

СЕЛЕЗНЁВА Надежда Владимировна

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ ТИТАНА,  
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ АТОМАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния  
в ГОУ ВПО “Уральский государственный университет им. А.М. Горького”

Научный руководитель: д.ф-м.н., профессор Баранов Николай  
Викторович

Официальные оппоненты: д.ф-м.н., профессор, Никифоров Анатолий  
Елиферьевич  
к.ф-м.н., ст.н.с. Гавико Василий Семёнович

Ведущая организация: Институт химии твердого тела УрО РАН  
(г. Екатеринбург)

Защита состоится 15 декабря 2011 г. в 16-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.286.01 при ГОУ ВПО “Уральский  
государственный университет им. А.М. Горького” (УрГУ им. А.М.  
Горького), УрГУ 12.05.2011 реорганизован в форме присоединения к  
ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина", по адресу: 620000, Екатеринбург, пр.  
Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ  
ВПО "Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина".

Автореферат разослан « 14 » ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф-м.н., ст.н.с.

Кудреватых Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

По своему внутреннему строению слоистые дихалькогениды переходных металлов можно отнести к квазидвумерным материалам, особенности физических свойств которых в значительной степени определяются их кристаллическим строением. Интеркаляция атомов или молекул в межслоевое пространство может приводить к кардинальному изменению различных свойств, в частности, кинетических (от изоляторов до сверхпроводников) и магнитных (от парамагнетизма Паули до дальнего антиферромагнитного или ферромагнитного порядка). Интеркаляция оказывает существенное влияние на фазовые переходы в состоянии с волной зарядовой плотности и образование сверхструктур. Нахождение корреляций и понимание взаимосвязи между структурными изменениями и поведением физических свойств соединений при интеркаляции расширяет возможности для целенаправленного синтеза материалов с заданным сочетанием характеристик, что является актуальной задачей в физике конденсированного состояния и физическом материаловедении. Несмотря на многочисленность работ, посвященных изучению интеркалированных соединений на основе дихалькогенидов титана, в литературе отсутствуют систематические данные об изменениях кристаллической структуры и эволюции физических свойств таких соединений при интеркаляции.

### Цели и задачи работы.

Целью настоящей работы являлось установление роли интеркалированных атомов  $3d$  металлов разного сорта в изменениях кристаллической структуры и физических свойств диселенидов и дителлуридов титана, выявление особенностей фазовых превращений в интеркалированных соединениях типа  $M_xTiX_2$  ( $X - Se, Te$ ) в широком интервале концентраций  $M$  атомов.

Для этого решались конкретные задачи:

- Синтез интеркалированных диселенидов и дителлуридов титана  $M_xTiX_2$  ( $X - Se, Te; M - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 0 \leq x \leq 0.70$ ).
- Детальное исследование кристаллической структуры всех синтезированных соединений  $M_xTiX_2$  и определение границ интеркаляции в зависимости от сорта интеркалированных  $M$  атомов, а также от типа соединения – матрицы  $TX_2$  ( $X - S, Se, Te$ ).

- Выявление закономерностей в изменениях длин связей и деформации решётки, вызванных интеркалацией  $3d$  – металлов разного сорта в различные матрицы  $TiX_2$  ( $X - S, Se, Te$ ).
- Изучение влияния условий термообработки на кристаллическую структуру и свойства интеркалированных соединений.
- Исследование кристаллической структуры и характера упорядочения магнитных моментов интеркалированных атомов Fe в соединении  $Fe_{0.5}TiSe_2$ .
- Исследование структурных фазовых переходов в высокоинтеркалированных соединениях типа  $M_xTiX_2$ .

Исследования по теме диссертации выполнены при поддержке грантов РФФИ № 05-03-32772 и № 09-02-00441-а, Программ Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.6945 и РНП.2.1.1.1682), гранта Швейцарского Национального Научного Фонда (IB7420-110849).

### **Научная новизна.**

Определены концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры интеркалированных соединений типа  $M_xTiX_2$  и установлены области концентраций внедренных  $M$  атомов, при которых наблюдаются упорядочения  $M$  атомов и вакансий. Впервые построена диаграмма существования однофазных интеркалированных соединений  $M_xTiX_2$  ( $M - 3d$  – металл,  $X - S, Se, Te$ ). Установлено наличие корреляций между изменением при интеркаляции среднего межслоевого расстояния в кристаллической структуре соединений  $M_xTiSe_2$  и  $M_xTiTe_2$  и радиусом иона внедренного  $3d$  металла.

На примере соединений  $Cr_xTiSe_2$ ,  $Fe_xTiSe_2$  и  $Mn_xTiSe_2$  показано влияние условий термообработки на характер упорядочения интеркалированных атомов и фазовый состав соединений.

Впервые показано, что соединение  $Fe_{0.5}TiSe_2$  обладает наклонной антиферромагнитной структурой ниже температуры Нееля  $T_N = 135$  К.

Впервые получены экспериментальные данные, которые подтверждают высказанное ранее предположение о существовании в соединении  $Ni_{0.5}TiSe_2$  структурного фазового перехода типа порядок – беспорядок в системе интеркалированных атомов Ni.

В высокоинтеркалированных соединениях  $Cr_xTiSe_2$  ( $x = 0.25, 0.50$ ) и  $Mn_{0.33}TiSe_2$ , а также в  $Cr_{0.25}TiTe_2$  обнаружены структурные искажения или структурные фазовые переходы в тех же температурных интервалах, при которых наблюдаются аномалии физических свойств. Такое поведение

связывается с возобновлением перехода в состояние с волной зарядовой плотности.

### **Научная и практическая значимость.**

Установленные в работе закономерности изменения параметров кристаллической структуры диселенида титана при интеркаляции атомов  $3d$  металлов разного сорта могут быть использованы при построении теоретических моделей кристаллической и электронной структуры. Показана важная роль условий термообработок на степень упорядочения внедренных атомов и вакансий, что должно учитываться при получении образцов и анализе результатов.

Построенная в работе диаграмма растворимости  $3d$  – металлов в  $TiX_2$  при температуре синтеза  $T = 800$  °С может быть использована при проведении синтеза соединений и выращивания монокристаллов. Полученные в работе данные, свидетельствующие о возможности возвращения переходов в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) в соединениях типа  $M_xTiX_2$  при больших концентрациях интеркалированных атомов, указывают на необходимость уточнения и разработки новых теоретических моделей для объяснения механизмов формирования ВЗП в дихалькогенидах переходных металлов.

**Достоверность результатов** проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, применением стандартных методик измерений, а также согласием полученных структурных характеристик соединений с данными, имеющимися в литературе. Расчет кристаллических и магнитных структур по рентгенографическим и нейтронографическим данным проводился с использованием апробированных программных пакетов *FullProf* и *GSAS*. Результаты обсуждались с привлечением ведущих российских и европейских специалистов в области рентгеноструктурного и нейтронографического анализа и были представлены на различных российских и международных конференциях.

### **Личный вклад соискателя.**

Автором выполнен синтез и аттестация поликристаллических образцов  $M_xTiX_2$  ( $M - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $X - Se, Te$ ) в диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 0.70$ , на части образцов выполнены дополнительные термообработки. Проведены нейтронографические исследования в Институте Ганна-Мейтнер (г. Берлин), Институте Пауля Шеррера (г. Виллиген, Швейцария). Методом полнопрофильного анализа дифракционных данных произведён расчет кристаллографических параметров. Выполнены рентгенографические низко/высокотемпературные исследования, проведены измерения

кинетических свойств. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании экспериментов, а также в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были доложены на семинарах и международных симпозиумах, в том числе: на Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" EASTMAG-2004 – Krasnoyarsk. – 2004, Молодежном семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества – Екатеринбург. – 2004, на V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем – Москва. – 2005, на IX, XI Международных Симпозиумах "Фазовые превращения в твёрдых растворах и сплавах" ОМА – Сочи. – 2006, 2008; на 9 Международном Симпозиуме "Упорядочение в металлах и сплавах" – Ростов на Дону- Лоо. – 2006, на международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» – Махачкала. – 2007, на Международном Симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-2007) – Ростов-на Дону, п.Лоо. – 2007, XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI) – Москва. – 2009, на II-м Международном, междисциплинарном симпозиуме «Среды со структурным и магнитным упорядочением» (Multiferroics-2) – Ростов на Дону – Лоо. – 2009, 7-м семинаре СО РАН–УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» – Новосибирск. – 2010, на III Всероссийской молодёжной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» – Миасс. – 2011.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 10 статей в ведущих научных журналах. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

#### **Объем и структура диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 188 страниц, включая 107 рисунков, 20 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования, поставлены конкретные экспериментальные задачи, описана структура диссертации, дается аннотация диссертации с выносимыми на защиту положениями, а также приводятся сведения об ее апробации.

**В первой главе** дан обзор литературных данных и приведены сложившиеся к настоящему моменту основные представления о кристаллической структуре и физических свойствах дихалькогенидов титана и интеркалатных материалов на их основе. Представлены фазовые диаграммы систем Ti–Se и Ti–Te. Описаны возможные структурные фазовые переходы. Обзор литературных данных выявил существенные пробелы в экспериментальных данных, касающихся структуры ряда интеркалированных *3d*–металлами соединений и наличия структурных фазовых переходов типа порядок – беспорядок, а также связи между изменениями структуры и физическими свойствами, например, при термообработках. По результатам выполненного обзора были сформулированы задачи диссертационного исследования

**Во второй главе** описаны образцы, основные методики и установки, использованные в работе. Обоснован выбор методов исследования. Соединения  $M_x\text{TiX}_2$  ( $M$  – *3d*–металл;  $X$  – Se, Te) синтезировали поэтапно методом твердофазных реакций. Первоначально получали однофазные матрицы, затем проводили их интеркаляцию. Гомогенизационные отжиги составляли от 2 недель (с промежуточным охлаждением и измельчением) для составов с  $x < 0.20$  и до 6 недель для концентраций  $0.33 \leq x \leq 0.7$ . С целью изучения влияния скорости охлаждения и температуры отжига на фазовый состав и физические свойства синтезированных соединений часть образцов подвергали дополнительным обработкам. Химический состав (по шихте) и режимы термообработки изученных соединений приведён в таблице 1:

Исследования кристаллической структуры проводили с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-6 и Bruker AXS D8 Advance. Исследования магнитной структуры соединения  $\text{Fe}_{0.50}\text{TiSe}_2$  проводили в Берлинском Центре Рассеяния Нейтронов на E2-дифрактометре (Гельмгольц-Центрум-Берлин, Германия). Измерения нейтронограмм соединений  $\text{TiSe}_2$  и  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$  проводили на дифрактометре DMC в Институте Пауля Шеррера (Швейцария). Интенсивности дифракционного профиля в каждой точке спектра обрабатывали методом полнопрофильного анализа с помощью программных комплексов *FullProf* и *GSAS*.

Таблица 1.

## Химический состав и режимы термообработки исследованных соединений

Система	Состав (x) по шихте	температура синтеза, способ обработки
$\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$	0.03, 0.05, 0.1, 0.12, 0.125, 0.14, 0.16, 0.167, 0.18, 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.5, 0.55, 0.60	800 °С
	0.10, 0.25, 0.33, 0.50, 0.60	медленное охлаждение и закалка
$\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$	0.05, 0.10, 0.17, 0.20, 0.25, 0.33, 0.42, 0.50	800 °С
	0.10, 0.25, 0.33	медленное охлаждение и закалка
$\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.40, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65	800 °С
	0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5	300 °С, 400 °С, 450 °С, 500 °С, 800 °С, 1200 °С
$\text{Co}_x\text{TiSe}_2$	0.10, 0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 0.60, 0.65	800 °С
$\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$	0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 0.60, 0.65	800 °С
$\text{V}_x\text{TiTe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33	800 °С
$\text{Ni}_x\text{TiTe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.50	800 °С, 1000 °С
$\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.65	800 °С
$\text{Fe}_x\text{TiTe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.50, 0.75	800 °С
$\text{Mn}_x\text{TiTe}_2$	0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.50	800 °С

Измерения электросопротивления проводили стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе на кафедре физики конденсированного состояния УрГУ в диапазоне температур от 6 К до 450 К, в том числе, на установке, созданной на базе рефрижератора замкнутого цикла, а также в НИИ ФПМ УрГУ на установке, оснащённой сверхпроводящим соленоидом. Контакты к образцу крепились с использованием токопроводящего клея. Измерения электросопротивления в магнитных полях с индукцией до 5 Тл были выполнены по нашей просьбе А.В. Прошкиным. Измерение теплоёмкости соединения  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$  в интервале температур также выполнены А.В. Прошкиным с помощью адиабатического калориметра. Измерения теплоёмкости образцов  $\text{Mn}_x\text{TiSe}_2$  в интервале температур 2 – 300 К были проведены А. Подлесняком на установке PPMS (Quantum Design, США). Температурную зависимость коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) измеряли на кварцевом dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU RIKO (Япония). Погрешность измерения КТЛР в интервале температур 80÷600 К не превышала  $\pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Измерения были проведены по нашей просьбе в ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) В.А. Казанцевым. Измерения магнитной

восприимчивости и намагниченности образцов выполнены с помощью СКВИД-магнетометра MPMS фирмы Quantum Design в температурном интервале 2–350 К и диапазоне полей до 50 кЭ в отделе магнитных измерений ИФМ УрО РАН с погрешностью, не превышающей 1%.

**В третьей главе** содержатся результаты исследования влияния структурных фазовых переходов на кинетические и магнитные свойства систем  $M_x\text{TiX}_2$  ( $M - \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $X - \text{Se, Te}$ ).

В работе показано, что при увеличении концентрации хрома в  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  последовательно происходит изменение симметрии решетки от гексагональной сингонии при  $x \leq 0.20$  (пространственная группа  $P\bar{3}m1$ ) к моноклинной при  $x = 0.25$  (пространственная группа  $F12/m1$ ) и далее через гексагональную неупорядоченную при  $x = 0.30$  (пространственная группа  $P\bar{3}m1$ ) к гексагональной упорядоченной при  $x = 0.33$  (пространственная группа  $P\bar{3}c1$ ), затем снова к моноклинной сингонии при  $0.50 \leq x \leq 0.60$  (пространственная группа  $I12/m1$ ).

На рисунке 1 представлены дифракционные картины для двух соединений, кристаллизующихся в моноклинной сингонии.

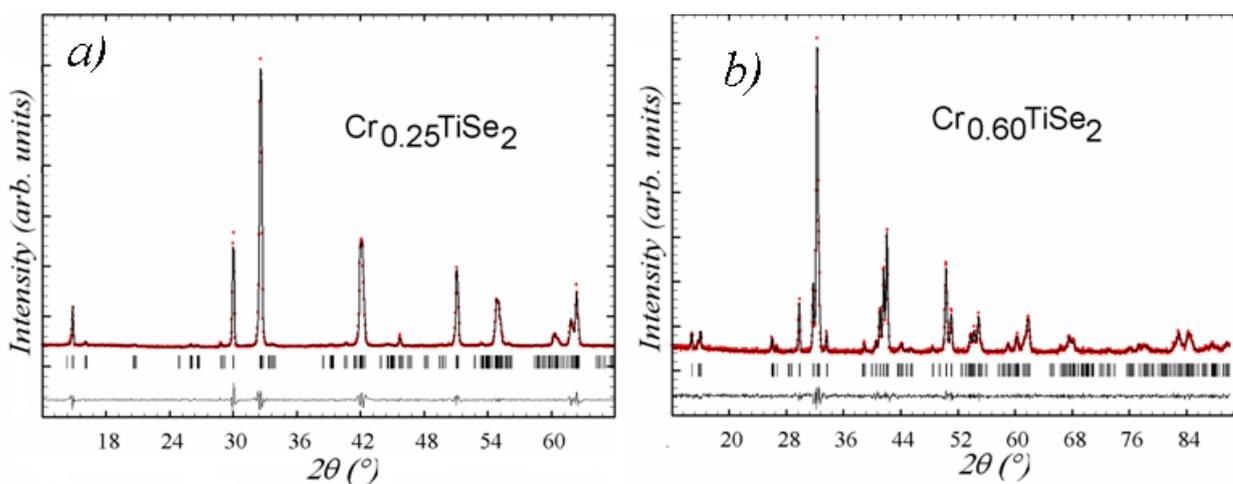


Рис. 1. Дифрактограммы соединений: *a*)  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiSe}_2$  (пр. группа  $F12/m1$ ); *b*)  $\text{Cr}_{0.60}\text{TiSe}_2$  (пр. группа  $I12/m1$ ). Точки – наблюдаемый профиль, линия – расчетный профиль, внизу – разностная кривая между ними. Штрихами показано положение рефлексов в структуре.

Получены данные о том, что не только изменение концентрации атомов Cr, но и изменение термической предыстории образцов может приводить к смене характера упорядочения интеркалированных атомов. При этом установлено, что чем больше концентрация атомов хрома, тем большее влияние оказывают условия термообработки на изменения в структуре и на температуры магнитных превращений.

В системе  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$ , в отличие от  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , при невысоких концентрациях хрома ( $x \leq 0.33$ ) смены пространственной группы не происходит. При содержании хрома  $x \sim 0.35$  на дифракционной картине исчезают рефлексы с индексами  $(00l)$ , где  $l$  – нечётное, что говорит о смене структурного типа с  $\text{CdI}_2$  на  $\text{NiAs}$  и, соответственно, пространственной группы с  $P\bar{3}m1$  на  $P6_3/mmc$ . Дальнейшее увеличение содержания хрома до состава  $x \sim 0.50$  приводит к появлению дополнительных сверхструктурных рефлексов малой интенсивности (рис. 2 а). При большей концентрации Cr ( $x \sim 0.65$ ) соединения кристаллизуются в структурном типе  $M_3X_4$ , (пр. группа  $I12/m1$ ) (рис. 2 б). Впервые для системы  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  установлено, что изменения в структуре с ростом концентрации до  $x \sim 0.35$  сопровождаются сменой типа проводимости с металлического на активационный, что связывается с увеличением вклада от рассеяния электронов на случайном потенциале, создаваемом внедренными атомами.

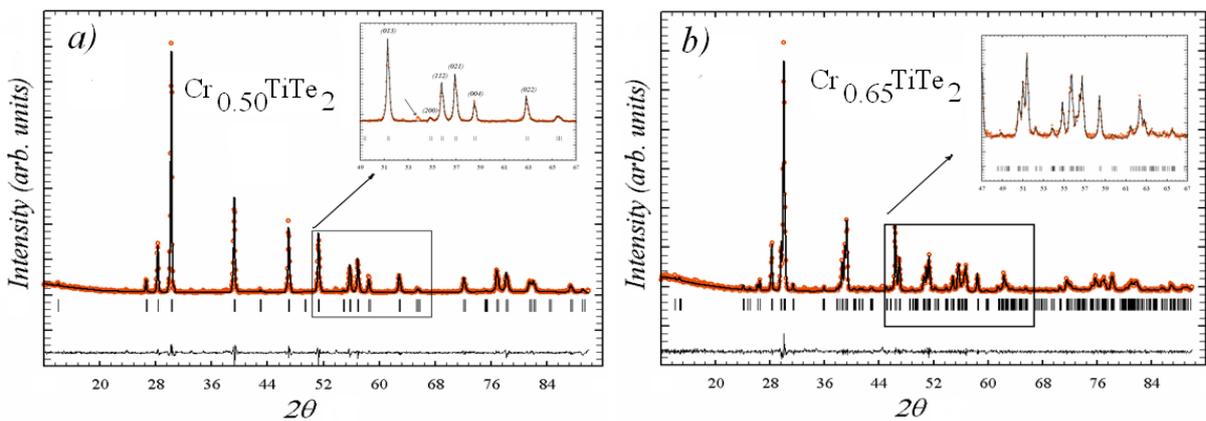


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов  $\text{Cr}_{0.50}\text{TiTe}_2$  (а) и  $\text{Cr}_{0.65}\text{TiTe}_2$  (б). Символы – экспериментальные значения интенсивности; сплошная линия представляет расчётный спектр; внизу – разностная кривая между ними, ряд вертикальных отметок – брэгговские рефлексы для структурных типов  $\text{CdI}_2$  и  $M_3X_4$ , соответственно. На вставках показаны увеличенные участки рентгенограмм в диапазоне углов  $48^\circ < 2\theta < 67^\circ$ . Стрелка на вставке указывает на рефлекс, который не может быть описан в рамках пространственной группы  $P\bar{3}m1$ .

Обнаружено, что влияние интеркаляции атомов Cr на деформации кристаллической решётки существенно зависит от типа иона халькогена в матрице  $\text{TiX}_2$ . На рисунке 3. показано относительное изменение параметров решётки для  $\text{Cr}_x\text{TiS}_2$ ,  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$  систем. В отличие от соединения  $\text{TiS}_2$ , при интеркаляции которого происходит увеличение параметра вдоль  $c$  направления, введение атомов Cr в  $\text{TiTe}_2$  приводит к сжатию решетки вдоль оси  $c$  (рис. 3 б). Как видно из рис. 3, система  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  занимает промежуточное положение. Что касается параметра  $a$ , то во всём концентрационном диапазоне наблюдается его рост как при интеркаляции атомов хрома в диселенид, так и дителлурида титана (рис. 3 а).

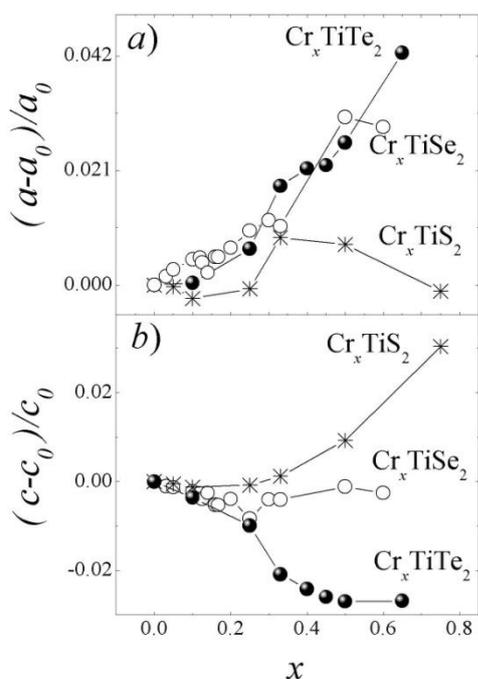


Рис. 3. Относительное изменение параметров решётки, приведённых к гексагональным осям, для систем  $\text{Cr}_x\text{TiX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ , как функция концентрации Cr: (a) относительное изменение параметра  $a$   $(a - a_0)/a_0$ ; (b) относительное изменение параметра  $c$   $(c - c_0)/c_0$ , где  $a_0$  и  $c_0$  – параметры решётки соответствующих матриц. Данные для системы  $\text{Cr}_x\text{TiS}_2$  из работы [1].

Различие в деформациях структуры соединений  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$  и  $\text{TiTe}_2$ , вызванных интеркаляцией атомов Cr может быть связано с различием в степени ионности/ковалентности связей хрома в  $\text{TiX}_2$  матрицах, а именно, с увеличением степени ковалентности этих связей при переходе от системы  $\text{Cr}_x\text{TiS}_2$  к  $\text{Cr}_x\text{TiTe}_2$ . Это согласуется с

изменениями характера связей при увеличении атомного номера халькогена в исходных соединениях  $\text{TiX}_2$  от более ионного в  $\text{TiS}_2$  к более ковалентному в  $\text{TiTe}_2$ . В главе 3 также представлены результаты анализа относительных изменений параметров решетки и длин связей в системах  $\text{Fe}_x\text{TiX}_2$ ,  $\text{Co}_x\text{TiX}_2$ ,  $\text{Ni}_x\text{TiX}_2$ .

По результатам исследования системы  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  установлено, что на поведение этих соединений существенное влияние играет, прежде всего, температура термообработки. Показано, что низкотемпературные отжиги приводят к выделению второй фазы  $\text{FeSe}_{2-\delta}$  (рис. 4). Полученная нами диаграмма  $\text{Fe} - \text{TiSe}_2$  наследует характерные особенности фазовой диаграммы  $\text{Ti} - \text{TiSe}_2$ . Именно с образованием неоднородного состояния при низкотемпературных отжигах может быть связано уменьшение проводимости, обнаруженное в работе [2].

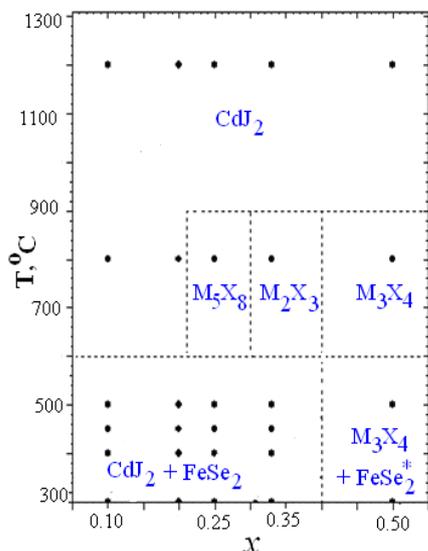


Рис. 4. Диаграмма состояний системы  $\text{Fe} - \text{TiSe}_2$ , полученная методом закалок.

Для ряда соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  на дифрактометре выполнена съёмка *in situ* в диапазоне температур  $(25 - 800) ^{\circ}\text{C}$ , которая подтвердила выделение второй фазы при низкотемпературных отжигах. Установлено, что параметры решётки соединений  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  менее чувствительны к скорости охлаждения, чем для системы  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ . Проведены

комплексные исследования интеркалированного соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , включающие в себя детальные нейтронографические и рентгеноструктурные исследования при различных температурах, а также измерения температурных зависимостей магнитной восприимчивости и электрического сопротивления. По нашим данным кристаллическая структура соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  при комнатной температуре может быть описана в моноклинной сингонии (пр. группа  $I12/m1$   $Z = 4$ ).

На рис. 5 (a) в качестве примера представлена нейтронограмма порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , измеренная при температуре 190 К, то есть в парамагнитном состоянии.

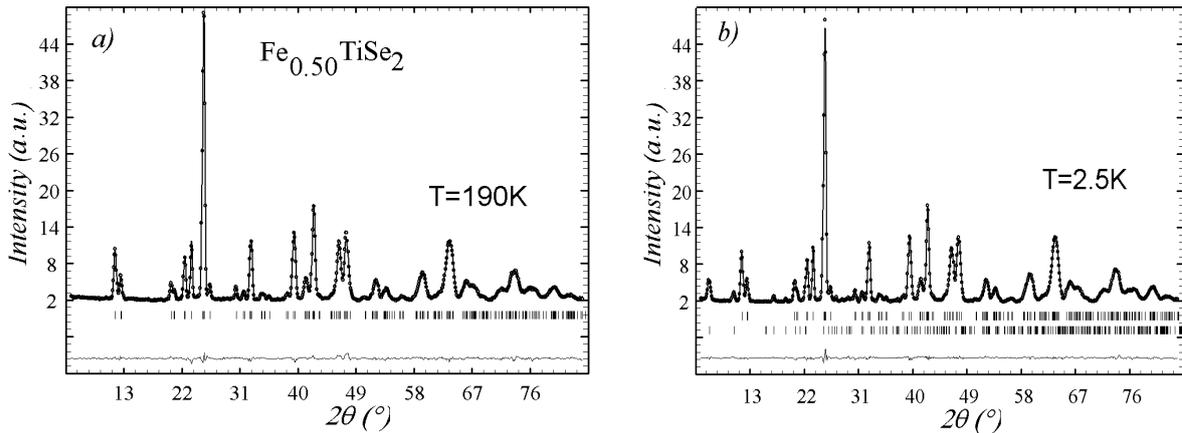


Рис. 5. Нейтронограммы порошкового образца  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , полученные при  $T = 190$  К (a) и при  $T = 2.5$  К (b). Точки – экспериментальные значения интенсивности, линия – расчетный спектр, внизу – разностная кривая между ними. Верхний ряд вертикальных отметок указывает на позиции ядерных брэгговских рефлексов, нижний ряд – на позиции магнитных рефлексов, описываемых волновым вектором  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ .

При охлаждении образца ниже критической температуры 135 К было обнаружено появление дополнительных рефлексов (рис. 5b), которые имеют магнитную природу. В отличие от модели коллинеарной антиферромагнитной (АФ) структуры с расположением магнитных моментов Fe вдоль оси  $c$ , предложенной ранее [3], анализ нейтронограмм, полученных в настоящей работе, показал с фактором сходимости  $R_m = 6.53\%$ , что соединение  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  обладает наклонной АФ структурой (см. вставку на рис. 6). При охлаждении образца ниже температуры Нееля  $T_N \sim 135$  К наблюдается отклонение зависимостей  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  от поведения параметров решетки гипотетического парамагнитного соединения, рассчитанного по теории Грюнайзена-Дебая (рис. 6).

Деформации решетки вдоль разных направлений при  $T < T_N$  носят анизотропный характер. Скошенная антиферромагнитная структура, по-видимому, является следствием конкуренции влияния кристаллического поля искаженного октаэдра, образованного ближайшими к иону  $\text{Fe}^{2+}$  атомами халькогена, а также обменного и диполь-дипольного взаимодействий.

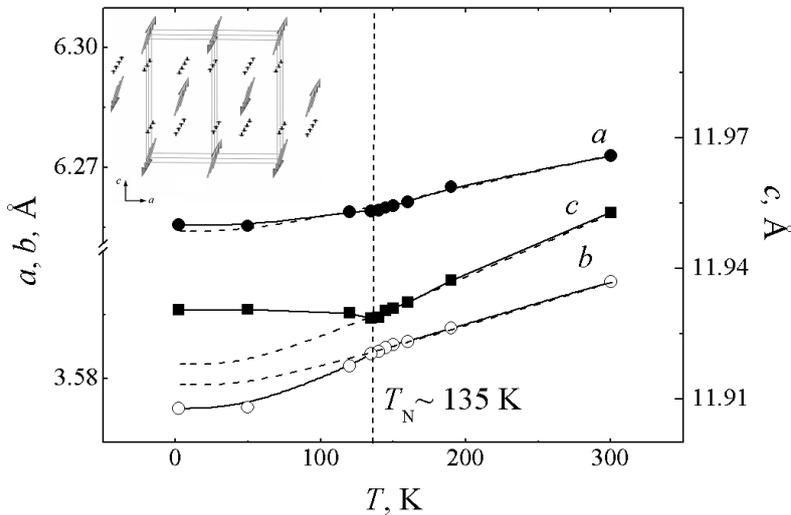


Рис. 6. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки соединения  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . Пунктирные линии – фононный вклад по модели Грюнайзена-Дебая. На вставке: схема расположения магнитных моментов в соединении  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . Атомы селена не показаны.

В работе проведён анализ поведения межатомных расстояний при интеркаляции соединений  $\text{TiX}_2$ . Впервые показано, что в области малых концентраций внедряемых атомов ( $x < 0.25$ ) основным фактором, определяющим изменение среднего межслоевого расстояния в кристаллической структуре соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  и  $M_x\text{TiTe}_2$  в результате интеркаляции, является величина ионного радиуса  $3d$  – металла (рис. 7(a)). Однако характер деформации кристаллической решетки дихалькогенидов титана и изменение длин связей  $M - \text{Ti}$ ,  $M - X$ ,  $\text{Ti} - X$  при интеркаляции, как установлено, зависит также и от сорта атомов халькогена в соединении-матрице, что обусловлено различием степени ковалентности связей, образуемых внедренными атомами с решеткой.

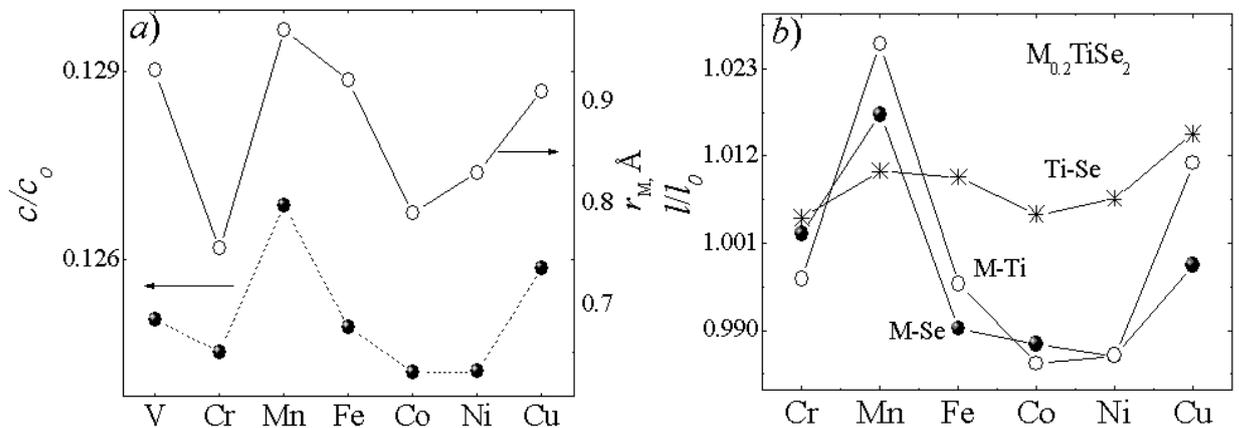
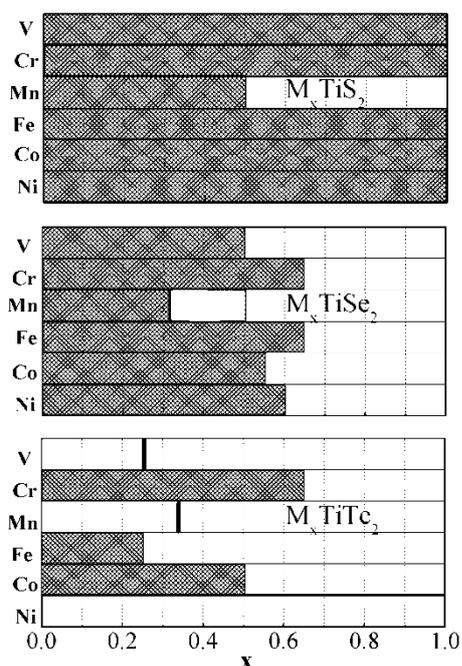


Рис. 7. a) относительное изменение параметра  $c$  ( $c_0$  – параметр матрицы  $\text{TiSe}_2$ ) и изменение кристаллографического радиуса ионов  $r_M$  в соединениях  $M_{0.2}\text{TiSe}_2$ ; b) относительное изменение длин связей  $l/l_0$  для составов  $M_{0.2}\text{TiSe}_2$ , где  $M - \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ ,  $l_0$  – длина связи в неинтеркалированной матрице. Ошибка не превышает размера символа.

В результате проведенных нами исследований установлено, что интеркаляция дителлурида титана атомами  $3d$  – металлов при  $T = 800$  °C имеет ряд особенностей. В системах  $\text{V}_x\text{TiTe}_2$  и  $\text{Mn}_x\text{TiTe}_2$  отсутствует

непрерывный ряд твердых растворов. В интервале концентраций до  $x = 0.5$  обнаружено существование однофазных соединений  $V_{0.25}TiTe_2$  и  $Mn_{0.33}TiTe_2$ .



Получено, что в соединениях  $Cr_xTiTe_2$  интеркаляция возможна до концентрации  $x = 0.65$ , в системе  $Fe_xTiTe_2$  до концентрации  $x = 0.25$ , а в системе  $Co_xTiTe_2$  до концентрации  $x = 0.50$ . Применяемая в настоящей работе методика не позволяет получить однофазные никельсодержащие интеркалатные материалы.

Рис. 8. Изотермический разрез существования интеркалатных соединений  $M_xTiX_2$  ( $M - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $X - S, Se, Te$ ). Данные для соединений  $M_xTiTe_2$  ( $M - V, Mn, Ni$ ) представлены впервые.

По результатам данной работы и литературных данных [1] построен изотермический разрез существования интеркалатных соединений систем  $M-TiX_2$  ( $M - V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $X - S, Se, Te$ ). Выявлена зависимость количества интеркалированного  $3d$ -металла от степени ионности матрицы.

Можно отметить, что граница интеркаляции атомов переходных металлов в матрицах  $TiX_2$  сдвигается в сторону меньших концентраций при увеличении атомного номера халькогена в ряду соединений  $TiS_2 - TiSe_2 - TiTe_2$ , т.е. переход от матрицы с более ионной связью через смешанно ионно-ковалентную к преобладающе ковалентной уменьшает предел растворимости  $3d$ -металлов. Этот фактор, по-видимому, является определяющим, однако электронная конфигурация внедряемого атома  $3d$ -металла также может оказывать влияние на растворимость.

**Четвёртая глава** посвящена вопросу о влиянии интеркаляции на структурные фазовые переходы, связанные с формированием волны зарядовой плотности, и на переходы типа порядок – беспорядок в системе интеркалированных атомов. В начале главы, на примере соединения  $TiSe_2$  показано, что используемая нами методика и техника эксперимента позволяют детектировать и исследовать структурные фазовые переходы, связанные с образованием волны зарядовой плотности в интеркалатных материалах на поликристаллических образцах.

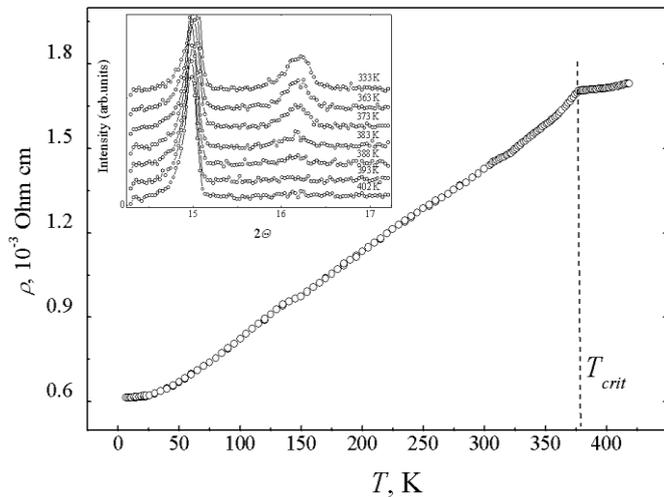


Рис. 9. Температурная зависимость электрического сопротивления для соединения  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ . На вставке: участок рентгенограммы для соединения  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$ , демонстрирующий эволюцию сверхструктурного пика (101) при изменении температуры.

Впервые получены экспериментальные данные, подтверждающие высказанное ранее [4] предположение о существовании в соединении  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$  структурного фазового перехода порядок – беспорядок при  $T_{crit} \sim 320$  К. Установлено, что переход является фазовым переходом первого рода, с низкой, для этого класса материалов, температурой разупорядочения. Симметрия дефектной структуры *NiAs*-типа в  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$  изменяется при повышении температуры от моноклинной до гексагональной вследствие случайного распределения вакансий и интеркалированных атомов Ni в пределах металлических слоев. Исчезновение сверхструктурного рефлекса (101) при увеличении температуры наглядно демонстрирует вставка на рисунке 9. Как следует из эксперимента, температура исчезновения рефлекса (101) составляет около 390 К, что согласуется с поведением электросопротивления (см. рис. 9). Такого типа фазовые переходы нами наблюдались и в других интеркалированных системах, но при более высоких температурах.

При интеркаляции атомов хрома в  $\text{TiTe}_2$  нами обнаружено anomalous поведение электросопротивления при температуре около 230 К (рис.10).

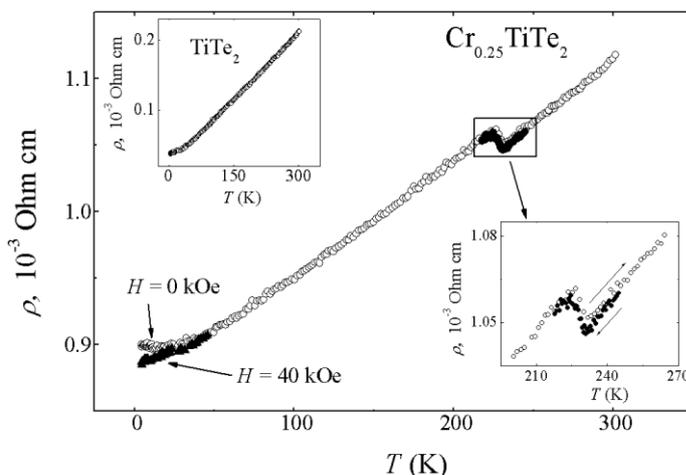


Рис. 10. Зависимость сопротивления от температуры для  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$ . На вставках: электросопротивление матрицы  $\text{TiTe}_2$  и увеличенная область с аномалией (стрелками указан прямой и обратный ход)

Для выявления причин нами проведены исследования кристаллической структуры, теплового расширения и теплоемкости соединения  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$  в

широком температурном интервале. При понижении температуры на дифракционных картинах отмечается появление дополнительных сверхструктурных отражений (рис. 11). Вместе с появлением новых рефлексов при понижении температуры ниже 240 К происходит anomальное изменение полуширины на полувысоте максимума (FWHM) основных брэгговских отражений.

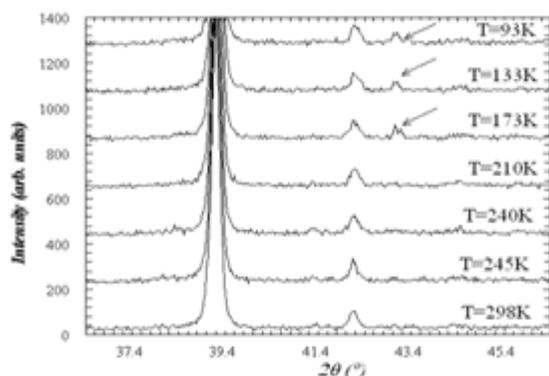


Рис. 11. Фрагмент порошковых дифрактограмм, снятый при разных температурах. Стрелки указывают на появление дополнительных сверхструктурных рефлексов.

В соответствии с результатами полнопрофильного анализа наиболее вероятной пространственной группой для низкотемпературной фазы является  $F12/m1$  с упорядочением атомов хрома  $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ . Показано, что фазовый переход в  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$  сопровождается также аномалиями в поведении теплоемкости и теплового расширения. Сделано заключение о том, что скачкообразное изменение удельного сопротивления, наблюдаемое на образцах  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$ , происходит, как вследствие перехода беспорядок — порядок в подсистеме ионов Cr, так и из-за структурных изменений, связанных с переходом в ВЗП состояние в сэндвичах  $\text{TiTe}_2$ .

При исследовании системы Cr –  $\text{TiSe}_2$  для концентрации хрома  $x \geq 0.25$  также было обнаружено anomальное поведение удельного сопротивления при изменении температуры, характерное для матрицы  $\text{TiSe}_2$ . Для выяснения природы такого поведения были проведены исследования изменений кристаллографических параметров соединений при изменении температуры. На температурных зависимостях параметров и объема элементарной ячейки было выявлено отклонение от ожидаемого по теории изменения (см.рис. 12).

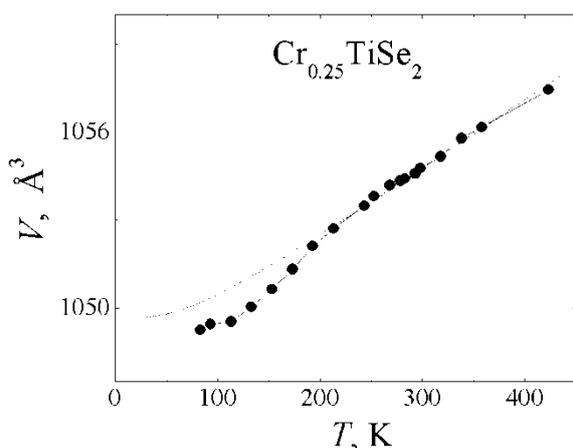


Рис. 12. Температурная зависимость объема соединения  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiSe}_2$ . Пунктирные линии – фонный вклад по модели Грюнайзена-Дебая.

Как видно, при охлаждении образца до  $T_{crit} \sim 200\text{K}$  наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки и явное его отклонение от ожидаемого по теории Грюнайзена-Дебая. Отметим, что такое изменение в поведении параметров решётки не может быть вызвано изменением магнитного состояния, поскольку для этого соединения получено значение температуры замерзания спинового (кластерного) стекла  $T_f$  около 10 К. Наряду с отклонениями в поведении параметров решётки анализ дифракционных картин выявил аномальное изменение интегральной интенсивности ряда рефлексов. Аналогичная картина наблюдается и для соединения  $\text{Cr}_{0.50}\text{TiSe}_2$ . Аномальное поведение интегральной интенсивности рефлексов и параметров кристаллической решетки соединения происходят в той же области температур, в которой наблюдаются резкие изменения электрического сопротивления.

В работе [5] нами были приведены данные, указывающие на существование в соединении  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$  структурного фазового перехода, который сопровождается аномалиями на температурных зависимостях электросопротивления и удельной теплоемкости соединения. В данной работе проведены нейтронографические и рентгенографические исследования соединения  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$ . В результате экспериментов выявлено наличие дополнительных рефлексов при охлаждении ниже 120 К, не описывающихся моделью структуры высокотемпературного состояния. Полученные данные показывают, что аномалии в поведении удельного электрического сопротивления (рис. 13 *a*) и теплоёмкости при  $T_{crit}$  обусловлены изменениями в кристаллической структуре. Учитывая, что в соединениях  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$  аномалии магнитной восприимчивости, обусловленные возникновением состояний типа спинового или кластерного стекла наблюдаются при температуре  $\sim 15\text{K}$  (рис. 13 *b*), полученные данные означают, что появление дополнительных рефлексов на нейтронограммах

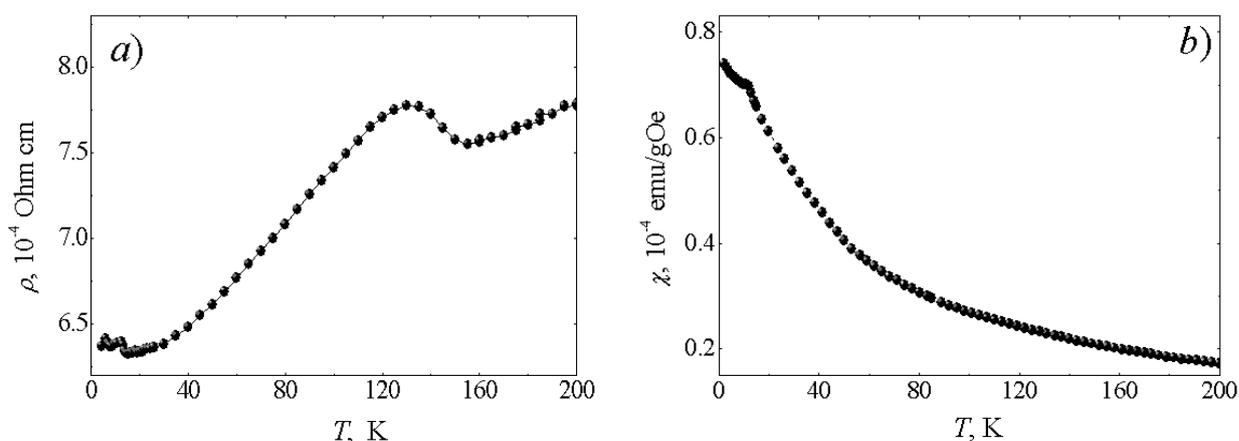


Рис. 13. *a*) Температурные зависимости сопротивления  $\rho(T)$  и *b*) магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  соединения  $\text{Mn}_{0.33}\text{TiSe}_2$ .

при охлаждении ниже  $T_{crit} \sim 120$  К не связано с изменением магнитного состояния образца.

На эксперименте по рентгеновской дифракции, который был проведен нами дополнительно, при понижении температуры также были обнаружены сверхструктурные рефлексы. Это позволило нам сделать заключение о том, что наличие дополнительных пиков на нейтронограмме связано со структурным фазовым переходом, который приводит к понижению симметрии. На рис. 14. приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  (приведённые к гексагональной решётке) для соединения  $Mn_{0.33}TiSe_2$ . Как видно, при охлаждении ниже  $T = 120$  К зависимости  $a(T)$  и  $c(T)$  заметно отклоняются от обычного температурного хода, описываемого в модели Грюнайзена-Дебая, и свидетельствуют об увеличении объема элементарной ячейки ниже 120 К. Такое поведение отличается от характера изменения объема в соединении  $Ni_{0.5}TiSe_2$ , наблюдаемого в области перехода порядок – беспорядок, где упорядочение атомов хрома сопровождалось уменьшением объема.

Поэтому, как и в системах  $Cr_xTiTe_2$  и  $Cr_xTiSe_2$ , в структурные превращения, которые наблюдаются в  $Mn_{0.33}TiSe_2$  при изменении температуры около 120 К, по-видимому, вовлечены не только интеркалированные атомы Mn, но и атомы Ti и Se в трехслойных блоках Se – Ti – Se.

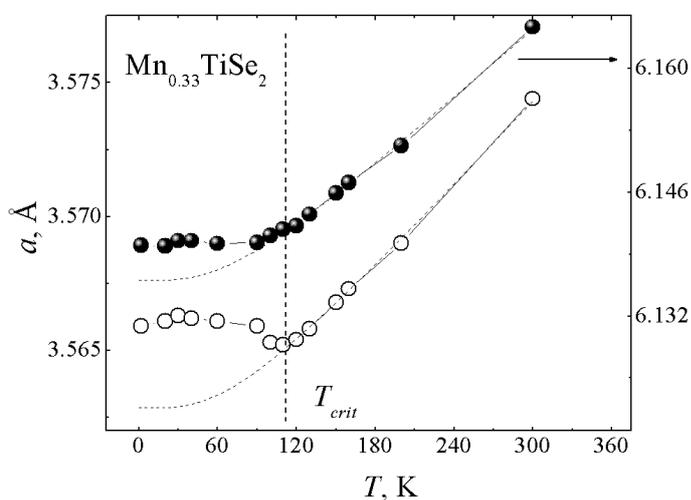


Рис. 14. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  (приведённые к гексагональной решётке) по данным нейтронографического эксперимента для соединения  $Mn_{0.33}TiSe_2$ . Пунктирные линии – фонный вклад по модели Грюнайзена-Дебая.

Можно предположить, что при больших концентрациях внедренные атомы могут имеют более равномерное распределение в Ван-дер-ваальсовых щелях. Это обеспечивает более однородное распределение упругих искажений в трехслойных блоках Se – Ti – Se и создаёт возможность для смещений атомов и для возвращения состояния с волной зарядовой плотности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫВОДЫ

Проведено детальное систематическое исследование изменений кристаллической структуры и фазовых превращений в соединениях на основе диселенида и дителлурида титана типа  $M_xTiX_2$ , интеркалированных атомами  $3d$  переходных металлов в широком интервале концентраций. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Впервые показано, что область существования однофазных интеркалированных соединений  $M_xTiX_2$  для большинства  $3d$  металлов сужается при увеличении порядкового номера халькогена. Установлено, что в отличие от соединений на основе дисульфида титана, в которых граница растворимости достигает  $x = 1$ , при интеркаляции диселенида и дителлурида титана максимальная концентрация некоторых  $3d$  металлов не превышает  $x = 0.65$ . Структура дителлурида титана допускает образование непрерывного ряда твердых растворов  $M_xTiTe_2$  только при интеркаляции атомами хрома, железа или кобальта, с ванадием и марганцем получены соединения только при концентрациях  $x = 0.25$  и  $x = 0.33$ , а при интеркаляции никеля однофазные соединения не выявлены. Такое поведение связывается с уменьшением ширины Вандер-Ваальсовой щели и увеличением степени ковалентности связей, образуемых  $M$  атомами при интеркаляции, с ростом атомного номера халькогена в ряду соединений  $TiS_2 - TiSe_2 - TiTe_2$ .
2. Определены концентрационные зависимости параметров кристаллической структуры интеркалированных соединений типа  $M_xTiX_2$  и установлены области концентраций внедренных  $M$  атомов, при которых наблюдаются упорядочения  $M$  атомов и вакансий. На примере соединений  $Cr_xTiSe_2$  и  $Fe_xTiSe_2$  показано влияние условий термообработки на характер упорядочения интеркалированных атомов и фазовый состав соединений. Впервые показано, что низкотемпературные термообработки соединений  $Fe_xTiSe_2$  могут приводить к образованию двухфазного состояния, что, по-видимому, является следствием особенностей фазовой диаграммы системы  $Ti - Se$ .
3. Впервые показано, что в области малых концентраций внедряемых атомов ( $x < 0.25$ ) основным фактором, определяющим изменение среднего межслоевого расстояния в кристаллической структуре соединений  $M_xTiSe_2$  и  $M_xTiTe_2$  в результате интеркаляции, является величина ионного радиуса  $3d$ -металла. Однако характер деформации кристаллической решетки дихалькогенидов титана при интеркаляции, как установлено, зависит также и от сорта атомов халькогена в соединении-

матрице, что обусловлено различием степени ковалентности связей, образуемых внедренными атомами с решеткой.

4. Впервые показано, что соединение  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  обладает наклонной антиферромагнитной структурой ниже температуры Нееля  $T_N = 135$  К. Существование такой структуры, как и наличие анизотропных магнитострикционных деформаций при  $T < T_N$  объясняется сильным влиянием кристаллического поля и спин-орбитальным взаимодействием.
5. Впервые получены экспериментальные данные, которые подтверждают высказанное ранее предположение о существовании в соединении  $\text{Ni}_{0.5}\text{TiSe}_2$  структурного фазового перехода типа порядок – беспорядок в системе интеркалированных атомов Ni при температуре около 390 К.
6. В результате детального исследования особенностей кристаллической структуры ряда соединений  $M_x\text{TiSe}_2$  ( $M - \text{Cr}, \text{Mn}$ ) ( $x \geq 0.25$ ) с большой концентрацией интеркалированных атомов впервые получены данные о существовании в этих соединениях структурных искажений, а в случае  $\text{Cr}_{0.25}\text{TiTe}_2$  структурного фазового перехода, которые сопровождаются аномалиями различных физических свойств. Такое поведение связывается с возобновлением перехода в состояние с волной зарядовой плотности.

#### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ:

1. В.Г. Плещёв, Н.В. Топорова (Н.В. Селезнёва) А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Структура и физические свойства диселенида титана интеркалированного никелем // Физика твердого тела – 2004, Т.46, вып.7, с. 1153-1157.
2. N.V. Baranov, K. Inoue, V.I. Maksimov, A.S. Ovchinnikov, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, A.N. Titov and N.V. Toporova (N.V. Selezneva), Ni intercalation of titanium diselenide: effect on the lattice, specific heat and magnetic properties // J. Phys.: Condens. Matter – 2004, Vol. 16. p.9243–9258.
3. N.V. Toporova (N.V. Selezneva), V.I. Maksimov, V.G. Pleschov, A. N. Titov, Titanium Diselenide Intercalated by 3D-Metals: Interplay Between Lattice and Magnetic Properties // Phys. Met. and Metallogr. – 2005, Vol. 99, Suppl. 1, p. 550-552.
4. N.V. Baranov, A.N. Titov, V.I. Maksimov, N.V. Toporova (N.V. Selezneva), A. Daoud-Aladine, A. Podlesnyak, Antiferromagnetism in the ordered subsystem of Cr ions intercalated into titanium diselenide // J. Physics: Condens. Matter – 2005, vol. 17, p. 5255-5262.

5. N.V. Baranov, V.I. Maksimov, J. Mesot, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, N.V. Selezneva, Possible reappearance of the charge density wave transition in  $M_xTiSe_2$  compounds intercalated with 3d metals // J. Phys. Condens. Matter – 2007, vol. 19, 016005.
6. Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнёва, Е.М. Шерокалова, Квазидвумерные магнитные системы на основе интеркалированных дихалькогенидов титана // Нанотехника – 2008, № 3, с. 15-30.
7. В.Г. Плещев, Н.В. Селезнёва, В.И. Максимов, А.В. Королев, А. Подлесняк, Н.В. Баранов, Особенности структуры, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений  $Cr_xTiSe_2$ // Физика твердого тела – 2009, том 51, вып.5, с. 885-891.
8. N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Selezneva, E.M. Sherokalova, A.V. Korolev, V.A. Kazantsev, A.V. Proshkin, Ferromagnetism and structural transformations caused by Cr intercalation into  $TiTe_2$ // J. Phys.: Condens. Matter – 2009, vol. 21, 506002.
9. N.V. Selezneva, N.V. Baranov, V.G. Pleshchev, N.V. Mushnikov, V.I. Maksimov, Magnetic state and properties of the  $Fe_{0.5}TiSe_2$  intercalation compound// Physics of the Solid State – 2011, vol. 53, №2, pp. 329-336.
10. Н.В. Баранов В.Г. Плещев, Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева А.С. Волегов, Влияние замещения халькогена на характер магнитного упорядочения интеркалированных соединений  $Fe_{0.5}TiS_{2-x}Se_x$  // Физика твердого тела – 2011, том 53, вып. 4, с. 654-659.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Inoue M., Negishi H. Interlayer spacing of 3d transition-metal intercalates of 1T-CdI<sub>2</sub>-type  $TiS_2$  // J. Phys. Chem. – 1986, № 90, p.235;
2. Титов А.Н., Щенников В.В., Красавин Л.С., Титова С.Г. Исследование динамики диссоциации поляронов в интеркалатном соединении  $Fe_xTiSe_2$ // Известия АН Серия Физическая – 2002, Т.66, № 6, с.869;
3. Calvarin G., Gavarrì J.R., Buhannic M.A., Colombet P. and Danot M. Crystal and magnetic structures of  $Fe_{0.25}TiSe_2$  and  $Fe_{0.48}TiSe_2$  // Revue Phys. Appl. – 1987, vol. 22, pp. 1131–1138;
4. Plovnick R.H., Perloff D.S., Vlasse M., Wold A. Electrical and structural properties of some ternary chalcogenides of titanium// J.Phys.Chem.Solids – 1968, vol. 29, p.1935;
5. Baranov N.V., Maksimov V.I., Mesot J., Pleschov V.G., Podlesnyak A., Pomjakushin V., Selezneva N.V. Possible reappearance of the charge density wave transition in  $M_xTiSe_2$  compounds intercalated with 3d metals // J. Phys. Condens. Matter – 2007, vol. 19, 016005.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16  
Гарнитура «Times». Усл. печ. л. 1,63  
Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано в типографии ИПЦ «Издательство УрГУ»  
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4