоящей работе проведено систематическое исследование электрических, магнитных и тепловых свойств соединений на основе диселенида титана  $M_x\text{TiSe}_2$ , интеркалированных  $3d$ - переходными металлами ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) в широком интервале концентраций (до  $x=0.5$ ).

В ходе проделанной работы были получены и выносятся на защиту следующие **новые результаты**.

1) Экспериментальные данные систематического исследования магнитных, тепловых, электрических свойств интеркалированных систем  $M_x\text{TiSe}_2$ : ( $M = 3d$ -металл) в диапазоне концентраций  $x \leq 0,5$  и широком интервале температур.

2) Обнаружение корреляций между концентрационными зависимостями параметра  $c$  гексагональной структуры интеркалированных соединений и величины эффективного магнитного момента внедренного атома  $\mu_{\text{эфф}}(x)$ , что предполагает зависимость величины эффективного момента от степени гибридизации электронных состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы.

3) Установление характера магнитного состояния в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) в зависимости от сорта и концентрации внедренных атомов. Обнаружение зависимости магнитных свойств от скорости охлаждения

образцов интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) на последнем этапе синтеза.

4) Выявление температурной зависимости Паулиевского вклада  $\chi_p$  в магнитную восприимчивость от свободных электронов на примере системы  $\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ .

5) Установление влияния интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  атомами  $3d$ -металлов на жесткость решетки соединений и изменение их фононного спектра.

6) Обнаружение структурного фазового перехода в высокоинтеркалированных соединениях  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.33$ ), происходящего при охлаждении образцов ниже 120 К, что связывается с возвращением перехода в состояние с волной зарядовой плотности. Подавление перехода в состояние с ВЗП в соединениях  $M_x\text{TiSe}_2$  при малых концентрациях интеркалянта связывается с возникновением локальных искажений решетки, а его возвращение при высоком содержании внедренных атомов – перекрытием искажений и их более однородным распределением.

7) Результаты измерений магнитосопротивления поликристаллических образцов интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл).

#### **Личный вклад соискателя.**

Проведен синтез и аттестация образцов интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл). Составлены программы измерений магнитных свойств и теплоемкости, проведен анализ и обработка результатов измерений. Часть измерений магнитных свойств выполнена совместно с В.Г.Плещёвым, Н.В.Мушниковым. Проведены измерения электросопротивления и магнитосопротивления. Структурные исследования выполнены совместно с Н.В.Селезневой (Топоровой). Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

#### **Структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации – 180 страниц, включая 54 рисунка, 11 таблиц и список цитированной литературы из 106 наименований.

Основные результаты работы были доложены на трех молодежных семинарах и двух международных симпозиумах, в том числе: IV молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 30 ноября – 5 декабря 2003 г.; V молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 29 ноября – 5 декабря 2004 г.; Евразийский международный симпозиум EASTMAG-2004 “Trends in magnetism”, Красноярск, август 2004 г.; Московский международный симпозиум по магнетизму MISM-2005, Москва, 25-30 июня 2005 г.; VI молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 28 ноября – 4 декабря 2005 г.; VI молодежный семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 28 ноября – 4 декабря 2005 г.

По теме диссертации опубликовано четыре статьи в ведущих научных журналах, занимающихся проблемами физики конденсированного состояния вещества и 5 тезисов докладов по результатам работы научных семинаров, конференций.

Основные исследования по теме диссертации выполнены на кафедре физики конденсированного состояния Уральского государственного университета им.А.М.Горького, в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета им.А.М.Горького. Нейтронографические исследования, а также, частично, измерения теплоемкости проводились в Институте Пауля Шерера (Швейцария). Частично, измерения магнитных свойств проводились в центре магнитометрии Института физики металлов УрО РАН.

Исследования по теме диссертации выполнены при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32772, Программы Минобрнауки РФ «Развитие научного



потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.6945), гранта Швейцарского Национального Научного Фонда (IB7420-110849) и гранта CRDF.

## Глава 1. Литературный обзор.

### 1.1. Кристаллическая структура и физические свойства дихалькогенидов титана ( $\text{TiS}_2$ , $\text{TiSe}_2$ , $\text{TiTe}_2$ ).

В настоящей главе рассматриваются полученные ранее данные экспериментальных и теоретических исследований структуры, тепловых, электрических и магнитных свойств как самих дихалькогенидов титана, так и интеркалатов с 3d-металлами на их основе. При рассмотрении магнитных и электрических свойств особое внимание уделено соединениям  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл).

#### 1.1.1 Кристаллическая структура дихалькогенидов титана ( $\text{TiS}_2$ , $\text{TiSe}_2$ , $\text{TiTe}_2$ ).

На сегодняшний день установлено, что кристаллическая структура дихалькогенидов титана  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) относится к гексагональному типу  $\text{CdI}_2$  (пространственная  $P\bar{3}m1$  группа) [12]. Обычно ее представляют в виде блоков-сэндвичей, разделенных между собой некоторым промежутком. Сам сэндвич состоит из трех плоских атомных слоев: один слой атомов титана заключен между двумя слоями атомов халькогена. При этом атом титана оказывается в октаэдрическом (антипризматическом) окружении из шести атомов халькогена. (Рис.1.1, а,б) Внутри блоков между атомами имеет место сильная связь, преимущественно ковалентного характера. Сами сэндвичи связаны между собой слабо, преимущественно силами Ван-дер-Ваальса. Такая особенность структуры дихалькогенидов титана объясняет сильную анизотропию физических свойств, а так же возможность проведения интеркалирования. Рис.1.1,в

схематично поясняет процесс интеркалирования: чужеродные объекты (ими могут быть атомы, молекулы и даже целые кристаллические фрагменты) размещаются в Ван-дер-Ваальсовой щели между блоками-«сэндвичами» дихалькогенида.

В научной литературе, связанной с дихалькогенидами переходных металлов, часто встречаются обозначения типа  $1T\text{-TiSe}_2(D^3_{3d})$ . Употребление таких форм записи является следствием ряда некоторых общих структурных особенностей, выявленных у различных соединений типа  $TX_2$  ( $T$  – переходный металл,  $X$  – халькоген). Как считается, свойством слоистости структуры обладают и дихалькогениды других переходных металлов. Так, в обзоре [2], посвященном интеркаляции дихалькогенидов титана щелочными металлами, отмечается, что переходные металлы IV периода имеют тенденцию образовывать октаэдрическое окружение атомов металла атомами халькогена;

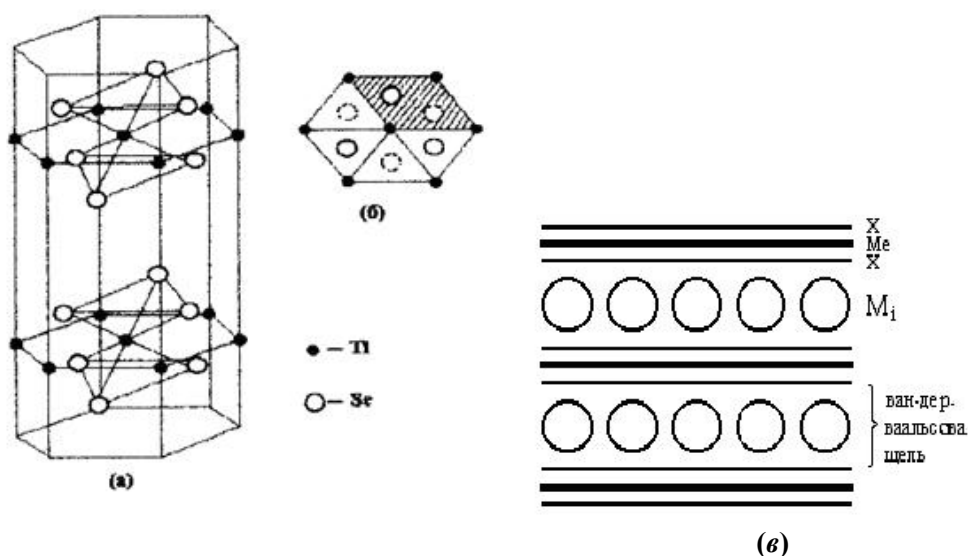


Рис.1.1. Кристаллическая структура соединений  $TiX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ): а) пространственное представление; б) проекция расположения атомов на базисную плоскость; в) схема расположения внедренных атомов в интеркалированных соединениях.

металлы VI периода образуют преимущественно слоистые структуры с призматическим окружением своих атомов атомами халькогена, а

дихалькогениды переходных элементов V периода могут существовать в виде структурных политипов с обеими вышеуказанными формами координации своих атомов атомами халькогена [7]. Поэтому в литературе, посвященной дихалькогенидам переходных металлов, принята следующая символика, характеризующая структуру дихалькогенида:

***<периодичность блоков-“сэндвичей”><тип сингонии> - <химическая формула> (<пространственная группа симметрии>).***

Например, в обозначении  $1T\text{-TiSe}_2(D^3_{3d})$  1 означает, что порядок расположения атомов в каждом блоке-«сэндвиче» повторяется, T – тригональная сингония,  $\text{TiSe}_2$  – химическая формула, отражающая стехиометрию кристалла,  $D^3_{3d}$  – пространственная группа симметрии, к которой принадлежит данный кристалл. К 1T относятся  $\text{TiX}_2$ ,  $\text{ZrX}_2$ ,  $\text{HfX}_2$ ,  $\text{VX}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$  с пространственной группой симметрии  $D^3_{3d}$ ;  $\text{NbTe}_2$ ,  $\text{TaTe}_2$  с пространственной группой симметрии  $C^3_{2h}$  и ряд других. К 2H (гексагональная сингония) относятся  $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ ,  $\text{Ta}_{1+x}\text{Se}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ . Ромбоэдрической сингонией 3R (но при этом с принадлежностью к различным пространственным группам) могут обладать  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$ . Найдены модификации 4Ha –  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$  и 6R –  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$ . (Более подробно см. [5].)

Вернувшись к рис.1а, можно отметить, что, несмотря на формальную принадлежность семейства  $\text{TiX}_2$  к группе 1T (тригональная сингония), для описания представленной кристаллической структуры более удобно выбрать элементарную ячейку гексагональной сингонии. Так было сделано в работе [12]. В таблице 1.1 приведены параметры элементарных ячеек и ширин Вандер-Ваальсовых щелей соединений  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ ,  $\text{TiTe}_2$  согласно [12] в Å. (Эти же значения параметров элементарных ячеек (с небольшим расхождением в четвертом знаке) приводятся в карточках картотеки PDF 2 [13] 15-853, 30-1383, 32-1388 для каждого из вышеуказанных соединений соответственно.)

Таблица 1.1. Кристаллографические параметры  $a_0$ ,  $c_0$  и ширина Ван-дер-Ваальсовой щели  $dT_X$ , а также отношения  $dT_X/a_0$  и  $c_0/a_0$   $TiS_2$ ,  $TiSe_2$ ,  $TiTe_2$ .

Соединение	Параметр $a_0$ , Å	Параметр $c_0$ , Å	Ширина щели, $dT_X$ , Å	$dT_X/a_0$	$c_0/a_0$
$TiS_2$	3,407	5,695	2,426	0,712	1,672
$TiSe_2$	3,540	6,008	2,554	0,722	1,697
$TiTe_2$	3,766	6,491	2,717	0,721	1,724

Таблица 2.1. Оценка толщины "сэндвичей" в дихалькогенидах титана в зависимости от халькогена.

	$TiS_2$	$TiSe_2$	$TiTe_2$
$c_0-dT_X$ , Å	3,269	3,454	3,774
$dT_X/(c_0-dT_X)$	0,742	0,739	0,719

Из таблицы 1.1 видно, что при образовании соединения титана с халькогеном, имеющим больший порядковый номер в таблице Менделеева, все кристаллографические параметры возрастают. Оценить толщину самого сэндвича можно, вычитая из параметра  $c_0$  значение ширины щели. Как следует из таблицы 2.1, геометрическая ширина слоя дихалькогенида при переходе от  $TiS_2$  к  $TiTe_2$  тоже увеличивается. Однако, относительное расстояние между слоями халькогена (выраженное в толщине слоя сэндвича) уменьшается. Вместе с тем размеры ионов в ряду  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  увеличиваются. (В работе [14] приведена оценка увеличения ионного радиуса  $Te^{2-}$  в сравнении с  $Se^{2-}$  и сопоставление этих данных с изменением размеров Ван-дер-Ваальсовой щели при переходе от  $TiSe_2$  к  $TiTe_2$ , что позволило сделать заключение об уменьшении "физической" ширины расстояния между сэндвичами в соединении  $TiTe_2$  по сравнению с  $TiSe_2$ .) Все это позволяет сделать вывод об усилении взаимодействия между слоями при переходе от  $TiS_2$  к  $TiTe_2$ .

Наличие Ван-дер-Ваальсовых щелей в слоистых дихалькогенидах титана является одним из условий для реализации интеркалирования. При этом имеют место некоторые различия в кристаллографических параметрах элементарных ячеек членов семейства дихалькогенидов титана. Принимая во

внимание рост величины ионного радиуса халькогена с ростом его порядкового номера в таблице Менделеева, можно сделать выводы о разном величине межблочных взаимодействий в различных дихалькогенидах и об изменении значений «физической» ширины щели в них. Все это, несомненно, должно сказываться и на различии в свойствах соединений, получаемых интеркалirованием атомов одного сорта в разные дихалькогениды титана.

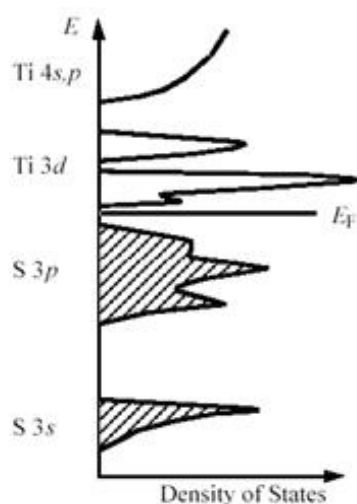
Еще одной особенностью структуры соединений  $TiX_2$  является наличие неэквивалентных свободных позиций для интеркалируемых в Ван-дер-Ваальсовы щели атомов – позиций октаэдрического и тетраэдрического окружения атомов халькогена [15]. Как следует из экспериментальных данных, предпочтительность к их заполнению при интеркаляции определяется степенью ковалентности связей матрицы интеркалирования и величиной ионного радиуса внедряемых в дихалькогенид объектов [15].

### *1.1.2 Особенности электронной структуры и физические свойства дихалькогенидов титана.*

К настоящему времени выполнено уже большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных электронной структуре слоистых дихалькогенидов титана. Для получения представлений о их характере и направленности лучшим будет обратиться к обзору [5] где приведены краткие характеристики, цели исследований и основные результаты (до 1990-х гг.). Из более поздних теоретических работ можно выделить публикации [16-17], на которые часто ссылаются при интерпретации физических свойств как  $TiX_2$ , так и их интеркалированных соединений.

Как отмечает автор обзора [7], электронная структура дихалькогенидов титана  $TiX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) может быть представлена схемой рисунка 2.1. На этом рисунке изображена зависимость плотности электронных состояний от энергии в соединении  $TiS_2$ ; для  $TiSe_2$  и  $TiTe_2$ , как считается, имеет место

аналогичная картина. Узкая зона в самой нижней части схемы составлена главным образом из  $3s$  электронных состояний серы. Далее, вверх по энергии, идет зона  $S 3p$  состояний (шириной около 6 эВ). Затем следует зона  $3d$  состояний титана (отделенная от  $S 3p$  состояний щелью шириной около 0.2 эВ). Выше расположены состояния  $Ti 4s, 4p$ . Вследствие гибридизации все указанные состояния являются смешанными, метки орбиталей указывают на то, что вклад этих состояний в данной зоне является преобладающим. Число валентных электронов на элементарную ячейку  $TiS_2$  является в точности таким, какое требуется для заполнения  $S 3s$  и  $3p$  зон. Поэтому состояния  $Ti 3d$  должны быть полностью пустыми и  $TiS_2$  определен таким образом как узкощелевой полупроводник [7]. В случае же  $TiSe_2$  и  $TiTe_2$  имеет место перекрытие между состояниями  $Se 4p$  ( $Te 5p$ ) и  $Ti 3d$ , что делает эти



*Рис.2.1. Схема электронной структуры соединений дихалькогенидов титана на примере  $TiS_2$  (из работы [7]).*

вещества полуметаллами [5, 7, 16].

Вышеописанная картина электронной структуры слоистых дихалькогенидов титана является, конечно, лишь грубым обобщением результатов теоретических и экспериментальных исследований. Однако, всё многообразие полученных экспериментальных данных не удаётся описать в рамках какого-либо одного из существующих ныне теоретических подходов [5]. Поэтому последующие теоретические работы были направлены на выяснение роли корреляционных эффектов в электронно-дырочной плазме слоистого материала, на общее рассмотрение природы атомных состояний

(из которых образуются зоны) и установление степени гибридизации  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - орбиталей, на установление значений величин междузонных промежутков и перекрытий, на уточнение соотношений между ковалентностью и ионностью связей и электронных конфигураций атомов в кристалле, на уточнение длин и углов связей, на построение точной картины дисперсии зон [5, стр. 216 - 232]. Однако, полученные различными методиками данные привели к достаточно противоречивой картине; природа целого ряда экспериментальных фактов осталась не раскрытой [5, стр. 232 - 234].

В литературе нет точного ответа на вопрос, чем является  $\text{TiS}_2$  с точки зрения зонной теории – полупроводником или полуметаллом. Результаты ранних исследований по изучению оптических свойств этого соединения указали на его полупроводниковый характер [5]. Исследованиями электросопротивления и термоЭДС были обнаружены полуметаллические свойства  $\text{TiS}_2$  [18, 19]. Ряд экспериментальных работ, основанных на методах фотоэмиссионной рентгеновской спектроскопии [5] указывают на наличие щели между верхней валентной зоной и зоной проводимости в этом соединении (порядка 0.2 эВ). Расчеты зонной структуры методом *ab-initio* с использованием локализованных сферических волн показывают наличие щели величиной порядка 1 эВ в однослойной пластинке  $\text{TiS}_2$ ; эта щель уменьшается с увеличением числа слоев дихалькогенида и исчезает, когда число блоков-“сэндвичей” становится больше одиннадцати [16]. Полученный результат авторы [16] связывают с квазидвумерностью структуры и усилением роли межслоевых взаимодействий в соединениях  $\text{TiX}_2$ . Вместе с тем, на ранних этапах исследования аналогичная неясность существовала и вокруг соединения  $\text{TiSe}_2$ : первые оптические исследования указывали на то, что это полупроводник [5]. Однако, на сегодняшний день считается установленным, что соединение  $\text{TiSe}_2$  (так же как и  $\text{TiTe}_2$ ) является полуметаллом. Укажем здесь же, что концентрация носителей заряда во всех соединениях  $\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) по порядку величины равна  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  [5,

стр.26]; такое ее высокое значение объясняется наличием избыточных атомов титана, находящихся в Ван-дер-Ваальсовых щелях, т.е. самоинтеркаляцией.

Не менее важной проблемой, связанной с электронной структурой слоистых дихалькогенидов титана, является наличие волны зарядовой плотности в соединении  $TiSe_2$  при охлаждении ниже 202 К. В кристаллической решетке дихалькогенидов Ван-дер-Ваальсовы пустоты могут заполняться атомами металла, приводя к образованию нестехиометрических или стехиометрических фаз [5]. Установлено, что в системах  $TiSe_2$ ,  $TiTe_2$  возможен непрерывный переход от одного структурного типа к другому:  $TiSe_2$ - $TiSe$ ,  $TiTe_2$ - $TiTe$  через двухфазные состояния [5]. Склонность дихалькогенидов переходных металлов к образованию нестехиометрических фаз является довольно общим свойством. Проявление нестехиометрии может резко изменять физические свойства, например, электрические; даже незначительные отклонения от стехиометрии приводят к металлическому характеру проводимости  $TiS_2$  [5].

В работе [5] выделено два класса фазовых переходов слоистых дихалькогенидов.

I - фазовые превращения между различными полиморфными модификациями (политипами), сопровождающиеся значительной перестройкой структуры и протекающие при повышенных температурах.

II - превращения внутри какой-либо определенной модификации с образованием сверхструктуры или переходом в сверхпроводящее состояние; такие превращения происходят в области низких температур [5].

В общем случае, структурные изменения начинаются при некоторой температуре  $T_0$ , ниже которой образовавшаяся сверхрешетка не имеет той же периодичности, что и исходная гексагональная решетка. В результате такого структурного превращения образуется несоизмеримая сверхрешетка. При дальнейшем понижении температуры образуется соизмеримая сверхрешетка. Температура перехода к соизмеримой решетке обозначается символом  $T_d$  ( $T_d < T_0$ ). Такой переход обычно является переходом первого рода [5, стр.22].



Фазовые превращения, обусловленные образованием сверхструктуры, характерны для  $\text{TiSe}_2$ .

Первыми работами по исследованию аномалий, получивших название волн зарядовой плотности, в слоистых дихалькогенидах можно указать эксперименты по дифракции электронов [20-21] и нейтронографические исследования [22], которыми было выявлено образование сверхрешеток. Позднее в некоторых из этих материалов были найдены резистивные аномалии, аномалии на температурных зависимостях удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости в точках, соответствующих данному структурному переходу [8-9]. Впоследствии выяснилось, что образование соизмеримой сверхрешетки (как в  $\text{TiSe}_2$ ) вследствие такого перехода является достаточно редким явлением. Более того, для ряда дихалькогенидов переходных металлов, подвергающихся переходам типа волн зарядовой плотности, уже найдены правдоподобные объяснения механизмам этого явления [9, 22]. Для соединения же  $\text{TiSe}_2$  вопрос о механизме формирования волны зарядовой плотности при охлаждении ниже 202 К остается спорным. Как отмечено в обзоре [5], механизм структурного фазового перехода  $\text{TiSe}_2$  обычно рассматривается согласно одной из трех моделей: экситонного изолятора [23], антиферроэлектрического перехода [24] и зонного эффекта Яна-Теллера [25]. В последних исследованиях, направленных на выяснение причин фазового перехода в образцах  $\text{TiSe}_2$  с охлаждением их ниже 202 К, был использован метод рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (синхротронное излучение) [26]. Была уточнена дисперсия зон в  $\text{TiSe}_2$  в направлениях  $\Gamma$ -К и L-N в обратном пространстве и обнаружена непрямая щель малых размеров между валентной зоной и зоной проводимости при 260 К (т.е. выше температуры перехода) [26]. Эта щель расширяется при охлаждении соединения ниже точки перехода 202 К. По мнению авторов работы [26], само наличие щели является условием для реализации электронно-дырочного спаривания. Таким образом, ниже точки перехода экситонный механизм приводит к расщеплению зоны проводимости в

области незаполненных состояний. По этой же причине дно зоны проводимости в состоянии с волной зарядовой плотности чистого диселенида титана не перекрывает вершину валентной зоны, которая, к тому же, еще и смещается вниз по энергии. Дополнительно надо отметить, что зона проводимости в  $\text{TiSe}_2$  является вырожденной. Такие изменения зонной структуры названы непрямым (зонным) эффектом Яна-Теллера. Переход в состояние с волной зарядовой плотности в чистом диселениде титана с понижением температуры считается переходом «полупроводник-полупроводник», только ниже точки перехода непрямая щель между валентной зоной и зоной проводимости уширяется. Таким образом, авторы работы [26] делают вывод о ведущей роли экситонного механизма совместно с зонным эффектом Яна-Теллера в формировании волны зарядовой плотности в  $\text{TiSe}_2$ . В работе [27] причиной фазового перехода в  $\text{TiSe}_2$  называется «изначальная антиферроэлектрическая нестабильность» (incipient antiferroelectric instability). Авторы этой работы, взяв за основу результаты экспериментального исследования [28] теплового диффузного рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на  $\text{TiSe}_2$  в окрестности аномалии, предложили теоретическую модель смягчения фононной моды в окрестности зоны Бриллюэна и получили результаты, согласующиеся с экспериментальными. Состояние волны зарядовой плотности, по их мнению, формируется нестабильным антиферроэлектрическим состоянием, которое управляется ангармоническими электрон-фононными взаимодействиями; при этом экситонный механизм должен быть отвергнут – делают окончательный вывод авторы работы [27]. Таким образом, при наличии общего понимания природы образования волн зарядовой плотности, механизм протекания этого процесса в соединении  $\text{TiSe}_2$  и на сегодняшний день остается предметом дискуссий. (Интересно отметить, что в физических свойствах соединений  $\text{TiS}_2$  и  $\text{TiTe}_2$  не обнаружено аномалий, подобных наблюдаемой в  $\text{TiSe}_2$ .)

И в заключение этого подраздела для полноты картины хотелось бы кратко охарактеризовать основные физические свойства соединений  $\text{TiX}_2$  ( $X$

= S, Se, Te). Как уже ясно из вышенаписанного, все представители семейства дихалькогенидов титана проявляют свойства полуметаллов (исключение составляет  $TiS_2$ , для которого согласно экспериментальным данным оптических исследований фотоэмиссионных спектров характерны свойства полупроводника), имеет место анизотропия физических свойств. Для соединения  $TiSe_2$  в окрестности температуры 202 К характерны аномалии физических свойств, связанные с волной зарядовой плотности.

#### *1.1.2.1. Электрические свойства соединений $TiX_2$ .*

К сожалению, данные научной литературы характеризуются неоднозначностью результатов, касающихся электрических свойств дихалькогенидов титана. Главным образом это связано со спецификой  $TiX_2$ -материалов. Во-первых, имеют место трудности в приготовлении образцов. Как показывает практика, на базе дихалькогенидов титана трудно приготовить интеркалированный материал с наперед точно заданными физическими характеристиками. Этому мешает существование самоинтеркалированных фаз, создающих трудности при синтезе материалов определенной чистоты, их политипизм, наличие возможностей для различных упорядочений посторонних примесей в Ван-дер-Ваальсовых щелях дихалькогенида. Указанные факторы приводят к зависимости структуры и свойств образцов от условий синтеза (см., напр., [8]). Для дихалькогенидов титана также характерна нестойкость материалов к химическому разложению при определенных внешних условиях. С другой стороны, имеют место технические трудности в проведении экспериментов с образцами дихалькогенидов (к ним относятся крепление контактов, создание значительных градиентов температур на малых линейных областях образцов и др.). Поэтому для ряда экспериментальных данных, формально относящихся к образцам одинакового химического состава, характерны количественные расхождения. В частности, например, это относится к

измерениям термоЭДС, эффекта Холла и магнетосопротивления. Поэтому ниже приводится только та часть информации, на которой заострено наибольшее внимание в научной литературе.

Как отмечалось выше, соединения  $TiX_2$  обладают электронным типом проводимости с концентрацией свободных носителей заряда около  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Эти данные получены из измерений коэффициента Холла. Исследования, проведенные на монокристаллах, выявили анизотропию в электрических свойствах при измерениях вдоль плоскостей атомных слоев и перпендикулярно к ним [5, 8, 29, 30]. Однако, отношения  $\rho_c/\rho_a$  (здесь и далее  $\rho_c$  – удельное сопротивление в направлении перпендикулярно к плоскостям атомных слоев,  $\rho_a$  - параллельно слоям) у слоистых дихалькогенидов титана невелики,  $\rho_c/\rho_a \sim 1 \div 10$ . Так, для  $TiSe_2$   $\rho_c/\rho_a \approx 2.5$  [8]; для  $TiTe_2$  данные отсутствуют.

Температурная зависимость электросопротивления  $TiS_2$  в температурной области 10 - 400 К пропорциональна  $T^m$ , где показатель степени  $m \approx 2$  [18]. Отклонения от стехиометрии состава в сторону увеличения содержания титана уменьшают значение показателя степени  $m$ .

Температурная зависимость электросопротивления в соединении  $TiSe_2$  (рис. 3.1.) на участке низких температур в целом показывает его рост с ростом

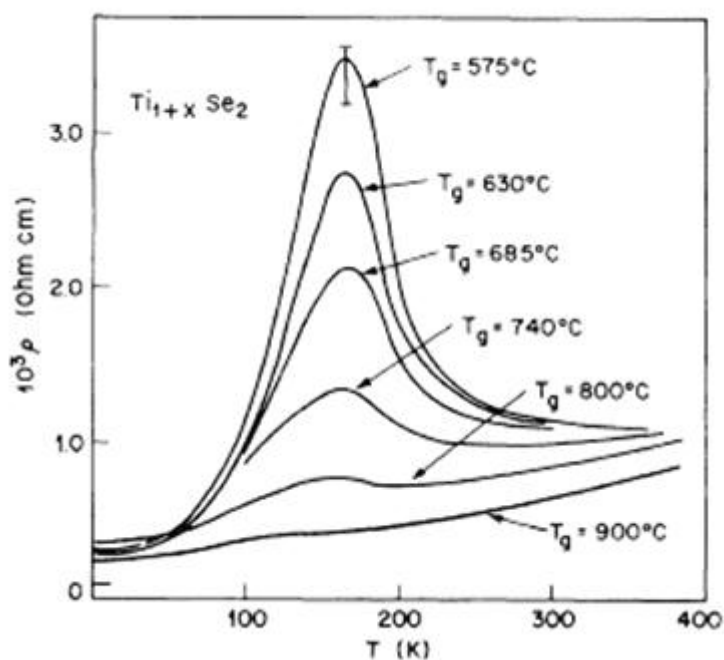


Рис. 3.1. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллических образцов  $Ti_{1+x}Se_2$  ( $\rho \perp c$ ), выращенных при различных температурах [8].

температуры и при этом имеет широкий пик с максимумом около 165 - 200 К, величина которого сильно зависит от температуры синтеза соединения [8]. Отклонения от стехиометрии, примеси, замещения селена серой до 50% в этом соединении подавляют данную температурную аномалию [8].

Зависимость сопротивления  $\rho(T)$  соединения  $TiTe_2$  имеет металлический тип (т.е. линейна в области высоких температур) [29, 30]. (Для соединения  $TiTe_2$  из измерений термоЭДС, константы Холла, электросопротивления были вычислены значения концентраций свободных носителей зарядов – электронов и дырок, а так же их подвижности при 300 К:  $n=11.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $p=6.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>;  $\mu_n=28$  см<sup>2</sup>/В сек,  $\mu_p=43$  см<sup>2</sup>/В сек [19]. Эффект Холла в  $TiTe_2$  представлен вкладами электронов и дырок, которые почти компенсируют друг друга. ТермоЭДС показывает изменение знака при температуре 125 К. Как считают авторы [29], транспортные свойства  $TiTe_2$  могут быть легко объяснимы простой моделью двух типов носителей заряда.)

#### 1.1.2.2. Тепловые свойства соединений $TiX_2$ .

Зависимость удельной теплоемкости этих веществ от температуры имеет вид, наиболее характерный для любых твердых тел. Исследования, проведенные на монокристалле  $TiS_2$ , показали, что в области низких температур ( $T < 5$  К) температурная кривая удельной теплоемкости следует закону Дебая

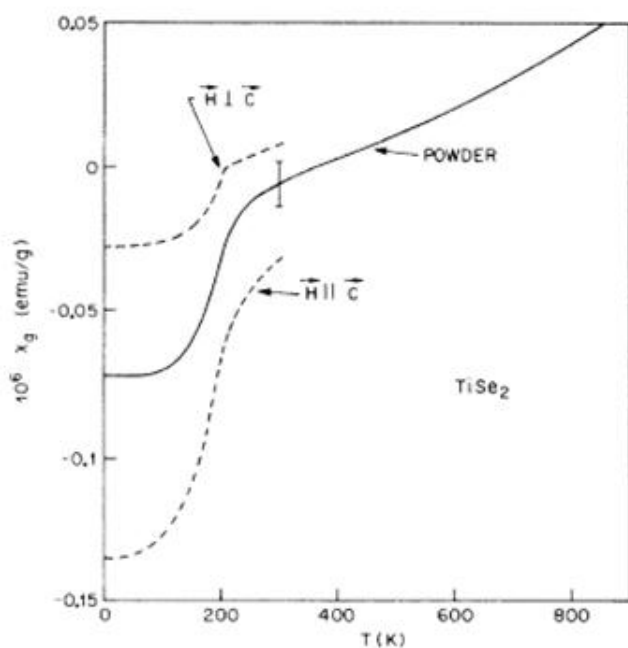
$$C = \gamma T + \beta T^3$$

при этом  $\gamma$  составляет 0,8-2 мДж/(моль  $K^2$ ) а температура Дебая – порядка 235-240 К [31]. Однако, в области высоких температур закон Дебая для этого соединения не выполняется; экспериментальную кривую удалось описать суммой вкладов Дебаевского и Эйнштейновского со значениями параметров температур Дебая и Эйнштейна [31]. Качественно аналогичные данные были получены при измерении температурных зависимостей теплоемкостей на соединениях  $TiSe_2$  и  $TiTe_2$  за исключением того, что на температурной зависимости теплоемкости, измеренной на монокристалле  $TiSe_2$  массой порядка 0.3 мг был обнаружен небольшой пик в окрестности 200 К, связываемый с волной зарядовой плотности в этом соединении [32].

### *1.1.2.3. Магнитные свойства соединений $TiX_2$ .*

По своим магнитным свойствам все члены семейства  $TiX_2$  относятся к парамагнетикам Паули. Для таких веществ характерен незначительный рост

*Рис.4.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $TiSe_2$ . Данные получены из измерений на монокристалле и поликристаллическом порошковом образце [8].*



магнитной восприимчивости с ростом температуры. Опять же, для соединения  $\text{TiSe}_2$  (рис.4.1.) характерна аномалия: при охлаждении ниже 200 К значение магнитной восприимчивости резко уменьшается, при этом в значительной степени проявляется анизотропия [8]. Указанная аномалия магнитных свойств связывается с образованием энергетической щели на уровне Ферми в электронном спектре соединения, что вызвано формированием соизмеримой сверхструктуры с охлаждением образцов ниже точки перехода в состояние с волной зарядовой плотности. Для соединения  $\text{TiTe}_2$  на температурной зависимости магнитной восприимчивости была найдена небольшая аномалия и температурный гистерезис в окрестности  $T = 150$  К, однако на температурных зависимостях электросопротивления этого соединения никаких аномалий не наблюдается [29, 30].

Таким образом, электронная структура дихалькогенидов титана понята в общих чертах. Как кажется, огромное влияние на физические свойства этих соединений оказывают отклонения от стехиометрии, дефекты и примеси.

## **1.2. Структура и физические свойства интеркалированных 3d-металлами дихалькогенидов титана.**

### *1.2.1. Влияние интеркалирования 3d- переходных металлов на структуру, магнитные и тепловые свойства дихалькогенидов титана.*

При обсуждении физических свойств интеркалированных соединений выделяют группы объектов, служащих интеркалянтами: 1) щелочные и нормальные металлы, включая Cu и Ag; 2) 3d- переходные металлы; 3) молекулы, неорганические и органические [7]. При этом двумя наиболее важными следствиями интеркаляции являются: 1) перенос заряда в матрицу интеркалирования со стороны внедренных объектов; 2) изменения в кристаллической структуре дихалькогенида [7]. Однако, анализируя имеющиеся в литературе многочисленные данные, кажется трудным выделить какую-либо общую закономерность в изменениях физических свойств дихалькогенидов вследствие интеркалирования; закономерность, которой подчинялись бы все интеркалированные соединения независимо от внедряемых в дихалькогенид объектов.

#### *1.2.1.1. Кристаллическая структура интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана.*

Как показали исследования, структурные изменения в результате интеркаляции дихалькогенидов титана могут иметь свои специфические особенности, определяющиеся исключительно интеркалированным объектом. Даже в соединениях, полученных в результате интеркаляции металлами, относящимися к одному ряду, могут быть обнаружены существенные структурные отличия. Согласно результатам структурных



исследований, проведенных на интеркалированных соединениях слоистых дихалькогенидов, получается, что структура интеркалатов зависит от сорта и концентрации внедряемых в дихалькогенид чужеродных атомов. Кроме того, на структурные особенности образцов интеркалированных дихалькогенидов могут оказывать влияние условия синтеза соединений. Характеристики условий синтеза, такие как температура, продолжительность гомогенизационного отжига объектов, скорость охлаждения образцов от температуры синтеза до комнатной, могут являться управляющими факторами в формировании упорядочений интеркалированных атомов и вакансий в Ван-дер-Ваальсовых щелях дихалькогенида [15].

Однако, вопрос о структуре интеркалатов кажется еще более сложным, чем это описано в [15]. Дополнительной иллюстрацией этому могут служить следующие факты. Как показала обработка экспериментальных данных, интеркаляция щелочными металлами  $TiS_2$  вызывает незначительные увеличения расстояний между  $X-Ti-X$  блоками и параметра  $a$  элементарной гексагональной ячейки дихалькогенида; при этом интеркаляция  $Li$  не изменяет характер структуры матрицы интеркалирования (рис 5.1, а), тогда как вставка других щелочных металлов вызывает структурное превращение  $1T \rightarrow 3R$  с призматическим окружением внедренных атомов атомами халькогена (рис. 5.1, в). Более того, при больших концентрациях интеркалированных атомов  $Na$  происходит трансформация структуры в другую  $3R$ -модификацию – уже с октаэдрическим окружением ионов  $Na$  (рис. 5.1, с) [7]. Отмечено, правда,

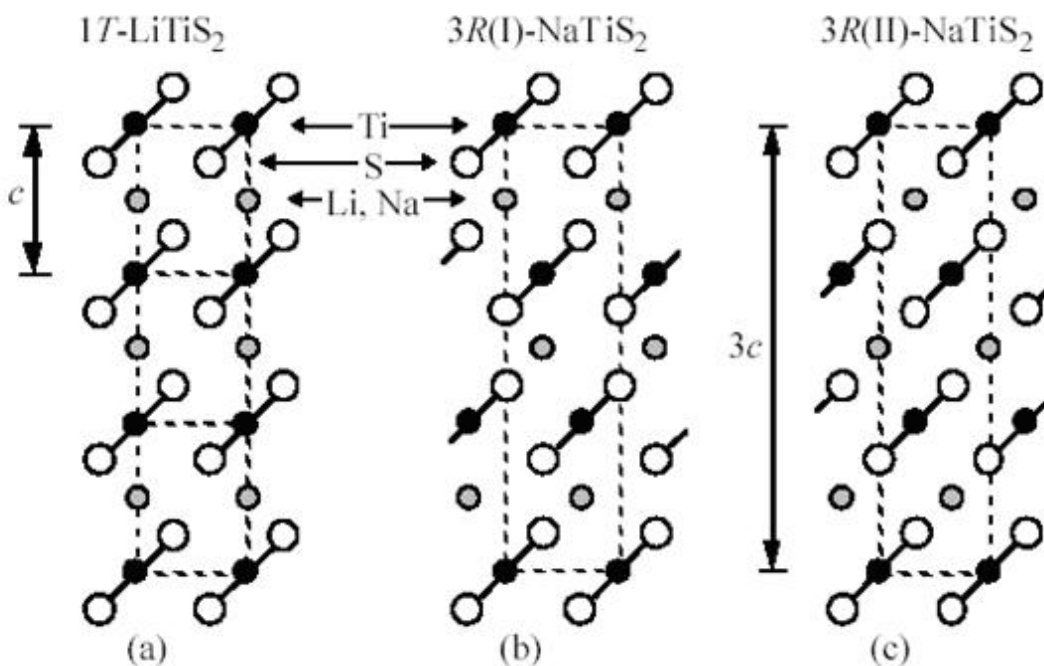


Рис. 5.1. Изменения кристаллической структуры при интеркаливании  $TiS_2$  щелочными металлами (из работы [7]).

что такое явление может быть характерно только для малых размеров кристаллитов; в больших кристаллах оно может быть подавлено дефектами, так как требует сдвига сэндвичей дихалькогенида друг относительно друга [7]. Как будет показано в дальнейшем, интеркалирование дихалькогенидов титана  $3d$ -переходными металлами так же вызывает ряд особенных структурных изменений.

Прежде чем описывать структурные особенности интеркалированных соединений дихалькогенидов титана с Cr, Mn, Fe, Co, Ni, рассмотрим структуру соединений  $Cu_xTiS_2$ . В этих соединениях, судя по экспериментальным данным [33, 34], возможно формирование принципиально отличных друг от друга кристаллических фаз. Согласно результатам работы [33], было установлено, что монокристаллы  $Cu_xTiS_2$ , полученные газотранспортным методом (транспортёр – йод), имеют структуру шпинели. Содержание меди  $x$  в них было определено и составило около 0.326 на молекулу  $TiS_2$ . Другие образцы, исследованные в этой же работе, были получены электрохимическим методом интеркалирования с  $x = 0,21$  и  $x = 0,38$ . Они также были монокристаллами, но сохранили тип

структуры исходного соединения  $\text{TiS}_2$ . В более ранних работах [33, 35] методом твердофазных реакций были приготовлены поликристаллические образцы  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  с  $0 < x < 0.67$ . Структурные исследования показали, что при концентрации интеркалянта  $0 < x < 0.2$  тип структуры матрицы интеркалирования сохраняется, при  $0.2 < x < 0.3$  примешивается фаза шпинели, при  $x > 0.3$  образцы имеют структуру шпинели [35]. Таким образом, эти факты показывают, что разные способы приготовления образцов могут давать различные типы структур при одном и том же химическом составе.

Кристаллическая структура соединений  $M_y\text{TiX}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) интенсивно изучалась с конца 50-х и на всем протяжении 70-х г.г. XX века [36-39]. Было найдено, что при малых концентрациях интеркалянта ( $x < 0.25$ ) структурный тип матрицы интеркалирования сохраняется, а при больших концентрациях ( $0.25 < x \leq 0.5$ ) образуется структура, относящаяся к дефектному типу  $\text{NiAs}$  [36-39]. Соответствующие пространственные группы в последнем случае –  $F2/m$  ( $x=0.25$ ),  $P\bar{3}1c$  ( $x=0.38$ ),  $I2/m$  ( $x=0.50$ ), относятся к моноклинной сингонии [37-38]. Кроме того, было выяснено, что кристаллические фазы в случае высокой концентрации интеркалянта при нормальных условиях обладают беспорядочным расположением атомов в Ван-дер-Ваальсовых щелях дихалькогенида [37]. Монокристаллы, при их выращивании, получаются, однако, слоистыми и склонны к двойникованию [39]. И, вдобавок, в соединениях  $\text{NiTi}_2\text{X}_4$  ( $X=\text{S}, \text{Se}$ ) с нагреванием до 345 К наблюдаются изменения в структуре, связанные с разупорядочением атомов Ni в щели (структурный тип соединения меняется с  $I2/m$  на  $P-3m1$ ) [36].

В общем, как следует из публикаций [36-39], гексагональная структура матрицы  $\text{TiX}_2$  в результате интеркалирования  $3d$ -металлами в основном сохраняется. Лишь при высоких концентрациях атомов интеркалянта ( $x \geq 0.25$ ) может начинаться появление моноклинности. В связи с тем, что угол  $\beta$  моноклинной структуры высокоинтеркалированных составов близок к  $90^\circ$ , структурные расчеты для этих систем, как правило, проводят не отказываясь от модели гексагональной структуры. Это позволило в более поздних

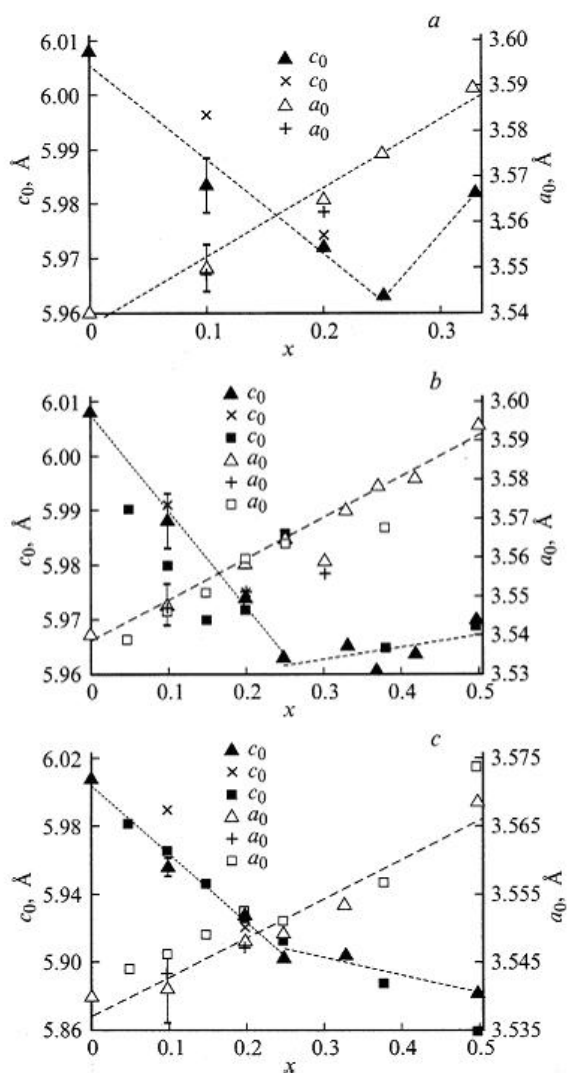


Рис.6.1. Зависимости кристаллографических параметров  $a(x)$  и  $c(x)$  гексагональной ячейки в системах  $Cr_xTiSe_2(a)$ ,  $Fe_xTiSe_2(b)$ ,  $Co_xTiSe_2(c)$  (из работы [11]). Обозначения на рисунке:  $\blacktriangle$ ,  $\times$ ,  $\triangle$ ,  $+$  - данные, полученные в работе [11];  $\times$ ,  $+$  - данные, полученные в работе [42];  $\square$ ,  $\square$  - данные, полученные в работе [37].

работах [11, 14, 40-42], выполненных на поликристаллических образцах интеркалированных соединений диселенида титана, обнаружить интересные особенности на зависимостях кристаллографических параметров от концентраций интеркалянта. В отличие от самых первых работ, посвященных структуре дихалькогенидов титана интеркалированных  $3d$ -металлами, в поздних работах [11, 14, 40-42] кристаллографические параметры интеркалированных систем указаны в модели гексагональной структуры и, таким образом, сопоставимы с параметрами элементарной ячейки матрицы интеркалирования.) На рис. 6.1 приведены зависимости  $c(x)$  гексагональной ячейки систем  $M_xTiSe_2$  ( $M=Cr, Fe, Co$ ), взятые из работ [11, 14, 40-42]. Относительно параметра  $a$  отмечено, что во всех соединениях, исследованных в [11, 14, 40-42], он испытывает монотонный рост. Согласно

же данным работ [11, 14, 42] интеркаляция диселенида титана атомами Cr, Fe, Co, Ni до  $x=0.25$  приводит к уменьшению параметра  $c$ . В основном, это связано с уменьшением ширины щели между  $X$ -Ti- $X$  блоками. Такое сжатие связывается с гибридизацией  $3d$ -состояний атомов интеркалянта с  $p$ - $d$  состояниями атомов в слое  $TiSe_2$ . То, что характер зависимости  $c(x)$  изменяется при некотором  $x$  (уменьшение  $c$  становится менее сильным (Ni, Co), прекращается (Fe), сменяется увеличением (Cr)), связывалось с переходом от разбавленного твердого раствора к концентрированному [11]. На фоне этого, рост параметра  $c$  с ростом  $x$  в соединениях  $Mn_xTiSe_2$  кажется странным [40]. Свойство марганца увеличивать решетку при интеркалировании объясняется наполовину заполненной  $3d$ -оболочкой его атомов, следовательно, их сферической симметрией, что ограничивает возможность гибридизации [40].

#### *1.2.1.2. Магнитные свойства интеркалированных $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана.*

Как показали исследования, интеркалирование дихалькогенидов титана  $3d$ -металлами существенно изменяет магнитные свойства. Для интеркалированных соединений  $TiS_2$  и  $TiSe_2$  получены самые разные магнитные состояния, включая и магнитоупорядоченные. При высоких температурах практически все дихалькогениды титана и их интеркалированные соединения являются парамагнетиками. Но с понижением температуры в системах высокоинтеркалированных образцов, как правило, обнаруживаются свойства, характерные для веществ с дальним магнитным порядком. В настоящий момент можно считать, что накоплен большой экспериментальный материал по магнитным свойствам соединений  $M_xTiS_2$  [10, 43-53]. Так, в системе  $Cr_xTiS_2$  ( $x \leq 3/4$ ) были обнаружены признаки ферромагнетизма. При этом наблюдается линейный рост температуры Кюри  $T_c$  с ростом концентрации интеркалянта в диапазонах  $2 < T_c < 30$  К при

$0.1 < x < 0.8$ . Образцы соединения  $\text{CrTiS}_2$  ( $x=1$ ), возможно, антиферромагнитны [10]. В соединениях  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  был обнаружен ферромагнитный порядок при  $x > 0.25$  [44-45], температуры Кюри лежат в достаточно широкой области  $50 < T_c < 200$  К. По данным работы [10], ферромагнетизм образцов  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  наблюдается при  $x > 0.40$ , ниже указанной концентрации интеркалянта было найдено и исследовано спин-стекляное поведение [46-47], которое, в свою очередь, в работе [48] было разделено на собственно спин-стекляное при  $x=0.10$  и кластер-стекляное при  $x=1/3$ . Образцы системы  $\text{Co}_x\text{TiS}_2$  проявляют свойства слабого ферромагнетизма в диапазоне концентраций  $0.075 \leq x \leq 1/3$ , при этом температуры Кюри составляют порядка 120-140 К. Однако, первые работы, посвященные магнитным свойствам этой системы, выявили поведение типа спинового стекла при  $x < 0.3$  [46-47] с температурами замерзания порядка 3-10 К. Дальний ферромагнитный порядок, по-видимому, характерен и для образцов системы  $\text{Ni}_x\text{TiS}_2$  ( $1/2 \leq x \leq 3/4$ ) с температурами Кюри порядка 10-17 К [10]. Монокристалл  $\text{Mn}_{0.25}\text{TiS}_2$  обладает спин-стекляными свойствами [49].

В литературе имеются некоторые данные по магнитным свойствам систем  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл). Так, в сериях  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \geq 0.25$ ) на основе магнитных измерений в области низких температур были обнаружены признаки антиферромагнитного упорядочения [54]. Нейтронографические исследования, описанные в работе [55], подтвердили наличие антиферромагнитного порядка в образцах  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . Результаты исследований [4] указывают на то, что образцы  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  при  $x=0.25$  и  $x=0.33$  проявляют поведение, характерное для кластерного стекла с температурами замерзания  $T_f$  8 и 12 К соответственно. В рамках этой же работы было отмечено поведение, соответствующее антиферромагнитному порядку с  $T_N=38$  К для соединения  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . Для остальных интеркалированных  $3d$ -металлами систем на основе диселенида титана исследования были выполнены только при  $T > 77$  К.

Интересным кажется отметить, что в интеркалатах с  $3d$ -металлами на основе дисульфида титана, несмотря на некоторую противоречивость экспериментальных данных, тенденция к установлению дальнего магнитного порядка в соединениях кажется более выраженной, чем в аналогичных соединениях на основе диселенида титана. Если обратиться к данным работ [10, 43-53] и [4, 54-55], то можно заметить, что температуры магнитных переходов в системе соединений  $Fe_xTiSe_2$  более высоки по сравнению с температурами соединений  $Fe_xTiS_2$  при равной концентрации интеркалянта. В системе  $Cr_xTiS_2$  при низких концентрациях интеркалянта уже устанавливается ферромагнетизм в области низких температур, в то время как образцы системы  $Cr_xTiSe_2$  проявляют примерно в той же области температур и аналогичном диапазоне концентраций поведение, характерное для кластерного стекла. Надо отметить, что при переходе от соединения  $TiS_2$  к соединению  $TiSe_2$  физическая ширина Ван-дер-Ваальсовой щели уменьшается, несмотря на увеличение ее геометрических размеров (см. данные таблицы 2.1). Возможно, этот факт и будет являться причиной усиления интенсивности обменного взаимодействия в интеркалированном  $3d$ -металлами дисульфиде титана по сравнению с аналогичными соединениями на основе диселенида титана. Как будет показано в дальнейшем, для интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана, по-видимому, характерно наличие конкуренции между двумя типами обменных взаимодействий – РККИ и сверхобмена – с различными механизмами, лежащими в их основе. Тенденция к ферромагнитным состояниям в  $TiS_2$  интеркалированном  $3d$ -металлами и более высокие температуры магнитных переходов, скорее, свидетельствует о большей согласованности механизмов указанных типов обмена.

Анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости соединений  $M_xTiS_2$ ,  $M_xTiSe_2$  [4, 6, 11, 14, 40-42, 53-58] в области высоких температур ( $T > 70$  К) показал следующее. В первую очередь отметим исчезновение характерных признаков волны зарядовой плотности, которые

проявляются для матрицы интеркалирования  $\text{TiSe}_2$ . Это согласуется с общим выводом, сделанным в работе [8]. Далее, внедрение атомов  $3d$ - металлов в дихалькогениды титана, обладающие парамагнетизмом Паули, приводит к значительному росту магнитной восприимчивости соединений по абсолютной величине. Зависимости  $\chi(T)$  для всех составов в области высоких температур удовлетворительно описываются выражением закона Кюри-Вейсса с учетом диамагнитного и Паулиевского парамагнитного вкладов

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad (1),$$

Здесь  $\chi_0$  – член, обусловленный наличием электронного парамагнитного и диамагнитного вкладов,  $C$  – константа Кюри,  $\theta_p$  – парамагнитная температура Кюри. При аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) предполагалось, что величина  $\chi_0$  экспериментально является температурно-независимой. При аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\chi(T)$  были получены значения параметров  $\chi_0, C, \theta_p$ .

Из данных  $C$  был вычислен эффективный момент, приходящийся на один внедренный атом, согласно следующему соотношению:

$$\mu_{eff} = \frac{1}{\mu_B^2} \sqrt{\frac{3kCM}{N_A x}} \quad (2).$$

В этой формуле  $k$ - постоянная Больцмана,  $M$ - молярная масса соединения,  $N_A$ - число Авогадро,  $x$ - концентрация интеркалянта.

Надо отметить, что имеют место расхождения в значениях магнитных характеристик, получаемых с помощью соотношений (1) и (2) (таких как эффективный магнитный момент на атом интеркалянта, парамагнитная температура, температуры магнитных переходов и пр.), для образцов соединений одного химического состава с равным содержанием интеркалянта, измерения на которых проводились различными группами экспериментаторов. В таблице 3.1 приведены диапазоны значений указанных



характеристик для соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) по данным, взятым из работ [4, 6, 11, 14, 40-42, 51, 53-54, 56]. Для интеркалированного  $3d$ -металлами дисульфида титана мы не приводим данные, поскольку наша работа посвящена систематическому исследованию только интеркалированных систем соединений на основе диселенида титана.

Таблица 3.1. Магнитные характеристики интеркалированных соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл): эффективный магнитный момент на атом интеркалянта, температурно независимый член  $\chi_0$ , температура замерзания спинового стекла, точки Кюри и Нееля (при обнаружении поведения, характерного для соответствующих магнитных состояний), магнитное состояние с указанием области температур, в которой оно было обнаружено.

Система	x	$\mu_{\text{эфф}}$ , μВ	$\chi_0$ , emu/(g Oe)	$T_f$ , К	$T_c$ ( $T_N$ ), К	$\theta_p$ , К	Магнитное состояние	Лит.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$	0.10	3.1 - 3.6	$0.12 \times 10^{-6}$ - $0.99 \times 10^{-6}$			От -6 до -11	Парамагнетик, $T \geq 4.2$ К	[4, 11, 42]
	0.20	2.9 - 3.1	$0.26 \times 10^{-6}$ - $1.15 \times 10^{-6}$			От -2 до -7	Парамагнетик, $T \geq 4.2$ К	[4, 11, 42]
	0.25	3.2 - 3.3	$0.40 \times 10^{-6}$ - $1.43 \times 10^{-6}$	8		От -17.7 до -20	Парамагнетик, $T > T_f$ . Кластерное стекло, $T < T_f$	[4, 11]
	0.33	2.6 - 3.5	$3.05 \times 10^{-6}$ $0.60 \times 10^{-6}$	12		От 0 до 12.5	Парамагнетик, $T > T_f$ . Кластерное стекло, $T < T_f$	[4, 11]
	0.5	3.6	-		38		Парамагнетик, $T > T_f$ . Антиферромагнетик, $T < T_f$	[4]
$\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$	0.05	5.27					Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
	0.1	3.2 - 5.1	$2.03 \times 10^{-6}$			От -4 до -110	Парамагнетик, $T \geq 4.2$ К	[40, 42]
	0.17	4.92					Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
	0.2	1.9	$5.07 \times 10^{-6}$			От -4 до -55	Парамагнетик, $T \geq 4.2$ К	[40, 42]
	0.25	4.9				-53	Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
	0.33	4.89				-77	Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
	0.42	5.05				-80	Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
	0.5	5.5				-160	Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[40]
$\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$	0.03	4.3	$0.53 \times 10^{-6}$	-		-3.2	Парамагнетик, $T \geq 77$ К	[54]
	0.05	4.4 - 4.9	$0.61 \times 10^{-6}$ - $0.71 \times 10^{-6}$	11		От -2.0 до -5.6	Парамагнетик, $T > T_f$ . Спиновое стекло, $T < T_f$	[11, 54]
	0.07	4.2	$0.53 \times 10^{-6}$	14		-4.3	Парамагнетик, $T > T_f$ . Спиновое стекло, $T < T_f$	[54]

Таблица 3.1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	0.10	3.2 - 4.2	0.60×10 <sup>-6</sup> - 0.95×10 <sup>-6</sup>	24		От 3.1 до -6	Парамагнетик, $T > T_f$ [54]. Спиновое стекло, $T < T_f$ [54]. Парамагнетик, $T > 4.2$ К [42]	[11, 42, 54]
	0.15	4.2	0.86×10 <sup>-6</sup>	30		-3.1	Парамагнетик, $T > T_f$ . Спиновое стекло, $T < T_f$	[54]
	0.20	2.8 - 4.0	1.11×10 <sup>-6</sup> - 1.32×10 <sup>-6</sup>		62	От -0.3 до -15	Антиферромагнетик , $T < T_N$ [54]. Парамагнетик, $T > 4.2$ К [42].	[42, 54]
	0.22	3.9	1.13×10 <sup>-6</sup>		72	2.8	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[54]
	0.25	3.9 - 4.2	1.26×10 <sup>-6</sup> - 1.49×10 <sup>-6</sup>		62 - 89	От 3.5 до -60	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[11, 54, 56]
	0.30	4.1	1.13×10 <sup>-6</sup>		85	-19.1	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[54]
	0.33	4.0	1.46×10 <sup>-6</sup>		60	-34.0	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[54]
	0.35	4.0	1.35×10 <sup>-6</sup>		60	-33.7	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[54]
	0.37	3.3	2.58×10 <sup>-6</sup>			6.5	Парамагнетик, $T > 77$ К	[11]
	0.38	4.1 - 4.2			55 - 95	От 14 до -73	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .	[56]
	0.42	3.3	1.29×10 <sup>-6</sup>			-5.1	Парамагнетик, $T > 77$ К	[11]
	0.5	3.50 - 5.37	-		-	129 – 134; 149±3	От 10 до -500	Антиферромагнетик , $T < T_N$ .

Таблица 3.1 (продолжение).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Co <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	0.1	1.7 - 2.75	(0.38÷0.75)×10 <sup>-6</sup>			От -8 до -57.5	Парамагнетик, T≥4.2 К	[6, 11, 14, 42]
	0.2	1.9 - 2.3	(1.15÷1.26)×10 <sup>-6</sup>			От -6 до -85.5	Парамагнетик, T≥4.2 К	[6, 11, 14, 42]
	0.25	2.17 - 2.3	(1.09÷1.21)×10 <sup>-6</sup>			От -53.3 до -66.1	Парамагнетик, T≥77 К	[6, 11, 14]
	0.33	1.6 - 1.7	(1.79÷1.88)×10 <sup>-6</sup>			От -65.1 до -81.1	Парамагнетик, T≥77 К	[6, 11, 14]
	0.5	1.6	(3.5÷4.2)×10 <sup>-6</sup>	-	-	-	Парамагнетик Паули, T≥4.2 К [53]. Парамагнетик, T>77 К [14]	[14, 53]
Ni <sub>x</sub> TiSe <sub>2</sub>	0.1	0.31 - 0.9	(1.18÷6.73)×10 <sup>-7</sup>			-3	Парамагнетик, T≥4.2 К	[41, 42]
	0.2	0.2	2.30×10 <sup>-7</sup>			-2	Парамагнетик, T≥4.2 К	[42]
	0.25	0.17	(5.35÷6.72)×10 <sup>-7</sup>				Парамагнетик, T≥77 К	[41]
	0.33	0.19	(4.87÷6.37)×10 <sup>-7</sup>				Парамагнетик, T≥77 К	[41]
	0.5	0.16	(0.6÷0.8)×10 <sup>-6</sup>	-	-	-	Парамагнетик, T≥77 К	[41, 53]

Количественные несоответствия магнитных характеристик соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) могут быть связаны с различием в процедурах синтеза соединений (разными температурами приготовления образцов, температурами отжига, наконец, способом охлаждения образцов соединений от температур синтеза или отжига). Можно указать и дополнительные факторы, вызывающие количественную разницу в магнитных характеристиках веществ. Ими будут: применение различных методик измерений, дающих разные погрешности; разные интервалы температур, выбранные экспериментаторами для обработки результатов; ошибки в определении химического состава синтезированных соединений и т.д. В экспериментальных данных, полученных на монокристаллах, проявляется анизотропия свойств. Еще одна особенность магнитных свойств образцов высокоинтеркалированных соединений была отмечена в работе

[51]: хорошо заметный излом на температурной кривой обратной магнитной восприимчивости с ростом температуры, как правило, в области высоких температур. Таким образом, величины эффективных магнитных моментов на атом интеркалянта в данном конкретном соединении остаются постоянными только в определенном температурном интервале, что может указывать на структурные фазовые переходы, происходящие в подрешетке интеркалированных атомов с повышением температуры за точку перехода.

Несмотря на количественные различия магнитных характеристик веществ одинакового химического состава, на качественном уровне ситуация кажется понятной, принимая во внимание пробелы в экспериментальных данных по интеркалированным *3d*-металлами диселенида и дителлурида титана.

Как уже указывалось выше, температурно-независимый член в уравнении (1) включает в себя диамагнитный вклад заполненных электронных оболочек и парамагнитную составляющую делокализованных электронов. Диамагнитная составляющая, согласно [59], может быть оценена следующим выражением:

$$\chi_d = 0.79 \times 10^{-6} \sum Z_i (r_i/a_0)^2 \quad (3)$$

где  $Z_i$  - порядковый номер элемента,  $a_0$  - борковский радиус,  $r_i$  - радиус электронной орбиты. При обработке результатов, опубликованных в [4, 6, 11] эта оценка была сделана, а в работах [4, 6] даже приведены значения парамагнитного вклада, полученные из экспериментальных данных при учете оценки величины диамагнитной составляющей. По оценкам, сделанным с помощью формулы (3), сравнивая их с величиной температурно-независимого члена, полученного путем аппроксимации экспериментальных данных для интеркалатов, можно допустить, что полную ответственность за экспериментально обнаруживаемые изменения в  $\chi_0$  с концентрацией и сортом атомов интеркалянта несет на себе парамагнитный вклад делокализованных электронов. Таким образом, в интеркалированных соединениях диамагнитный вклад  $\chi_d$  при изменении сорта атомов и величины

концентрации интеркалянта  $x$  меняется слабее, чем электронный парамагнитный вклад. Надо отметить, что порядок величины  $\chi_0$  одинаков для всех исследованных интеркалированных соединений с  $3d$  металлами ( $\chi_0 \sim 10$ – $6$  см<sup>3</sup>/г). Как можно заметить из таблицы 3.1, несмотря на некоторые расхождения полученных в разных работах данных, в целом, интеркалирование TiSe<sub>2</sub> атомами  $3d$ - металлов в малых концентрациях приводит к росту Паулиевской магнитной восприимчивости по сравнению с исходным TiSe<sub>2</sub>. В работах [4] и [11] рост  $\chi_0$  связывали с ростом плотности состояний на уровне Ферми. Надо отметить, что рост  $\chi_0$ , отождествляемый с ростом плотности состояний на уровне Ферми, согласуется с предположениями, высказанными выше относительно изменения зонной структуры дихалькогенидной матрицы при внедрении в нее атомов  $3d$ -металлов.

Как видно из таблицы 3.1, величины эффективных моментов на атом интеркалянта, полученные в разных работах для образцов соединений одинакового химического состава, имеют большие (порядка 30%) расхождения в значениях. Однако, числовые значения эффективных моментов практически во всех случаях оказались значительно ниже величин, характерных для высокоспинового состояния свободного иона  $M^{2+}$  ( $M^{3+}$  в случае Cr). Этот факт, по мнению авторов работ [4, 11], указывает на возможность частичной делокализации  $d$ -электронов, которая изменяется в зависимости от концентрации внедренных атомов. Интересен и характер поведения величины эффективного магнитного момента в зависимости от  $x$ : в работах [4, 11] было заострено внимание на существование корреляции между зависимостями  $\mu_{\text{эфф}}(x)$  и  $c(x)$  для некоторых систем  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $c$  – параметр гексагональной ячейки, отождествляемый с расстоянием между атомами титана в соседних слоях). Указанную корреляцию можно проследить с помощью данных рис.6.1 и таблицы 3.1 настоящего литобзора.

Легко видеть, что экспериментальные данные  $\mu_{\text{эфф}}$ , приведенные в [11], для железа и кобальта наиболее близки к значениям эффективных моментов

свободных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , т.е. двухвалентному состоянию интеркалированных атомов этих элементов, а для интеркалированных атомов хрома более вероятно трехвалентное состояние. При этом экспериментально полученные эффективные магнитные моменты атомов хрома, железа и кобальта оказались меньше соответствующих значений теоретически рассчитанного эффективного числа магнетонов Бора для ионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  с «замороженными» орбитальными моментами. Причиной этого может служить возможность гибридизации  $3d$  состояний внедряемых элементов с состояниями слоев  $\text{TiSe}_2$ .

Концентрационные зависимости  $\theta_p$  определяются сортом атомов внедренного в дихалькогенид  $3d$ - металла и носят сложный, зачастую немонотонный характер. Сам факт наличия ненулевых значений парамагнитных температур для интеркалированных соединений дихалькогенидов титана с  $3d$ - металлами указывает на то, что обменное взаимодействие между внедренными атомами, действительно, имеет место. В таблице 3.1 приведены данные о парамагнитных температурах Кюри. Если взять за основу данные из работ [4, 11], то можно видеть, что в случае интеркаляции дихалькогенида титана хромом при росте  $x$  от 0.10 до 0.25  $\theta_p$  имеет отрицательные значения, возрастающие по абсолютной величине с ростом  $x$ , а затем, начиная с  $x=0.33$   $\theta_p$  принимает положительные значения, возрастающие с концентрацией атомов интеркалянта. Такое поведение парамагнитной температуры для высокоинтеркалированных хромом соединений согласуется с наблюдаемыми появлениями признаков магнитного порядка при  $x=0.5$ . В составах  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  зависимость  $\theta_p(x)$  носит знакопеременный характер. Для соединений, интеркалированных Со,  $\theta_p$  имеет отрицательные, в несколько раз превышающие по абсолютной величине значения, характерные для двух предыдущих наборов составов; концентрационная зависимость  $\theta_p$  имеет минимум при  $x=0.20$ .

В работах, посвященных магнитным свойствам соединений  $\text{M}_x\text{TiS}_2$  для некоторых веществ приведены также значения магнитного момента

насыщения на внедренный атом, полученные из измерений в высоких полях. Эти значения оказались ниже соответствующих значений эффективных магнитных моментов в парамагнитной области. Такие сопоставления позволяют сделать вывод о неприменимости модели локализованных электронов к описанию магнитных свойств для данных соединений. На это же указывают и различия между величинами эффективных магнитных моментов на атом интеркалянта и эффективными моментами соответствующих свободных ионов. При этом нельзя сказать, что интеркалированные соединения на основе дихалькогенидов титана с  $3d$ -металлами относятся к зонным магнетикам в самом чистом виде, хотя, как видно из данных вышеприведенного обзора, имеет место гибридизация  $3d$ -состояний внедренного металла с верхними  $s$ - и  $p$ - состояниями дихалькогенида. Как кажется, наиболее правильным подходом к описанию физических свойств интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана является подход на основе учета коллективных магнитных возбуждений – спиновых флуктуаций. Из представленного выше материала настоящего параграфа видно, что свойства интеркалированных  $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана соответствуют промежуточному случаю между предельными представлениями – локализованных магнитных моментов и магнетизма коллективизированных электронов. Как было показано Т. Мория [60], при невозможности применения ни одной из моделей – локализованных моментов или же коллективизированных электронов – необходимо учитывать возможные изменения амплитуды локальной спиновой плотности, зависящей, в общем случае, от температуры, при этом очень важен учет пространственной корреляции спиновых флуктуаций или ближний порядок. В работе [60] представлен общий подход к рассмотрению магнитных свойств соединений, занимающих промежуточное положение с точки зрения локализации и делокализации электронов, при этом наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментом. Таким образом, изучение магнитных свойств

интеркалированных соединений дихалькогенидов титана с  $3d$ -металлами, как кажется, также может стимулировать дальнейшее развитие теории спиновых флуктуаций.

*1.2.1.3. Основные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению в интеркалированных соединениях. Особенности спин-стеклового поведения.*

Как уже ранее упоминалось, в работах [44, 45] было установлено, что при низких температурах системы  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  при  $x > 0.35$  обладают ферромагнетизмом; для высокоинтеркалированных ( $x \geq 0.25$ ) систем  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ , по-видимому, характерен антиферромагнетизм [54, 55]. Вместе с тем, экспериментально можно считать доказанным, что в интеркалированных системах на базе  $\text{TiS}_2$  можно реализовать и конкурирующие ферро-антиферро- взаимодействия: при достаточно малых количествах атомов таких элементов как Mn, Fe, Co в качестве интеркалянта интеркалированные соединения проявляют свойства спиновых стекол [48, 61]. Поведение типа спинового, а также кластерного стекла может быть реализовано и на базе диселенида титана [4, 54]. Как правило, авторы публикаций не испытывали трудностей в определении основных взаимодействий, приводящих к магнитному упорядочению в интеркалированных соединениях дихалькогенидов титана. При наличии свободных электронов, благодаря которым образцы соединений проявляют металлические свойства, можно указать, что одним из возможных видов обменного взаимодействия в этом соединении будет  $s$ - $d$  взаимодействие типа РККИ. С другой стороны, если мы предполагаем сильную гибридизацию состояний атомов «магнитного» металла и «немагнитной» матрицы интеркалирования, то это позволяет говорить о существовании сверхобменного взаимодействия в соединении.

Однако, о том, какой из видов обменного взаимодействия является преобладающим в интеркалированных соединениях дихалькогенидов титана



с  $3d$ - переходными металлами, судить трудно. Именно в связи с этой проблемой была проведена экспериментальная работа [61]. Основная задача исследования была поставлена так: заместить 5% атомов титана атомами гафния и атомами тантала в интеркалированных соединениях  $\text{Co}_{0.1}\text{TiS}_2$  и  $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$ , исследовать магнитные свойства соединений  $\text{Co}_{0.1}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{S}_2$ ,  $\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{S}_2$ , определить и сравнить температуры замерзания спинового стекла  $T_f$  в этих соединениях. Ожидалось, что замещение титана гафнием вызовет только искажение решетки (поскольку заполнение  $5d$ - электронной оболочки атома Hf аналогично заполнению  $3d$ - оболочки титана), следовательно, повлияет на интенсивность сверхобменного взаимодействия. С другой стороны, замещение титана танталом должно было вызвать как искажение решетки, так и изменение концентрации свободных носителей заряда в интеркалированном соединении (в  $5d$ - электронной оболочке атома тантала находится 3 электрона, в то время как в  $3d$ - оболочке атома титана число электронов равно двум). Это повлияет и на интенсивность сверхобменного взаимодействия, и на интенсивность взаимодействия РККИ. Исследование показало, что в случае интеркалированных соединений с железом эффект 5%-ного замещения атомов титана атомами гафния (а так же тантала) сказался на значениях  $T_f$  слабо. (Значения  $T_f$  для соединений  $\text{Fe}_{0.1}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{S}_2$ ,  $\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{S}_2$  оказались близки, а расхождения – лежащими в пределах экспериментальной ошибки.) В случае же соединений, интеркалированных кобальтом, сильное влияние замещения на  $T_f$  проявилось на соединении  $\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{S}_2$  ( $T_f$  для указанного состава оказалась меньше, приблизительно на 3 К по сравнению с  $T_f$  для составов  $\text{Co}_{0.1}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.95}\text{Hf}_{0.05}\text{S}_2$ ). Авторы, однако, не сделали однозначных выводов относительно главного вопроса своего исследования, несмотря на дополнительно проведенный анализ изменений величин парамагнитных температур Кюри и теоретический расчет обменных интегралов. В заключение статьи [61] лишь указано, что, возможно, РККИ является

доминирующим взаимодействием в составах  $\text{Co}_x\text{TiS}_2$ ; для окончательного же выяснения этого вопроса по отношению к интеркалированным соединениям дихалькогенидов титана с  $3d$ -металлами требуются дополнительные исследования.

Что касается особенностей спин-стекольного, кластер-стекольного поведения интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана, то, надо отметить, что в этом отношении проделано немного работ. Были выполнены исследования на интеркалированных соединениях  $3d$ -металлов в дисульфиде титана [44-45, 48], интеркалатах  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  [54], и ряд работ по исследованию соединений с хромом в диселениде и дителлуриде титана, свидетельствующие о спин-стекольном характере их магнитного поведения [4, 58]. Прежде чем говорить об особенностях спин-стекольного поведения в интеркалированных  $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана, отметим, что отнести вещество по его магнитным свойствам к классу спиновых стекол является довольно сложной задачей. К.Биндер в своем обзоре, посвященном физике спиновых стекол [62], определяет следующие свойства этого магнитного состояния, которые можно считать основными: 1) наличие пика на температурной кривой магнитной восприимчивости, измеренной в малых переменных магнитных полях; 2) отсутствие дальнего магнитного порядка; 3) наличие остаточной намагниченности и магнитная релаксация на протяжении достаточно длительного (макроскопического) промежутка времени. Однако, согласно последующему замечанию самого Биндера, это определение основных свойств спин-стекольного состояния в ряде случаев требует уточнения. Приведенное выше определение основано на том, что эксперимент выявляет следующие свойства спиновых (кластерных) стекол.

1) Зависимость магнитной восприимчивости от частоты изменения магнитного поля.

2) Наличие термомагнитного гистерезиса или зависимости восприимчивости ниже некоторой температуры (называемой температурой замерзания) от режима охлаждения образца.

3) Гистерезис при полном цикле перемагничивания.

4) Однонаправленная анизотропия.

Можно отметить, что свойства спиновых стекол найдены в кристаллических и аморфных веществах, в проводниках и диэлектриках, в изотропных и анизотропных соединениях. Спин-стекольное поведение впервые было выявлено в области низких температур ( $T < 50$  К) на образцах простых и благородных металлов, слабо (до 8-10 ат. %) разбавленных магнитными атомами, а также диэлектриках с химическим составом  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  [62].

Вернемся к описанию физических свойств интеркалированных систем на основе дихалькогенидов титана. Во всех изученных случаях, упомянутых выше, рассматривались в основном температурно-частотные зависимости магнитной восприимчивости, а также кривые FC и ZFC. Исследованные системы  $\text{Co}_x\text{TiS}_2$  [46],  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  [46, 48],  $\text{Mn}_x\text{TiS}_2$  [49],  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  [4],  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  [58], показали свойства, характерные для спинового или кластерного стекла.

Для систем  $\text{Co}_x\text{TiS}_2$  зависимость  $T_f(x)$  имеет немонотонный характер с максимумом в  $x=0.1$  (значение  $T_f$  при этом составляет порядка 9 К). Величина  $T_f$  для этих систем является функцией магнитного поля. По изотропии магнитных свойств соединений  $\text{Co}_x\text{TiS}_2$  был сделан вывод, что состояние спинового стекла, наблюдаемое в этой системе, возможно, является спиновым стеклом Гейзенберга.

Для систем  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  зависимость  $T_f(x)$  является линейной на участке  $0 < x < 0.1$ , а при дальнейшем увеличении  $x$  (вплоть до  $x=0.35$ ) значение  $T_f$  практически не меняется и составляет около 40 - 50 К. Величина намагниченности при этом в составах с  $x > 0.1$  выше, чем в составах с меньшим значением  $x$  ( $M=0.40 \mu_B$  при  $x=0.1$  и  $M=1.1 \mu_B$  при  $x=0.3$  на атом Fe при  $T=10$  К и  $H=10$  кЭ). Анизотропия магнитных свойств, выявленная на высокоинтеркалированных образцах этой системы [46, 48], совместно с

анализом микромагнитного поведения в рамках двумерной модели Изинга [46] позволили сделать вывод, что спин-стекольное поведение в системах  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$ , скорее, является спиновым стеклом Изинга [46]. При  $x > 0.22$  магнитное состояние образцов соединений  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  соответствует кластерному стеклу [48].

Таким образом, в интеркалированных соединениях  $M_x\text{TiS}_2$ ,  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) могут одновременно существовать два типа обменного взаимодействия с различными механизмами. Ими являются РККИ и сверхобмен. Конкуренция между ними, как кажется, обеспечивает формирование микромагнитных состояний в указанных системах. Как видно из обзореваемых данных, не последнюю роль при этом играет и сорт интеркалированных атомов  $3d$ - металлов. В целом же класс интеркалированных соединений дихалькогенидов титана  $3d$ - металлами можно отнести к магнитным системам, магнетизм которых занимает промежуточное положение между системами с локализованными и коллективизированными электронами незаполненных оболочек. Для более ясного понимания происходящих в этих соединениях магнитных явлений требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

#### *1.2.1.4. Тепловые свойства интеркалированных $3d$ -металлами соединений на основе дихалькогенидов титана.*

По поводу тепловых свойств интеркалированных  $3d$ -металлами дихалькогенидов нужно отметить, что наиболее изученными в этом отношении являются соединения  $M_x\text{TiS}_2$ . Как показали исследования [63, 64], и без того непростая ситуация относительно тепловых свойств исходного  $\text{TiS}_2$  при его интеркаляции  $3d$ -металлами значительно усложняется. Было найдено, что на характер зависимости  $C/T$  от  $T^2$  сильно влияет сорт атомов  $3d$ - металла. Далее, имеют место некоторые расхождения между данными, полученными на порошковых образцах и данными для

монокристаллов. В низкотемпературной области в температурной зависимости удельной теплоемкости интеркалированных соединений появляются магнитные вклады и аномалии типа Шоттки. Все это существенно усложняет анализ изменений тепловых свойств, происходящих в результате интеркаляции.

Эксперименты, описанные в работах [63, 64] на монокристаллах, показали следующее.

1. В области низких температур зависимость удельной теплоемкости  $C(T)$  интеркалированных соединений  $M_x\text{TiS}_2$  хорошо описывается выражением

$$C = \gamma T + \beta T^3 + C_m(T)$$

в котором первые два слагаемых представляют собой хорошо известный закон Дебая, а последний член  $C_m(T)$  назван «аномальным вкладом».

2. Величина  $\gamma$ , характеризующая электронный вклад в теплоемкость, при интеркаливании возрастает относительно исходного соединения независимо от сорта внедренных атомов (что является свидетельством роста плотности состояний на уровне Ферми вследствие гибридизации состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы); согласно [63] значения  $\gamma$  для интеркалированных соединений могут изменяться от 2 мДж/(моль  $\text{K}^2$ ) до 100 мДж/(моль  $\text{K}^2$ ). Форма концентрационных зависимостей  $\gamma(x)$  сильно зависит от сорта атомов интеркалянта и почти во всех случаях носит немонотонный характер. Во внешнем магнитном поле значение  $\gamma$  может понижаться (соединения с Fe, Co, Mn); при этом для соединения  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiSe}_2$  величина  $\gamma$  не зависит от магнитного поля напряженностью до 45 кЭ.
3. Вклад  $C_m$  в работе [64] был разделен на две части – магнитную  $C_{\text{mag}}$  и аномальный вклад  $C_a$ . Были сделаны попытки извлечь магнитный вклад, при этом «решеточный» вклад был вычислен из данных для соединения  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$  в предположении, что числовое значение

множителя  $\beta$  в формуле для теплоемкости указанного соединения является одинаковым для всех интеркалатов  $M_x\text{TiS}_2$ . Такой подход показал, что  $C_{\text{mag}} \sim T^2$  для системы  $\text{Mn}_{1/4}\text{TiS}_2$ ,  $C_{\text{mag}} \sim T^3$  для систем  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  ( $x \leq 1/3$ ), и для  $\text{Co}_{1/3}\text{TiS}_2$

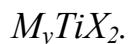
$$C_{\text{mag}} / T = \alpha (T / T_s)^2 \ln(T / T_s)$$

( $T_s$  – характеристическая температура спиновых флуктуаций,  $\alpha$  – параметр, зависящий от величины магнитного поля). Природа закономерности в первых двух случаях не ясна, последний случай соответствует модели спиновых флуктуаций.

4. Ниже 2 К в зависимостях  $C/T - T^2$  интеркалированных соединений наблюдается аномальный вклад типа Шоттки. Для системы  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  ( $x \leq 1/3$ ) этот вклад зависит от внешнего магнитного поля.
5. Приведенные в работах [63, 64] значения температур Дебая для интеркалированных соединений показывают сложные, немонотонные концентрационные зависимости. При этом сами авторы отмечают трудность интерпретации своих результатов. Во всяком случае, с довольно большой долей достоверности можно сказать, что при интеркаливании  $\text{TiS}_2$  атомами Ni до состава  $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$  происходит увеличение жесткости решетки. В остальных случаях  $M_x\text{TiS}_2$ , благодаря магнитному вкладу, ситуация не ясна.

Ясно, что полученные в работах [63, 64] результаты носят, скорее, качественный характер, поскольку проделанный анализ базировался на попытке описать данные по теплоемкости с помощью простого подбора функций для различных вкладов в теплоемкость. И, таким образом, при ясности природы экспериментально наблюдаемых аномалий в поведении температурных зависимостей теплоемкости соединений систем  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл,  $0 < x < 1$ ) остались не выясненными механизмы, приводящие к количественным закономерностям, нетипичным при наличии магнитных состояний типа спинового, кластерного стекла, дальнего магнитного порядка.

### 1.2.2. Электронная структура и кинетические свойства соединений



Транспортные свойства материалов главным образом могут быть представлены измерениями электросопротивления, термоЭДС, эффекта Холла, магнетосопротивления – в зависимости от различных факторов, таких как температура, давление, внешнее магнитное поле. Исследования эффекта Холла вместе с данными о проводимости позволяют определить концентрацию и подвижность носителей в проводнике с одним типом проводимости. Данные по магнетосопротивлению позволяют судить об особенностях электронной структуры соединения.

Анализ работ, посвященных кинетическим свойствам систем  $M_xTiS_2$  и  $M_xTiSe_2$  ( $M=3d$ - металл) показывает, что влияние интеркалирования на свойства этих соединений является достаточно специфичным: надо полагать, что оно зависит как от матрицы интеркалирования, так и от сорта внедренных атомов. В литературе подход к интерпретации кинетических свойств интеркалатов с  $3d$ -металлами выполнен достаточно разносторонне.

В первую очередь следует сказать, что зонная структура дихалькогенидов титана в результате интеркаляции  $3d$ - металлами претерпевает, по-видимому, качественные изменения. Главное из них заключается в образовании полосы локализованных состояний вблизи уровня Ферми вследствие гибридизации  $3d$ -состояний атомов интеркалянта с  $p$ - $d$  состояниями атомов в слое  $TiX_2$ . Основным свидетельством гибридизации являются данные, полученные методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии [65-67]. Ряд фактов указывает на локализацию электронных состояний в интеркалированных  $3d$ - металлами соединений, в частности, диселенида титана [11, 14] в случае внедрения атомов Cr, Fe, Co. В случае же

интеркалирования диселенида титана марганцем был сделан вывод, что гибридизация в этом случае выражена менее сильно [40]. Это способствует внесению свободных электронов в матрицу с атомами Mn в качестве интеркалянта [40]. Влияние матрицы интеркалирования на кинетические свойства интеркалированных соединений хорошо продемонстрировано в работе [14].

На эффект гибридизации и изменение зонной структуры указывают также расчеты методом самосогласованных присоединенных плоских волн, выполненные в работе [43] для соединений  $M_{1/3}\text{TiS}_2$  ( $M$  –  $3d$ - металл). Полученные результаты, надо думать, распространяются и на интеркалированные соединения диселенида (дителлурида) титана. Такие изменения в зонной структуре, очевидно, и определяют характер кинетических свойств интеркалированных  $3d$ - металлами дихалькогенидов титана. Отметим здесь же, что в отличие от описанной выше ситуации электронная структура соединений, полученных в результате интеркалирования дихалькогенидов титана щелочными металлами, может быть описана в первом приближении моделью «жесткой зоны» - зонная структура дихалькогенида в таком случае сохраняется, изменяется только лишь заполнение состояний [7].

Таким образом, одним из главных и, возможно, даже определяющих факторов, влияющих на изменения в транспортных свойствах интеркалированных дихалькогенидов, является степень гибридизации состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы интеркалирования. При этом важным фактором является то, какая часть электронов, внесенных с атомами интеркалянта, может быть делокализованной и переходить на незанятые состояния под действием внешнего электрического поля, т.е. какое количество электронов внедренных атомов может участвовать в переносе заряда.

Наиболее исследованным в отношении транспортных свойств является интеркалированный дисульфид титана (включая «самоинтеркалированные» –



т.е. с избыточным содержанием титана составы) [10, 36, 68-74]. В работах, посвященных кинетическим свойствам интеркалатов  $M_xTiS_2$  ( $M=3d$ - металл, включая титан), исследования были проведены, в основном, на монокристаллах. Исследования интеркалированных соединений на основе диселенида и дителлурида титана проводились главным образом на образцах из прессованных поликристаллических порошков.

В работах [6, 10, 11, 14, 40, 68] приведены температурные зависимости электросопротивления (проводимости) серий интеркалированных образцов различного химического состава. В большинстве случаев наблюдается рост электросопротивления (или понижение проводимости) с ростом температуры от области низких температур до комнатной, что говорит о преимущественно фононном механизме рассеяния носителей заряда в указанном интервале температур. Можно отметить такую закономерность: с ростом концентрации интеркалянта происходит понижение наклона температурной кривой электросопротивления к оси температур.

Однако, существуют экспериментальные данные, указывающие на неметаллический тип проводимости интеркалированных соединений  $M_xTiX_2$  ( $M - 3d$ -металл,  $X -$  халькоген). Как видно из рис.7.1, по температурным

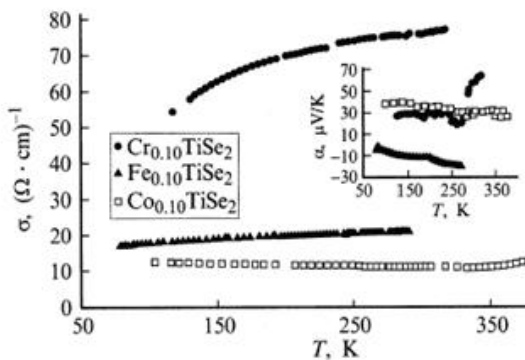


Рис. 7.1. Температурные зависимости

проводимости и термоЭДС (на вставке) для интеркалированных соединений  $M_{0.1}TiSe_2$  [11].

зависимостям проводимости соединений  $M_{0.1}TiSe_2$  ( $M - 3d$ - металл) трудно судить о типе проводимости указанных образцов. В работе [75], посвященной транспортным свойствам низкоинтеркалированных

соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  ( $x \leq 0.2$ ) также сделан вывод о неопределенном типе проводимости образцов.

Все остальные особенности температурных зависимостей электросопротивления зависят от матриц интеркалирования и от сорта атомов внедренного  $3d$  – металла. Так, например, увеличение концентрации «самоинтеркалированного» титана уменьшает показатель степени  $n$  в зависимости  $\rho(T) \sim T^n$ , в которой  $n=2$  для чистого дисульфида титана [68]. В интеркалированных  $3d$ -металлами соединениях на основе  $\text{TiSe}_2$  наблюдалось отсутствие аномалий на электросопротивлении, связанных с волной зарядовой плотности, происходящей в исходной матрице ок. 202 К с понижением температуры. Для ряда соединений, при концентрации атомов интеркалянта в пределах  $0.2 < x < 0.3$  в области низких температур возможно наблюдать некоторое повышение электросопротивления с понижением температуры, что связывается обычно с наличием слабой локализации свободных носителей заряда [10, 68-69].

Для высокоинтеркалированных магнитными атомами образцов, в которых возникает магнитный порядок в области низких температур, на кривых  $\rho(T)$  можно видеть аномалии типа локальных максимумов или изменения наклона с температурой в областях, соответствующих магнитным переходам [36, 76].

В области высоких температур исследования затруднены вследствие распада соединений (вылет халькогена из соединения [6, 36]), тем не менее, в ряде работ измерения зависимости  $\rho(T)$  были проделаны вплоть до температур 430 – 450 К. Так, в статье [36] приведены результаты измерений температурных кривых электросопротивления для соединений  $M_{0.5}\text{TiS}_2$ ,  $M_{0.5}\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Для соединений  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiS}_2$ ,  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$  на кривых  $\rho(T)$  в окрестности точки  $T=350$  К были обнаружены аномалии, заключающиеся в скачкообразном увеличении электросопротивления с повышением температуры. Такое поведение зависимостей электрического сопротивления от температуры, очевидно, связано со структурным фазовым переходом,

найденным в этой же работе [36], о котором шла речь в разделе 1.2.1.1 настоящего обзора. На основании данных работы [77] можно предполагать, что структурные переходы типа «упорядочение-разупорядочение» в подрешетке атомов интеркалянта характерны для всего ряда соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M$  –  $3d$ -металл), только происходят они при более высокой, чем в случае соединений  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiS}_2$ , температуре. Рис. 8.1, взятый из статьи [77],

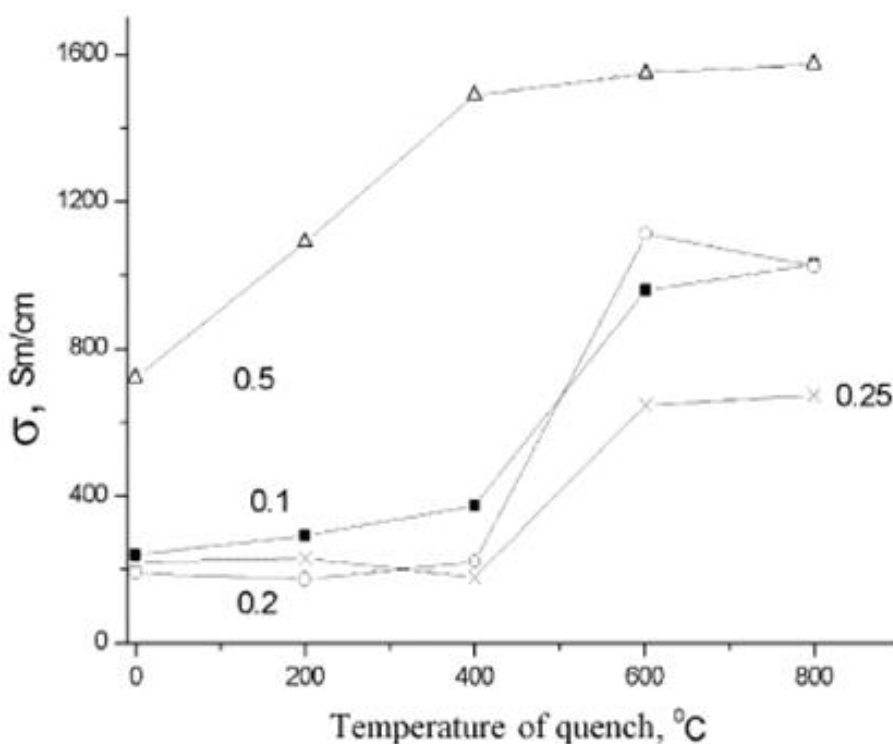


Рис. 8.1. Электропроводность образцов соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  как функция температуры их закалки в жидкий азот (от температуры последнего гомогенизационного отжига) [77].

показывает зависимость электросопротивления при комнатной температуре образцов  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  от температуры закалки образцов. Приведенный вид кривой изменения электросопротивления подобен аналогичной зависимости для сплавов  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , в которых наблюдаются структурные переходы типа «порядок-беспорядок» [78].

Источник [6] свидетельствует, что при нагревании образцов соединений  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  выше 320 – 350 К происходит переход от металлического типа проводимости к активационному.

Измерения коэффициента Холла и его температурных зависимостей были проведены на интеркалированных соединениях на основе дисульфида титана, включая «самоинтеркалаты» [10, 68-69], и на некоторых интеркалатах диселенида титана [69, 70]. Показано, что знак постоянной Холла и поведение этой величины с температурой сильно зависит от сорта и концентрации интеркалированных атомов.

Зависимости термоЭДС от температуры были измерены на соединениях  $M_x\text{TiS}_2$  [10, 68-70], включая самоинтеркалированные соединения, и  $M_x\text{TiSe}_2$ ,  $M=3d$ - металл [6, 11, 14, 40]. Как показали проведенные исследования, знак термоЭДС и форма их температурных кривых зависят как от сорта атомов интеркалянта, так и от выбора матрицы интеркалирования [10]. В целом же, для интеркалированного  $3d$ - металлами дисульфида титана можно отметить общую тенденцию: для низкоинтеркалированных образцов наблюдается монотонный рост величины термоЭДС с ростом температуры, для высокоинтеркалированных – возможна немонотонная температурная зависимость величины термоЭДС, а также изменение ее знака с температурой. Для диселенида титана, интеркалированного атомами  $3d$ -металлов, картина поведения термоЭДС в зависимости от различных факторов более сложна и запутанна [11, 14, 40].

Измерения магнитосопротивления были проведены только на низкоинтеркалированных  $3d$ -металлами образцах дисульфида титана. Магнитосопротивление соединений  $M_x\text{TiS}_2$  ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni, } x\leq 0.1$ ) [71, 73] и, более детально,  $\text{Mn}_x\text{TiS}_2$  [72] при  $0.02\leq x\leq 0.25$ , температурах 77, 4.2, 1.8 К измерялось с использованием магнитного поля величиной до 31 Тл. Для всех изученных соединений характерны отрицательные магниторезистивные эффекты (от 5% (соединение с Co) до 30% (соединение с Mn) при  $H=30$  Т), тенденция магнитосопротивления к насыщению при малых концентрациях интеркалянта (кроме  $\text{Ni}_{0.05}\text{TiS}_2$ ), небольшое отрицательное магнитосопротивление в парамагнитной области. В соединении  $\text{Fe}_{0.05}\text{TiS}_2$  был обнаружен гистерезис магнитосопротивления. Отмечается рост остаточного

сопротивления с ростом порядкового номера элемента интеркалированных атомов. Детальный анализ явления на составах  $Mn_xTiS_2$  (магнитное поле прикладывалось перпендикулярно слоям, направление тока – в плоскости слоев) показал следующее.

- 1) Форма кривых  $\Delta\rho/\rho(H)$  зависит от температуры и концентрации интеркалянта. Для состава с  $x=0.03$  зависимость  $\Delta\rho/\rho(H)$  стремится к насыщению.
- 2) в слабых полях  $\Delta\rho/\rho \sim H^m$ , где  $m$  – параметр, зависящий от концентрации интеркалянта,  $1 < m < 2$  при  $0.05 < x < 0.25$  соответственно.
- 3)  $\Delta\rho/\rho \sim (M/M_s)^2$  при  $M/M_s < 0.4$ ; при больших значениях отношения  $M/M_s$  имеет место кубическая зависимость.

Что касается интерпретации транспортных свойств интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана, то, как видно из приведенного выше обзора экспериментальных данных, все многообразие и противоречивость выявленных свойств веществ данного класса не позволяет сформировать однозначного подхода к их описанию. Так, анализируя результаты измерений коэффициента Холла интеркалированных соединений  $M_xTiS_2$ ,  $M_xTiSe_2$  ( $M=3d$ - металл) и выясняя причины появления в этих веществах большого количества свободных носителей заряда, вводят предположение о возникновении примесного уровня состояний интеркалированных атомов и об ионизации самих внедренных атомов – в случае самоинтеркалирования  $TiS_2$ , согласно рассуждениям работы [69], существуют две группы ионов,  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ , для интеркалированных соединений добавляются группы ионов  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  ( $M$  -  $3d$ - металл) [10, 71], отдающие свои электроны в матрицу. Концентрации ионов каждой группы могут зависеть от температуры, поэтому количество свободных носителей заряда в соединении будет зависеть от температуры.

Анализ температурных и концентрационных зависимостей электросопротивления интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана базируется в целом на модели Ферми-газа носителей

заряда одного типа (знака), при этом интеркалированные атомы рассматриваются как центры рассеяния носителей. Однако, как показывают экспериментальные данные электросопротивления и термоЭДС, такая модель является недостаточной, особенно для высокоинтеркалированных соединений [10, 68-69]. Попытки же применить модель двух типов носителей заряда наталкиваются на математические трудности. В свою очередь, для описания температурных зависимостей электросопротивления интеркалированных дихалькогенидов титана применяется метод разделения вкладов в электросопротивление: фононного – «внутридолинного» и «междолинного» [10, 69], рассеивающих центров – примесей и интеркалированных атомов [71, 72], взаимодействия носителей заряда с атомными и магнитными кластерами [10]. Применяемые модели для анализа поведения электросопротивления интеркалированных  $3d$ -металлами дихалькогенидов титана в зависимости от различных факторов позволяют определить остаточное сопротивление материала и времена релаксации носителей. При этом в ряде случаев для величины остаточного сопротивления, вычисленного в рамках модели, наблюдалось хорошее согласие с экспериментом [10].

При анализе результатов измерений магнитосопротивления соединений  $M_xTiS_2$  была выявлена применимость модели спиновых флуктуаций. При этом оказывается важным то, в каком ионизированном состоянии находится интеркалированный атом  $3d$ -металла [72-73].

В работах [11, 14, 40, 67] были предприняты попытки анализа концентрационных зависимостей электросопротивления соединений  $M_xTiSe_2$  ( $M=Cr, Mn, Co$ ) при комнатной температуре. Изменение электросопротивления с концентрацией интеркалянта анализировалось на основе соображений о взаимосвязи гибридизации состояний и локализации электронов в результате интеркалирования, при этом привлекались сведения из теории протекания [67]. Однако, проведенный в работах [11, 14, 40, 67] анализ не выявляет каких-либо общих закономерностей для всех

интеркалатов данного типа. Так, например, для систем  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  наблюдаются два скачкообразных изменения в концентрационной зависимости электропроводности этих составов (при переходах от  $x=0.00$  к  $x=0.05$  и при  $x=0.25$ ) при  $T=300$  К [67]. Первый случай объясняется гибридизацией состояний атомов интеркалянта с состояниями матрицы интеркалирования, что тем не менее сохраняет равновесное состояние «дырочного» газа, несмотря на «отданный» в матрицу электрон от атома Cr (предполагается, что интеркалированные атомы ионизируются до состояния  $\text{Cr}^{3+}$ ), который становится свободным. Второй случай связывается с достижением «порога протекания» в системе  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiSe}_2$ . Для системы  $\text{Cr}_{0.33}\text{TiSe}_2$  на температурной зависимости электропроводности отмечается область с активационным типом проводимости. Наличие этой области, по мнению авторов, указывает на образование щели на уровне Ферми из-за спинового расщепления гибридной зоны Cr-Ti [67]. У систем  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  эти свойства не выражены из-за более сильного сжатия решетки при интеркалировании [67]. В случае интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  атомами марганца концентрационная зависимость электросопротивления при  $T=273$  К носит немонотонный характер [40]. На начальных стадиях интеркалирования ( $x=0.05$ ) сопротивление несколько повышается по сравнению с исходным соединением  $\text{TiSe}_2$ , затем наблюдается его уменьшение до концентрации  $x=0.2$ , при дальнейшем увеличении концентрации интеркалянта происходит рост сопротивления и при  $x=0.5$  его значение опять начинает несколько превышать величину сопротивления исходного  $\text{TiSe}_2$ . Такое поведение транспортных характеристик составов  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  было интерпретировано следующим. 1) На начальных стадиях интеркалирования раствор атомов марганца в диселениде титана может считаться разбавленным, уменьшение электросопротивления увеличивается вкладом в перенос заряда  $s$ - и  $d$ - электронов, вносимых в кристаллическую решетку матрицы с атомами марганца; на этом этапе интеркаляции поведение кинетических характеристик может быть описано в рамках модели жесткой зоны; на одновременное участие в проводимости

дырок и электронов указывает и характер температурной зависимости коэффициента Зеебека для малых концентраций марганца. 2) Возрастание электросопротивления при увеличении концентрации интеркалянта может быть следствием качественного изменения электронного спектра кристалла, приводящего к заметной локализации  $d$ - электронов в узкой примесной зоне; такой вывод подтверждается поведением коэффициента Зеебека в этой области концентраций марганца [40].

В работе [14] были сопоставлены экспериментальные результаты физических свойств систем  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{Co}_x\text{TiTe}_2$ . При этом характер концентрационных зависимостей электропроводности для этих систем оказывается качественно различным. При внедрении малых количеств кобальта в  $\text{TiSe}_2$  было отмечено достаточно резкое уменьшение электропроводности по сравнению с электропроводностью матрицы, сменяющееся затем ее ростом. В противоположность этому проводимость в системе  $\text{Co}_x\text{TiTe}_2$  значительно уменьшается при увеличении содержания интеркалянта. Ход концентрационных зависимостей коэффициента Зеебека для обеих систем качественно совпадает с таковым для электропроводности, что свидетельствует о преимущественном изменении подвижности носителей заряда при внедрении кобальта. Увеличение подвижности носителей заряда в  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  может быть связано с перекрытием волновых функций электронных состояний кобальта в силу меньших расстояний между ними и с образованием частично заполненной примесной зоны. В случае же  $\text{Co}_x\text{TiTe}_2$  температурные и концентрационные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека свидетельствуют об уменьшении подвижности, которая определяется рассеянием на колебаниях решетки и на интеркалированных атомах, играющих роль рассеивающих центров. Перекрытие же электронных волновых функций кобальта в пределах одного слоя менее существенно в связи с большим расстоянием между ними, определяемом параметром  $a$  элементарной ячейки  $\text{Co}_x\text{TiTe}_2$ , и его более значительным увеличением при интеркаливании.



Таким образом, экспериментальная физическая картина транспортных свойств интеркалированных 3d-металлами соединений на основе дихалькогенидов титана является достаточно сложной и противоречивой. Подходы к точному количественному описанию явлений затруднены. В то же время практически не изучены транспортные свойства образцов  $M_x\text{TiTe}_2$ , в литературе отсутствуют данные по магнитосопротивлению высокоинтеркалированных соединений  $M_x\text{TiS}_2$  и – полностью – соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл). Отсутствуют также данные о поведении электросопротивления интеркалированных веществ  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл) в области низких температур. Не исключено, что в ряде случаев полученные ранее экспериментальные данные требуют уточнения. Вместе с тем, по нашему мнению, к результатам исследования электросопротивления на порошковых образцах и к их анализу следует относиться с осторожностью. Это связано с тем, что на абсолютную величину удельного сопротивления порошковых образцов могут оказать влияние такие факторы, как размер частиц, давление при прессовании образцов в таблетки, температура и длительность термообработки.

### 1.3. Цели и задачи исследования.

Из представленного выше литературного обзора следует, что, несмотря на многочисленность работ, посвященных физическим свойствам интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана с 3d-металлами, существует еще много пробелов в экспериментальных данных. Что касается интеркалированных 3d-металлами соединений на основе диселенида титана, то совершенно не исследованы магниторезистивные эффекты, эффекты Холла на образцах этих веществ, для многих систем этой группы нет данных о поведении температурных зависимостей электросопротивления в области температур ниже 77 К. Многие экспериментальные данные, полученные на образцах  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -

металл), кажутся противоречивыми. Остается до конца не ясной природа расхождений величин эффективного момента на атом интеркалянта с теоретически рассчитанными значениями моментов свободных ионов  $M^{2+}$  ( $M=3d$ - металл).

Таким образом, на сегодняшний день нет систематического исследования физических свойств соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ - металл). Не ясно влияние сорта и концентрации атомов внедряемых в диселенид титана элементов на его тепловые, электрические и магнитные свойства. Не ясна и взаимосвязь различных свойств интеркалированных соединений на основе диселенида титана с  $3d$ - металлами.

Целью настоящего исследования было выяснить механизмы влияния интеркалированных атомов  $3d$ -переходных металлов на магнитные, электрические, тепловые свойства слоистых соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M = 3d$ - металл) и установить закономерности поведения вышеперечисленных свойств от сорта и концентрации внедренных атомов при изменении температуры и внешнего магнитного поля, а также в зависимости от особенностей приготовления образцов.

В соответствии с этим в работе ставились следующие задачи:

- Совершенствование методики получения поликристаллических образцов на основе диселенида титана и синтез образцов, интеркалированных хромом, марганцем, железом, кобальтом и никелем.
- Детальное исследование магнитного состояния соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) с помощью измерений магнитной восприимчивости и намагниченности образцов с различным содержанием атомов интеркалянта. Выявление закономерностей поведения основных магнитных характеристик в зависимости от сорта и концентрации внедренных атомов.
- Изучение влияния интеркаляции на электрические свойства соединений  $M_x\text{TiSe}_2$ .

- Изучение поведения удельной теплоемкости интеркалированных соединений в зависимости от температуры, концентрации и сорта атомов интеркалянта.
- Изучение влияния интеркалирования  $\text{TiSe}_2$  атомами 3d- металлов на фазовый переход в состояние с волной зарядовой плотности.

Для решения этих задач использовались порошковые образцы соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M=3d$ -металл), полученных методом твердофазных реакций. Различный характер упорядочения внедренных в дихалькогенид атомов достигался путем варьирования скорости охлаждения образцов на последнем этапе синтеза.